

В19

Высшее образование

В. П. Васильев

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КНИГА 1

Титриметрические
и гравиметрический
методы анализа



ДРОФА



В. П. Васильев

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КНИГА 1

Титриметрические и гравиметрический методы анализа

5-е издание, стереотипное

Рекомендовано
Министерством образования
Российской Федерации в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по химико-технологическим
специальностям



Д р о ф а

МОСКВА • 2005

УДК 543.06(075.8)

ББК 24.4я73

В19

Рецензент:

д-р хим. наук, проф. С. Н. Штыков
(Саратовский государственный университет)

Васильев, В. П.

В19 Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1 : Титриметрические и гравиметрические методы анализа : учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В. П. Васильев. — 5-е изд., стереотип. — М. : Дрофа, 2005. — 366, [2] с. : ил.

ISBN 5-7107-9657-3 (кн. 1)

ISBN 5-7107-9658-1

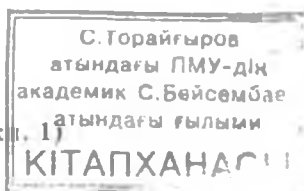
Рассмотрены современные теоретические представления о реакциях в растворе, их некоторые термодинамические характеристики и соответствующие методы анализа. Изложены теоретические основы титриметрических и гравиметрических методов анализа, указаны условия и области применения, их достоинства и недостатки, метрологические характеристики, основные соотношения химической термодинамики, а также применение компьютеров в химико-аналитических расчетах.

В конце каждой главы приведены контрольные вопросы.

Для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим специальностям. Может быть использован студентами энергетических, сельскохозяйственных, медицинских, металлургических, педагогических и других вузов.

УДК 543.06(075.8)

ББК 24.4я73



ISBN 5-7107-9657-3 (кн. 1)

ISBN 5-7107-9658-1

© ООО «Дрофа», 2002

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

Учебник составлен в соответствии с Государственным образовательным стандартом и программой по аналитической химии для студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений.

В первой книге рассмотрены так называемые классические методы аналитической химии — титриметрические и гравиметрический. Принципиальная схема аналитического определения знакомит студента с основными элементами и операциями аналитических методик, позволяет установить значимость отдельных стадий анализа и рассмотреть анализ в целом.

В связи с широким использованием термодинамики при рассмотрении химических реакций в учебник включена глава об основных соотношениях химической термодинамики, а также написана совместно с проф. Е. В. Козловским (Ивановский государственный университет) глава «Компьютерное моделирование в растворах по программе RRSU».

В учебнике содержится изложение главным образом теоретических основ аналитической химии с учетом современных тенденций ее развития, поэтому он может быть полезен студентам энергетических, сельскохозяйственных, медицинских, педагогических и других вузов, а также сотрудникам научно-иссле-

тельских, заводских, экологических лабораторий, связанных с проведением химических анализов.

При составлении учебника использован многолетний опыт работы и традиции кафедры аналитической химии Ивановского государственного химико-технологического университета, а также учтены замечания и пожелания коллег по работе и студентов. Все критические замечания будут приняты с благодарностью.

Автор

Значение и основные этапы развития аналитической химии

1.1. Предмет аналитической химии

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

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

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

образце. При анализе органических соединений наряду с определением отдельных элементов (углерода, водорода, азота и т. д.) нередко выполняется молекулярный и функциональный анализ (устанавливаются индивидуальные химические соединения, функциональные группировки и т. д.).

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

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

1.2. Значение аналитической химии

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

Так, например, поиск нового элемента в минерале аргриродите был предпринят в связи с «заниженным» результатом его анализа. Когда один из опытейших аналитиков своего времени проф. Фрайбергской Горной академии К. Винклер (1885) провел полный анализ аргриродита и нашел, что сумма масс его составных частей на 5—7% меньше 100%, он предпринял поиски этой неизвестной части минерала. Поиск оказался успешным, и уже в 1886 г. новый элемент был открыт и назван по предложению Винклера германием. (Существование его было предсказано Д. И. Менделеевым еще в 1871 г. как экасилиция.)

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

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

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

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

образце. При анализе органических соединений наряду с определением отдельных элементов (углерода, водорода, азота и т. д.) нередко выполняется молекулярный и функциональный анализ (устанавливаются индивидуальные химические соединения, функциональные группировки и т. д.).

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

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

1.2. Значение аналитической химии

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

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

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

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

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

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

Заметно возросла роль аналитической химии в связи с тем, что больше внимания стало уделяться состоянию и контролю за загрязнением окружающей среды, контролю за технологическими выбросами, сточными водами и т. д. В России и многих других странах организована специальная общегосударственная служба наблюдения и контроля за уровнем загрязнения объектов окружающей среды. Эта служба контролирует загрязнения воздуха, почв, речных и морских вод. Объектами наблюдения являются также атмосферные осадки. Критериями качества воздуха, почв и вод являются предельно допустимые концентрации (ПДК).

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

Существенное значение имеют достижения аналитической химии в развитии таких отраслей промышленности, как атомная энергетика, ракетостроение, электроника и др. Аналитическая химия не только обеспечила эти области эффективными методами анализа, но и послужила основой разработки многих новых технологических процессов.

1.3. Основные этапы развития аналитической химии

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

Развитие промышленности и различных производств к середине XVII в. потребовало новых методов анализа и исследования, поскольку пробирный анализ уже не мог удовлетворить потребностей химического и многих других производств. К этому времени к середине XVII в. относят обычно зарождение аналитической химии и формирование самой химии как науки. Определение состава руд, минералов и других веществ вызывало очень

большой интерес, и химический анализ становится в это время основным методом исследования в химической науке. Р. Бойль (1627—1691) разработал общие понятия о химическом анализе. Он заложил основы современного качественного анализа «мокрым» путем, т. е. проведением реакций в растворе, привел в систему известные в то время качественные реакции и предложил несколько новых (на аммиак, хлор и др.), применил лакмус для обнаружения кислот и щелочей и сделал другие важные открытия.

М. В. Ломоносов (1711—1765) впервые стал систематически применять весы при изучении химических реакций. В 1756 г. он экспериментально установил один из основных законов природы — закон сохранения массы вещества, составивший основу количественного анализа и имеющий огромное значение для всей науки. М. В. Ломоносов разработал многие приемы химического анализа и исследования, не потерявшие значения до наших дней (фильтрование под вакуумом, операции гравиметрического анализа и т. д.). К заслугам М. В. Ломоносова в области аналитической химии относится создание основ газового анализа, применение микроскопа для проведения качественного анализа по форме кристаллов, что в дальнейшем привело к развитию микрокристаллоскопического анализа, конструирование рефрактометра и других приборов. Результаты собственных исследований и опыт химика-исследователя, аналитика и технолога М. В. Ломоносов обобщил в книге «Первые основания металлургии или рудных дел» (1763), оказавшей огромное влияние на развитие аналитической химии и смежных областей, а также металлургии и рудного дела.

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

ный на зависимости интенсивности окраски раствора от концентрации вещества, Ж. Л. Гей-Люссак разработал титриметрический метод анализа. Эти методы вместе с гравиметрическим составили основу классической аналитической химии и сохранили свое значение до настоящего времени.

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

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

В это же время И. Я. Берцелиусом (1779—1848) и Ю. Либихом (1803—1873) были усовершенствованы и развиты методы анализа органических соединений на содержание основных элементов — С, Н, N и др. Заметно прогрессирует титриметрический анализ — появляются методы иодометрии, перманганатометрии и др. Важное открытие делают в 1859—1860 гг. Р. В. Бунзен (1811—1899) и Г. Р. Кирхгоф (1824—1887). Они предлагают спектральный анализ, который становится одним из основных методов аналитической химии, непрерывно развивающимся до настоящего времени.

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

В 1868 г. по инициативе Д. И. Менделеева и Н. А. Меншуткина при Петербургском университете было учреждено Русское

химическое общество, которое с 1869 г. стало издавать свой журнал. Создание научного химического общества и выпуск журнала благотворно сказались на развитии отечественной химии и аналитической химии в частности.

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

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

В 1903 г. М. С. Цвет (1872—1919) предложил хроматографический анализ — эффективный способ разделения близких по свойствам соединений, основанный на использовании адсорбционных и некоторых других свойств вещества. В полной мере достоинства этого метода были оценены лишь несколько десятилетий спустя после его открытия. За развитие распределительной хроматографии А. Мартину и Р. Сингу была присуждена Нобелевская премия в 1954 г.

Дальнейшее развитие теории аналитической химии связано с открытием Н. Н. Бекетовым (1827—1911) равновесного характера химических реакций и К. М. Гульдбергом (1836—1902) и П. Вааге (1833—1900) закона действующих масс. С появлением в 1887 г. теории электролитической диссоциации С. Аррениуса (1859—1927) химики-аналитики получили метод эффективного количественного управления химическими реакциями, а успехи химической термодинамики еще больше расширили эти возможности. Существенную роль в развитии научных основ аналитической химии сыграла монография В. Оствальда (1853—1932) - На

учные основы аналитической химии в элементарном изложении», вышедшая в 1894 г. Большое значение для развития окислительно-восстановительных методов аналитической химии имели работы Л. В. Писаржевского (1874—1938) и Н. А. Шилова (1872—1930) по электронной теории окислительно-восстановительных процессов.

С 20-х годов XX в. начинают интенсивно развиваться количественный эмиссионный спектральный анализ, абсорбционная спектроскопия. Конструируются приборы с фотоэлектрической регистрацией интенсивности света.

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

Развитие промышленности и науки потребовало от аналитической химии новых совершенных методов анализа. Возникла необходимость количественных определений примесей на уровне 10^{-6} — 10^{-7} и ниже. Оказалось, например, что содержание так называемых запрещенных примесей (Cd, Pb и др.) в материалах ракетной техники должно быть не выше $10^{-5}\%$, содержание гафния в цирконии, используемом в качестве конструкционного материала в атомной технике, должно быть меньше 0,01%, а в материалах полупроводниковой техники примеси должны составлять не более $10^{-11}\%$. Известно, что полупроводниковые свойства германия обнаружили только после того, как были получены образцы этого элемента высокой степени чистоты. Цирконий был вначале забракован в качестве конструкционного материала в атомной промышленности на том основании, что сам быстро становился радиоактивным, хотя по теоретическим расчетам этого не должно было быть. Позднее выяснилось, что радиоактивным становился не цирконий, а обычный спутник циркония — гафний, находящийся в виде примеси в циркониевых материалах.

Определение примесей порядка $10^{-6}\%$ и менее стало повседневной потребностью многих отраслей промышленности, поскольку от содержания примесей на этом уровне стало зависеть качество продукции. Эти сложные задачи были решены путем использования новых методов разделения, концентрирования и определения. Наибольшее практическое значение приобрели экстракционные, хроматографические, оптические и электрохимические методы. Интенсивно развиваются в последнее время атомно-абсорбционная спектроскопия, рентгено-флуоресцентные и

резонансные методы, кинетические методы анализа и некоторые другие. Современная аналитическая химия приобретает новые черты: она становится более экспрессной, точной, автоматизированной, способной проводить анализ без разрушения и на расстоянии.

1.4. Периодический закон Д. И. Менделеева и аналитическая химия

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

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

ре клетки с номерами 43, 61, 85 и 87. Эти элементы — технеций, прометий, астат и франций — были найдены после усовершенствования радиохимических методов. Успешное выделение микроколичеств этих элементов основывалось на предсказании их химико-аналитических свойств в соответствии с занимаемым местом в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

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

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

Существенный вклад внесла аналитическая химия в решение такой важной проблемы современной науки, как синтез и изучение свойств трансурановых элементов, расширивших старые рамки периодической системы на 12 элементов. Предсказание химических свойств трансурановых элементов оказалось более сложным, чем в случае элементов, входящих в периодическую систему в ее старых границах, так как не было ясности в распределении новых элементов по группам. Трудности усугублялись и тем, что до синтеза трансурановых элементов торий,

протактиний и уран относились соответственно к IV, V и VI группам периодической системы в качестве аналогов гафния, тантала и вольфрама. Неправильное вначале отнесение первого трансуранового элемента № 93 к аналогам рения привело к ошибочным результатам. Химические свойства нептуния (№ 93) и плутония (№ 94) показали их близость не с рением и осмием, а с ураном. Было установлено, что трансурановые элементы являются аналогами редкоземельных (РЗЭ), так как у них происходит заполнение $5f$ -электронного слоя, и, следовательно, строение седьмого и шестого периодов системы Д. И. Менделеева аналогично. Actиноиды с порядковыми номерами 90—103 занимают места под соответствующими лантаноидами с номерами 58—71. Аналогия актиноидов и лантаноидов очень ярко проявилась в ионообменных свойствах. Кривые вымывания трехвалентных актиноидов и лантаноидов были совершенно аналогичны. С помощью ионообменной методики и установленной закономерности были открыты все транскюриевые актиноиды. Рекордным считается установление на этой основе химической природы элемента 101 — менделевия, синтезированного вначале в количестве всего 17 атомов. Аналогия в свойствах актиноидов и лантаноидов проявляется также в процессах экстракции, соосаждения и некоторых других. Экстракционные методики, разработанные для выделения РЗЭ, оказались пригодными и для выделения актиноидов.

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

1.5. Методы аналитической химии

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

Методы аналитической химии могут быть классифицированы на основе различных принципов. Их можно подразделять в зависимости от массы вещества, взятой для анализа, от свойства вещества, которое положено в основу определения, от класса вещества, от целевой направленности анализа и т. д.

При классификации по массе выделяют следующие методы: *макрометод* (0,1 г вещества и больше), *полумикрометод* (0,1—0,01 г), *микрометод* (0,01— 10^{-3} г), *ультрамикрометод* (10^{-6} г) и *субмикрометод* (10^{-9} г). Методы, в которых используют 10^{-3} г и менее, применяют в анализе различных биологических проб, препаратов с высокой радиоактивностью, сильной токсичностью и т. д. Техника выполнения анализа в этих методах существенно усложняется: аналитические операции производят с помощью специальных манипуляторов и нередко под микроскопом.

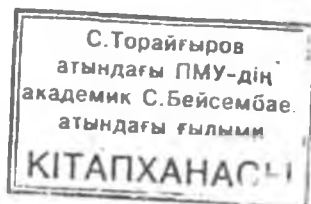
При классификации по свойству вещества метод анализа обычно сохраняет название измеряемого свойства. Если измеряется масса осадка, метод называется *гравиметрическим*, если определяется интенсивность окраски раствора, — *фотометрическим* или *спектрофотометрическим*, а если ЭДС, — *потенциометрическим* и т. д.

Методы определения часто делят на *химические* и *физико-химические*, иногда выделяя группу физических методов анализа. К химическим или, как их еще называют, классическим методам анализа относят гравиметрический и титриметрический. В физико-химических и физических методах анализа наблюдаются и измеряются такие свойства вещества, как интенсивность спект-

ральной линии в эмиссионной спектроскопии, величина диффузионного тока в полярографии и т. д.

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

542057



Общая схема аналитического определения

1.1. Обоснование и выбор методики

При выполнении рутинных анализов проб с примерно известным содержанием интересующих компонентов по отработанной методике вопрос о выборе метода анализа, естественно, не возникает. Однако при анализе оригинальных систем обоснование и выбор метода анализа становятся весьма важными. При выборе метода анализа учитывается примерное содержание определяемых компонентов и возможное наличие мешающих элементов, требуемая точность анализа и затраты времени на его проведение, возможности использования оборудования и приборов и ряд других обстоятельств, связанных с реальными условиями работы в лаборатории. Эти требования не всегда совместимы, и нередко приходится жертвовать точностью в пользу экспрессности анализа или стремиться к получению максимальной точности, невзирая на затраты времени. Естественно, выбирают метод, в максимальной степени удовлетворяющий требованиям точности, быстроты и экономичности выполнения анализа.

При всем многообразии аналитических методик многие основные операции остаются общими практически для любого метода, составляя основную схему аналитического определения. Такими общими операциями в ходе анализа являются следующие:

- 1) отбор и усреднение пробы, взятие навески;
- 2) разложение (вскрытие) пробы, растворение;
- 3) разделение (выделение определяемого компонента) и концентрирование;
- 4) количественное измерение;
- 5) расчет результатов анализа.

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

Однако ознакомление с общей схемой анализа в самом начале крайне важно, так как позволяет рассмотреть отдельные операции и реальную методику анализа в целом, включая пробоот-

бор, разделения и другие операции, далеко не всегда входящие в программу студенческого практикума.

1.2. Усреднение пробы и взятие навески

Одной из задач химического анализа на производстве является установление среднего состава поступающего сырья, например руды, вспомогательных материалов, топлива и т. д. Проба, поступающая в лабораторию на анализ, должна быть представительной, т. е. действительно отражать средний состав анализируемых материалов. Результаты анализа, в сущности, характеризуют лишь состав вещества, непосредственно взятого для анализа, т. е. тех нескольких граммов или долей грамма, которые составляют массу исходной навески. Представительность пробы позволяет распространить этот результат на всю партию.

Сравнительно несложно отобрать представительную пробу в случае газообразных или однородных жидких веществ, поскольку эти вещества обычно гомогенны. Значительно труднее выполнить эту операцию в случае твердых проб, особенно если анализируемый материал представляет собой крупные куски или куски разного размера. Для правильного отбора представительной пробы от больших партий анализируемого материала такого типа разработаны специальные методики, позволяющие до минимума свести возможные ошибки этой операции. Эти методики, как правило, включаются в соответствующие аналитические стандарты или специальные инструкции по отбору проб. Одним из распространенных приемов получения представительной пробы таких материалов является систематический равномерный отбор вещества из разных зон по всему объему анализируемого материала.

Поступившая в аналитическую лабораторию представительная проба имеет сравнительно большую массу. Ее измельчают на специальных мельницах или иным путем и отбирают среднюю пробу методом квартования или с помощью автоматических пробоотборников. При квартовании пробу раскладывают в виде квадрата и делят диагоналями на четыре треугольника. Две противоположные части отбрасывают, а две другие соединяют, еще раз измельчают и снова проводят квартование, т. е. делят на 4 части и две противоположные отбрасывают. Полученная таким образом средняя проба массой от нескольких десятков граммов до 1 кг в зависимости от вида материала измельчается, просеивается через соответствующее сито без остатка и помещается в банку с притертой пробкой. Перед взятием навески для анализа не-

которое количество пробы обычно дополнительно растирают в агатовой ступке. Среднюю пробу металлических образцов отбирают высверливанием или снятием стружки на станке. Существуют и другие способы.

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

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

1.3. Разложение (вскрытие) пробы, растворение

При проведении этой операции стремятся перевести в раствор все определяемые компоненты пробы и не допустить их потерь за счет уноса при нагревании или выполнении других операций, связанных с растворением.

Для растворения навески твердого вещества чаще всего применяется обработка пробы минеральными кислотами при нагревании на песчаной или водяной бане. Нередко используется

смесь кислот, например «царская водка» (смесь концентрированных хлороводородной и азотной кислот), или смесь кислот и окислителя (пероксида водорода, брома), или (реже) смесь кислоты и восстановителя. Подбор растворителя упрощается, если основные компоненты пробы известны из предварительных данных. Например, многие сульфидные руды сначала обрабатывают хлороводородной кислотой при нагревании, затем добавляют азотную и новую порцию хлороводородной кислоты. Разложение часто заканчивают обработкой пробы серной кислотой при нагревании. Так поступают при определении в рудах свинца, меди и других металлов. Если же предстоит определение серы, то пробу обрабатывают дымящей азотной кислотой, иногда с добавкой брома, чтобы окислить сульфид до сульфата и не допустить потери серы в виде сероводорода.

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

Реже используются при растворении восстановительные свойства кислот. Характерным в этом отношении является применение хлороводородной кислоты для растворения пиролюзита (MnO_2) и других окисленных руд. В этом случае навеску пиролюзита обрабатывают хлороводородной кислотой до прекращения выделения свободного хлора. Неорганический анализ нередко осложняется имеющимися в пробе органическими веществами главным образом природного происхождения. Органические вещества могут образовывать комплексы с определяемыми элементами, препятствующие осаждению или уменьшающие эффективность других аналитических приемов. Таким образом, проведение анализа обычно требует полного разрушения органической части пробы. Разрушение проводят «сухим» или «мокрым» методом. «Сухие» методы включают прокаливание пробы на пламени горелки, в муфельной печи, в трубчатой печи, в токе кислорода или сжигание в «бомбе». При сжигании по «мокрому» методу пробу длительное время обрабатывают концентрированной азотной кислотой или смесью азотной и серной кислот нередко с добавкой окислителя (хлората, перманганата и др.).

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

различными плавнями. В качестве обычных плавней используются соединения щелочных металлов — их карбонаты, бораты, пероксиды, гидроксиды и др. (щелочные плавни) или гидросульфаты, пиросульфаты и т. д. (кислотные плавни). При сплавлении обычно происходит разложение анализируемого вещества, часто сопровождающееся окислением компонентов пробы кислородом воздуха. Для усиления окисляющего действия плавня в него иногда вводят нитраты, хлораты или другие окислители.

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

1.4. Разделение и концентрирование

В анализируемой пробе, как правило, наряду с определяемым компонентом присутствуют посторонние или мешающие вещества, которые затрудняют непосредственное определение интересующего элемента.

Аналитическая задача еще больше усложняется, если в этом растворе требуется определить несколько компонентов. Для выделения анализируемого компонента из сложной смеси используются различные методы разделения. Метод разделения выбирают в зависимости от физико-химических свойств определяемого соединения и мешающих элементов. В практике используются химические, физико-химические и физические методы разделения. Химические методы разделения основаны главным образом на различной растворимости веществ и использовании реакций осаждения и растворения малорастворимых соединений. Эффективным приемом является маскирование мешающих компонентов путем связывания их в прочный комплекс с подходящим лигандом. Определяемый компонент при этом комплекса не образует или его устойчивость крайне невелика. Так, например, железо (III) часто маскируется фторидом.

Широко применяются в практике такие приемы разделения, как экстракция, ионный обмен, хроматография, электрохимические процессы и т. д.

Методы разделения используются и для концентрирования микросодержаний с последующим анализом полученных концентратов. Содержание определяемого компонента в концентратах возрастает на несколько порядков, и, таким образом, предел обнаружения существенно снижается.

1.5. Количественное измерение

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

$$P = f(c),$$

где P — интенсивность аналитического сигнала; c — концентрация.

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

1.6. Расчет результатов анализа

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

Кроме расчета собственно результата анализа, необходимо рассчитать и привести погрешность полученной величины, так как любой результат измерения имеет действительную ценность лишь при условии, что известна его погрешность.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какую пробу называют представительной и какие требования к ней предъявляют?
2. Что такое средняя проба, как получают среднюю пробу твердого и металлического образцов?
3. Что такое квартование? С какой целью его применяют?
4. Какие необходимы основные способы переведения анализируемой пробы в раствор? Всегда ли необходимо растворение пробы при проведении анализа?
5. При анализе каких систем нагревание раствора следует проводить с применением обратного холодильника?
6. Какими методами разрушают органическую часть пробы при проведении неорганического анализа?
7. В каких случаях проводят сплавление пробы? Какие плавни обычно используют в аналитической лаборатории?
8. Что такое интенсивность аналитического сигнала?
9. При анализе каких проб применяют кислоты, обладающие восстановительными свойствами?
10. Почему отбор пробы для анализа иногда более важен, чем выполнение самого анализа?

ГЛАВА 2

Метрологические характеристики методов анализа

2.1. Основные понятия метрологии химического анализа

Метрология (от греч. *metron* — мера и *logos* — слово, учение) — наука об измерениях и методах достижения их единства и требуемой точности. Один из основных разделов метрологии посвящен методам определения *погрешности* измерений и созданию *эталонов*. До недавнего времени широкое распространение имел

термин «ошибка измерения». По ГОСТу 16263-70 этот термин относится к категории *нерекомендуемых*. Теория погрешности измерений основана на использовании аппарата *теории вероятности и математической статистики*.

Метрологическими характеристиками методик анализа помимо погрешности являются *правильность, воспроизводимость, интервал определяемых содержаний, чувствительность*, а при определении микроконцентраций также *предел обнаружения или предел определения*.

Нельзя не отметить также, что в результате исследований на стыке прикладной математики и экспериментальной химии возникла новая отрасль науки, получившая название *хеометрика*. Наряду с рассмотрением погрешностей и других вопросов метрологии в хеометрике изучают такие разделы, как *планирование эксперимента и оптимизация, распознавание образов* и т. д.

Планированию химико-аналитического эксперимента посвящена одна из глав второй книги учебника.

2.2. Классификация погрешностей

Погрешностью измерения называют отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины.

Погрешности могут быть классифицированы по нескольким признакам. При классификации по способу выражения различают *абсолютные и относительные погрешности*, по характеру проявления — *систематические и случайные*, по способу обработки результатов параллельных определений — *средние арифметические и средние квадратические* и т. д.

Абсолютную погрешность анализа Δx_i определяют из соотношения:

$$\Delta x_i = x_i - \mu,$$

где x_i — результат анализа; μ — истинное содержание анализируемого компонента в пробе.

Отношение абсолютной погрешности измерения к истинному значению измеряемой величины называют *относительной погрешностью измерения*.

Обычно относительную погрешность выражают в процентах, хотя могут быть использованы и доли единицы:

$$\frac{\Delta x_i}{\mu} \cdot 100 = \frac{x_i - \mu}{\mu} \cdot 100\%.$$

Истинное содержание анализируемого компонента в пробе остается неизвестным вследствие погрешности анализа. В практических расчетах вместо истинного используют так называемое *действительное содержание*, равное среднему арифметическому нескольких параллельных определений.

Погрешность измерения зависит от многих факторов: от класса точности применяемых приборов, методики измерения, индивидуальных особенностей наблюдателя и т. д.

| Погрешность измерения, которая при повторных измерениях остается постоянной или закономерно изменяется, называют систематической погрешностью.

Знак данной систематической погрешности от опыта к опыту не меняется. Систематическая погрешность или только занижает, или только завышает результат.

| Погрешность, которая при повторных измерениях изменяется случайным образом, называют случайной погрешностью измерения.

Знак случайной величины в серии измерений не остается постоянным и от опыта к опыту меняется.

| Грубые погрешности, существенно превышающие ожидаемые при данных условиях, называют промахами.

Они обычно бывают следствием грубых оперативных погрешностей аналитика (потеря раствора с осадком при фильтровании, потеря осадка при прокаливании или взвешивании и т. д.).

2.2.1. Систематические погрешности

Источники и причины появления систематических погрешностей довольно многочисленны. По характеру проявления можно выделить несколько видов систематических погрешностей — постоянные, прогрессивные и др. Наиболее часто встречаются *постоянные систематические погрешности*, сохраняющие свое значение длительное время.

Прогрессивные систематические погрешности непрерывно возрастают или убывают. В зависимости от причин появления систематических погрешностей принято различать инструментальные погрешности, погрешности метода, субъективные погрешности и некоторые другие.

Инструментальные погрешности связаны с использованием в анализе различных приборов. Применяемые в аналитической практике приборы характеризуются определенным классом точ-

ности, и часто удается снизить инструментальную погрешность определения при использовании приборов с более высоким классом точности. Источником инструментальной погрешности может быть применение непроверенных разновесов, некалиброванной мерной посуды, смещение призмы спектрофотометра, темновой ток фотоэлементов и т. д. Инструментальные погрешности в принципе можно измерить и учесть. Часто эти погрешности можно существенно уменьшить введением поправок, которые находят при калибровке или сравнении полученных результатов с показаниями другого прибора, имеющего более высокий класс точности и заведомо меньшую инструментальную погрешность.

Процессы износа, старения и разрегулировки приборов внешне обычно не проявляются, и для поддержания работоспособности аппаратуры на необходимом уровне проводятся поверки, градуировки и т. д. Поверка измерительных и иных приборов осуществляется метрологической службой на законодательной основе.

Погрешности метода зависят от свойств анализируемой системы, таких, как растворимость осадка при осаждении или промывании, сосаждение, неустойчивость фотометрируемых растворов во времени, неполнота протекания реакции и т. д.

Систематическую погрешность вызывает также применение реактива, содержащего определяемый компонент или мешающую примесь. Тщательная предварительная очистка реактива уменьшает эту погрешность практически до нуля. Методические погрешности часто остаются необнаруженными. Существенное значение имеют также *оперативные* и *личные*, или *субъективные погрешности*, которые связаны с операциями, выполняемыми в ходе анализа, и зависят главным образом от квалификации аналитика и его способностей. Если аналитик не может, например, точно различать изменение окраски при титровании с цветными индикаторами, он всегда будет перетитровывать растворы. Обнаружение и устранение систематических погрешностей основывается на критической оценке всех операций в ходе анализа с точки зрения возможных помех.

Следует отметить также так называемые *погрешности предубеждения*. Они проявляются, например, в том, что при повторных определениях аналитик из двух равновероятных показаний прибора при отсчете на глаз выберет то значение, которое находится ближе к предыдущему результату.

Как правило, систематические погрешности должны быть обнаружены и учтены в первую очередь, поскольку оценка случайной погрешности имеет смысл в отсутствие систематической или если она превышает систематическую. Наиболее распростра-

ненными практическими приемами обнаружения систематической погрешности являются выполнение анализа независимым методом, проведение *холостого опыта*, использование системы «*введено-найдено*» и анализ *стандартных образцов*.

Если при проведении анализа двумя или несколькими независимыми методами будут получены одинаковые результаты, можно полагать, что систематическая погрешность отсутствует и результаты анализа правильны. Если же результаты анализа будут существенно разными и разница будет превышать разброс данных в каждом методе, то наличие систематической погрешности в каком-то или каких-то методах очевидно. Однако установить наличие или отсутствие систематической погрешности еще недостаточно: необходимо определить ее значение. Более информативно в этом отношении проведение холостого опыта, использование так называемой системы «*введено-найдено*» и особенно проведение данным методом анализа стандартных образцов.

Холостой, или контрольный, опыт проводится параллельно или вслед за анализом пробы по той же методике с использованием тех же реактивов и приборов, но без введения в систему анализируемого вещества. Значение аналитического сигнала, полученного в результате холостого опыта, часто характеризует систематическую погрешность, и для получения правильного результата его обычно вычитают из аналитического сигнала пробы.

Удобным и часто применяемым в практике методом обнаружения систематической погрешности является сопоставление результатов анализа стандартного образца по данной методике с паспортными данными стандартного образца. Такое сопоставление рекомендуется проводить по меньшей мере для двух стандартных образцов, отличающихся содержанием определяемого компонента.

Стандартными образцами называют различные материалы, содержание определяемых элементов в которых известно с высокой степенью точности. Их применяют в различных аналитических методах для построения градуировочных графиков, а также для контроля правильности анализа, для объективной метрологической характеристики различных методов и т. д.

К стандартным образцам предъявляется ряд требований. Наиболее важными из них являются следующие. Содержание эталонированных элементов не должно отличаться от истинного. Состав стандартного образца по некоторым компонентам удостоверяется официальным свидетельством (паспортом). При хранении в течение длительного времени состав стандартного образца не должен меняться. Он должен обладать высокой однородностью химического состава по всей массе, чтобы обеспечивать

тождественность отбора проб для анализа, поэтому обычно его изготавливают в виде монолитного образца, мелкой металлической стружки, порошка и т. д. Содержание эталонируемых элементов в стандартных образцах устанавливают с точностью, заведомо превышающей точность определения этих элементов в производственных образцах. Идеальные эталоны должны отличаться от проб лишь содержанием определяемого компонента. Это практически невыполнимо, поэтому обычно ограничиваются требованием, чтобы колебания в составе проб и эталонов не вызывали систематических погрешностей, превышающих случайные.

Содержание определяемых компонентов в стандартном образце (паспортные данные) устанавливают по результатам анализов, которые проводят аналитики высшей квалификации в нескольких высокоавторитетных лабораториях с использованием различных методов.

Надежные эталоны имеются для различных групп сплавов черных и цветных металлов. Значительно сложнее изготовление эталонов для анализа руд, минералов, горных пород и т. д. в связи с разнообразием состава этих материалов.

2.2.2. Случайные погрешности

Случайные погрешности не имеют определенного знака, и само название «случайные» указывает на отсутствие какой-либо закономерности в появлении погрешности этого типа. Существование случайных погрешностей проявляется, например, в том, что результаты параллельных анализов почти всегда несколько отличаются один от другого, даже если все источники систематических погрешностей учтены с помощью соответствующих поправок. Появление случайных погрешностей обычно рассматривают как случайное событие, и эти погрешности подвергают обработке на основе теории вероятности и математической статистики.

2.3. Правильность, воспроизводимость и точность анализа, среднее значение и стандартное отклонение

Правильностью измерений называют качество измерений, отражающее близость к нулю систематических погрешностей.

Сходимостью измерений называют качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в одинаковых условиях.

Более широкий смысл вкладывается в понятие «воспроизводимость».

Воспроизводимостью измерений называют качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в различных условиях (в разное время, разными методами и т. д.).

Точностью измерений называют качество измерений, отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины.

Высокая точность измерений соответствует малым погрешностям всех видов как систематическим, так и случайным. Количественно точность может быть выражена обратной величиной модуля относительной погрешности. Если, например, относительная погрешность измерения характеризуется значением 0,01%, то точность будет равна $1/10^{-4} = 10^4$.

Результат анализа, приближающийся к истинному содержанию компонента настолько, что может быть использован вместо него, следует называть действительным содержанием.

Из математической статистики известно, что наиболее вероятным и наилучшим значением измеряемой величины является *математическое ожидание*. Для серии из n дискретных измерений математическое ожидание $M(x)$ определяется формулой

$$M(x) = \sum_{i=1}^n P_i x_i, \quad (2.1)$$

где x_i — результат i -го измерения; P_i — его вероятность.

В случае равнозначных измерений

$$P_1 = P_2 = \dots = P_n = \frac{1}{n}$$

и соотношение (2.1) переходит в

$$M(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \bar{x}.$$

Таким образом, в случае равнозначных измерений математическое ожидание совпадает с понятием *среднего арифметического*.

Одним из важных свойств средней арифметической величины является то, что сумма квадратов отклонений значений x_i от их средней арифметической \bar{x} меньше суммы квадратов отклонений их от любой другой величины, т. е.

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 < \sum_{i=1}^n (x_i - a)^2,$$

где $a \neq \bar{x}$.

Положение о совпадении среднего арифметического с математическим ожиданием строго относится к гипотетической генеральной совокупности, т. е. совокупности всех наблюдений, мыслимых при данных условиях. Арифметическое среднее этих наблюдений называют *генеральным средним*. В аналитической химии число параллельных определений обычно невелико и совокупность полученных результатов называют *выборочной совокупностью* или *случайной выборкой*, а среднее значение результатов случайной выборки — *выборочным средним* в отличие от генерального.

Известно, однако, что при изменении числа измерений n в случайной выборке среднее арифметическое может измениться. Это ни в коей мере не уменьшает значения среднего арифметического как наиболее вероятного результата, поскольку в каждой выборке, т. е. при разных n , среднее арифметическое колеблется около своего математического ожидания. Вполне понятно, что чем больше объем выборки, тем ближе среднее арифметическое к математическому ожиданию.

Методами статистического анализа можно по результатам случайной выборки оценить параметры генеральной совокупности и таким образом найти наиболее вероятное значение содержания компонента в пробе.

Если x_1, x_2, \dots, x_n — результаты параллельных определений компонента в пробе одним и тем же методом, то среднее арифметическое будет равно:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (2.2)$$

Например, в четырех параллельных определениях олова в бронзе фотометрическим методом в виде тиомочевинного комплекса были получены следующие результаты ($\omega_{Sn}\%$): 4,80, 4,65; 4,84; 4,61. В соответствии с выражением (2.2) средним арифметическим будет значение

$$\bar{x} = \frac{4,80 + 4,65 + 4,84 + 4,61}{4} = 4,725.$$

Для упрощения и удобства расчетов начало отсчета обычно смещают на некоторое разумно выбранное значение и вычисления проводят по формуле

$$\bar{x} = A + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - A), \quad (2.3)$$

где A — произвольно выбранное значение, на которое смещается начало отсчета.

В данном случае принимаем $A = 4,60$ и рассчитываем \bar{x} :

$$\bar{x} = 4,60 + \frac{0,20 + 0,05 + 0,94 + 0,01}{4} = 4,725.$$

Среднее геометрическое ниже среднего арифметического.

В среднем значении, как видно, приведена одна «лишняя» значащая цифра по сравнению с исходными данными. Это сделано для того, чтобы не вносить погрешности за счет округления при проведении последующих расчетов с использованием среднего значения. Однако не следует приводить и слишком много «лишних» цифр (3—4 и более), так как это вызывает дополнительные затраты времени на вычисления, не улучшая реальной точности результата. Нередко студенты автоматически записывают полностью все число, которое «выдает» компьютер или микрокалькулятор в результате расчета, что является, конечно, неприемлемым, поскольку не характеризует достигнутую точность. Таким образом, во всех промежуточных вычислениях, включая расчет среднего арифметического, следует приводить на одну значащую цифру больше, чем число знаков в исходных данных.

Округляется только окончательный результат. Округление производится по специальным правилам и с учетом погрешности (с. 41).

Отдельные результаты анализа x_1, x_2, \dots, x_l рассеяны в некотором интервале значений от x_{\min} до x_{\max} , называемом *размахом варьирования* R . Разность между отдельным результатом и средним значением называют *случайным отклонением* или *единичным отклонением* или просто отклонением d :

$$d_i = x_i - \bar{x}.$$

Рассеяние случайной величины относительно среднего значения характеризуется дисперсией S^2 :

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^n d_i^2, \quad (2.4)$$

где $f = n - 1$ — число степеней свободы, определяемое как число независимых измерений за вычетом числа связей, наложенных на эту систему при обработке материала.

При вычислении дисперсии по уравнению (2.4) используют l независимых результатов и одну связь (2.2), наложенную при расчете среднего значения, поэтому число степеней свободы равно $l - 1$. Если бы, например, генеральное среднее μ было заранее известно, то число степеней свободы при определении дисперсии

было бы просто равно числу измерений, поскольку наложения связи (2.2) не было бы.

Если число наблюдений очень велико, величина S^2 стремится к некоторому постоянному значению σ^2 , которое можно назвать *статистическим пределом* S^2 . Строго говоря, этот предел и следует называть *дисперсией измерений*, а величина S^2 является *выборочной дисперсией измерений*.

Одно из важнейших свойств дисперсии, имеющее большое значение в теории погрешностей, передается уравнением

$$S^2(x + y) = S^2(x) + S^2(y), \quad (2.5)$$

т. е. дисперсия суммы случайных величин равна сумме их дисперсий. Это означает, например, что при расчете погрешности суммы случайных величин следует оперировать непосредственно с их дисперсиями.

Однако дисперсия в явном виде не может быть использована для количественной характеристики рассеяния результатов, поскольку ее размерность не совпадает с размерностью результата анализа. Для характеристики рассеяния используют стандартное отклонение:

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{f}}. \quad (2.6)$$

Эту величину называют также *средним квадратичным* (или *квадратическим*) *отклонением* или *средней квадратичной погрешностью* отдельного результата. Погрешность средней квадратичной погрешности может быть рассчитана по формуле

$$\Delta S = \frac{S}{\sqrt{2(n-1)}}. \quad (2.7)$$

Таким образом, при обработке результатов анализа обычно находят выборочное среднее \bar{x} , а не генеральное μ , выборочную дисперсию S^2 и выборочное стандартное отклонение S , а не σ^2 и σ , характеризующие генеральную совокупность. Тем не менее результаты случайной выборки позволяют оценить параметры генеральной совокупности.

Для оценки воспроизводимости вычисляють выборочную дисперсию среднего значения

$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)} \quad (2.8)$$

и стандартное отклонение или среднюю квадратичную погрешность среднего результата:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}. \quad (2.9)$$

Сумму квадратов в формуле (2.4) можно преобразовать:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 &= \sum_{i=1}^n (x_i^2 - 2x_i\bar{x} + \bar{x}^2) = (x_1^2 + 2x_1\bar{x} + \bar{x}^2) + \dots + (x_n^2 + 2x_n\bar{x} + \bar{x}^2) = \\ &= (x_1^2 + \dots + x_n^2) - 2\bar{x}(x_1 + \dots + x_n) + (\bar{x}^2 + \dots + \bar{x}^2) = \sum_{i=1}^n x_i^2 - 2\bar{x} \sum_{i=1}^n x_i + n\bar{x}^2. \end{aligned}$$

Подставляем сюда соотношение (2.2) и получаем:

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{2 \sum_{i=1}^n x_i}{n} \sum_{i=1}^n x_i + n \left(\frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \right)^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n}. \quad (2.10)$$

Или после упрощения:

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - n\bar{x}^2. \quad (2.11)$$

Соотношение (2.11) проще и на первый взгляд кажется более удобным для практических вычислений. Однако при расчетах по этому соотношению получается малая разность двух больших величин, что неблагоприятно отражается на точности результата, особенно если используются значения \bar{x} , полученные при округлении обычным порядком, а не с запасом в несколько значащих цифр. В формуле (2.10) округляемых значений нет, поэтому эффект малой разности двух больших величин сказывается в значительно меньшей степени. Таким образом, для практических вычислений оказывается целесообразным использовать соотношение (2.10). Тогда выражение для расчета дисперсии принимает вид

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n}}{n-1} \quad (2.12)$$

и стандартное отклонение может быть рассчитано по формуле

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n}}{n-1}}. \quad (2.13)$$

Рассчитаем среднее значение, дисперсию и стандартное отклонение среднего результата (при определении свинца Pb в сплаве (%): 14,50; 14,43; 14,54; 14,45; 14,44; 14,52; 14,58; 14,40; 14,49.

По формуле (2.3), принимая $A = 14,50$, получаем:

$$c = 14,50 + \frac{0,00 - 0,07 + 0,04 - 0,05 - 0,06 + 0,02 + 0,08 - 0,10 - 0,01}{9} =$$

$$= 14,50 - 0,0166 = 14,50 - 0,017 = 14,483.$$

В соответствии с формулой (2.4) дисперсия будет равна:

$$S^2 = \frac{(0,017)^2 + (-0,053)^2 + (0,057)^2 + (-0,033)^2 + (-0,043)^2 + (0,037)^2 +$$

$$+ (0,097)^2 + (-0,083)^2 + (0,007)^2}{9 - 1} = \frac{2,700 \cdot 10^{-2}}{8} = 3,375 \cdot 10^{-3}.$$

По уравнению (2.12) величина S^2 составляет:

$$S^2 = \frac{(14,50)^2 + (14,43)^2 + (14,54)^2 + (14,45)^2 + (14,44)^2 + (14,52)^2 + (14,58)^2 +$$

$$+ (14,40)^2 + (14,49)^2}{9 - 1} -$$

$$- \frac{(14,50 + 14,43 + 14,54 + 14,45 + 14,44 + 14,52 + 14,58 + 14,40 + 14,49)^2}{9 - 1} =$$

$$= \frac{1887,9295 - 1887,9025}{8} = 3,375 \cdot 10^{-3}.$$

Это полностью совпадает с результатом предыдущего расчета и не требуется находить разность $(x_i - \bar{x})$, прежде чем взять соответствующий квадрат.

При использовании соотношения (2.11) значение S^2 существенно зависит от округления среднего арифметического:

$$S^2 = \frac{1887,9295 - 9(14,483)^2}{8} = 0,0142 \quad (\text{при } \bar{x} = 14,483);$$

$$S^2 = 4,475 \cdot 10^{-3} \quad (\text{при } \bar{x} = 14,4833);$$

$$S^2 = 3,488 \cdot 10^{-3} \quad (\text{при } \bar{x} = 14,48333);$$

$$S^2 = 3,385 \cdot 10^{-3} \quad (\text{при } \bar{x} = 14,483333).$$

Приведенные результаты показывают, что истинное значение дисперсии в этом случае получается только при использовании среднего арифметического, имеющего не менее 6 цифр после запятой, поэтому расчеты с использованием соотношения (2.11) менее привлекательны, чем с использованием (2.10). Стандартное отклонение (квадратичную погрешность) рассчитываем по формуле (2.6)

$$S_x = \sqrt{3,375 \cdot 10^{-3}} = 0,05809$$

и по (2.9) находим стандартное отклонение среднего результата

$$S_{\bar{x}} = \frac{0,05809}{9} = 0,01936.$$

В некоторых типах микрокалькуляторов, например в «Электронике МК-51», предусмотрен режим статистических расчетов, позволяющий получать величины $\sum x_i^2$, \bar{x} , S и некоторые другие непосредственно после введения величин x_i .

2.4. Нормальное распределение

Анализ экспериментальных данных показывает, что большие по значению погрешности наблюдаются реже, чем малые. Отмечается также, что при увеличении числа наблюдений одинаковые погрешности разного знака встречаются одинаково часто. Эти и некоторые другие свойства случайных погрешностей описываются нормальным распределением или уравнением Гаусса:

$$y = \psi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (2.14)$$

где $\psi(x)$ — плотность вероятности; x — значение случайной величины; μ — генеральное среднее (математическое ожидание); σ^2 — дисперсия.

Равные по площади кривые нормального распределения приведены на рис. 2.1. Как видно, чем больше стандартное отклонение (дисперсия), тем более пологой становится кривая.

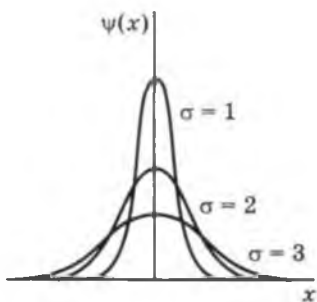


Рис. 2.1. Кривые нормального распределения при различной средней квадратичной погрешности

Величины μ и σ называют *параметрами распределения*. Уравнение (2.14) описывает плотность вероятности. Коэффициент $\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$ выбран так, чтобы вероятность попадания случайной величины x в интервал $-\infty < x < \infty$ была равна единице:

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = 1. \quad (2.15)$$

При любых значениях μ и σ площадь, ограниченная кривой (2.14) и осью абсцисс, равна единице. Очевид-

но, если через x_1 и x_2 провести ординаты, то случайная величина x попадает в интервал $x_1 < x < x_2$ с вероятностью

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{x_1}^{x_2} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx.$$

Расчеты показывают, что интеграл (2.15) в пределах от $\mu - \sigma$ до $\mu + \sigma$ составляет 68,3% общей площади, в пределах $\mu \pm 2\sigma$ уже 95% ее, а при $\mu \pm 3\sigma$ интеграл равен практически всей площади, ограниченной кривой распределения и осью абсцисс (99,7%). Интеграл (2.15), равный на рис. 2.2 заштрихованной площади, показывает вероятность P появления результата x_1 в указанной области значений $x \pm k\sigma$ (от $x - k\sigma$ до $x + k\sigma$). Эту величину вероятности называют *доверительной вероятностью* или статистической надежностью, интервал от $\mu - k\sigma$ до $\mu + k\sigma$ — доверительным интервалом, а границы интервала — доверительными границами. Таким образом, можно сказать, что доверительная вероятность получения результата в пределах от $\mu - \sigma$ до $\mu + \sigma$ составляет 68,3%, т. е. в этих пределах лежит 2/3 всех результатов. Внутри пределов $\pm 2\sigma$ будет находиться 95% всех значений, а диапазон в $\pm 3\sigma$ охватывает 99,7%, т. е. практически все значения. Вероятность получения результата анализа, который будет находиться вне пределов интегрирования, равна α :

$$\alpha = 1 - P.$$

Эту величину называют *уровнем значимости*.

Классическая теория погрешностей, основанная на нормальном распределении, нашла широкое применение в астрономии, геодезии и других областях, где выполняется большое число измере-

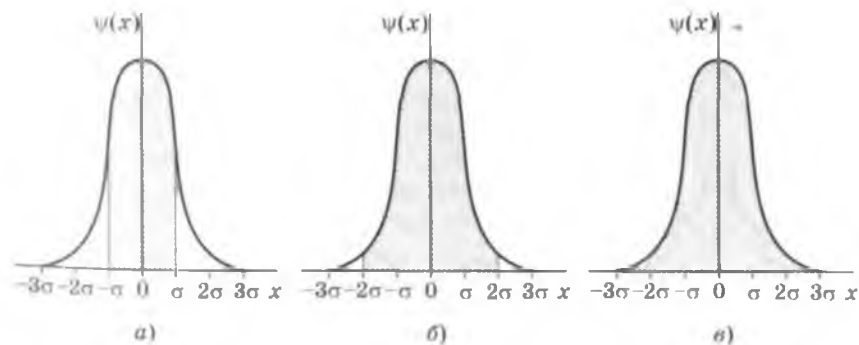


Рис. 2.2. Интегрирование уравнения Гаусса и пределах:

а — $\mu \pm \sigma$ (68,3%); б — $\mu \pm 2\sigma$ (95,0%); в — $\mu \pm 3\sigma$ (99,7%)

ний одной величины. Однако при обработке данных по анализу вещества она оказалась недостаточно эффективной, так как обычно приводила к заниженным, слишком оптимистичным значениям погрешности. Действительно, в соответствии с законом нормального распределения вероятность появления малых погрешностей значительно больше, чем вероятность появления больших, поэтому при небольшом числе наблюдений (параллельных проб) большие погрешности обычно не появляются, что и приводит к занижению погрешности, если небольшое число результатов обрабатывать в соответствии с нормальным распределением. Более корректная величина погрешности получается при использовании статистики малых выборок, развивающейся с начала XX в. (*t*-распределение, так называемое распределение Стьюдента и др.).

2.5. *t*-Распределение

Степень приближения выборочной дисперсии к генеральной зависит от числа степеней свободы f , определяемой как

$$f = n - 1,$$

где n — число измерений, равное числу параллельных проб.

Чем меньше число степеней свободы, тем менее надежной характеристикой генеральной дисперсии σ^2 является выборочная дисперсия S^2 . При нормальном распределении появление больших погрешностей менее вероятно, чем малых, поэтому при уменьшении числа параллельных проб вероятность появления больших погрешностей уменьшается. Неучет этого приводит к необъективному, заниженному значению погрешности. Эта ненадежность, связанная с числом определений (параллельных проб), учитывается

t-распределением Стьюдента, в котором предусматривается большая вероятность появления больших погрешностей, а вероятность малых меньше, чем в нормальном распределении.

Как и нормальное распределение, *t*-распределение симметрично и имеет максимум при том же значении абсциссы, при котором он был при нормальном распределении. Однако такие характеристики кривой *t*-распределения, как высота и ширина, зависят от числа степеней свободы, т. е. от числа измерений (рис. 2.3).

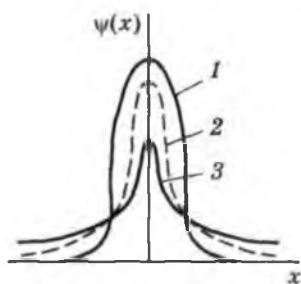


Рис. 2.3.

Кривая распределения:

$$1 - f = \infty; \quad 2 - f = 7; \\ 3 - f = 3$$

Как показывает рис. 2.3, чем меньше число степеней свободы, тем меньше крутизна кривой и тем медленнее она сближается с осью абсцисс при одном и том же стандартном отклонении. При $f \rightarrow \infty$ t распределение переходит в нормальное распределение. Практически эта разница становится малозаметной уже при $f > 20$.

Если в случае нормального распределения при большом числе измерений доверительный интервал $\mu \pm 2\sigma$ реализовался с 95%-й доверительной вероятностью, то при малом числе измерений заданная величина доверительной вероятности реализуется в доверительном интервале $\bar{x} \pm t_{P,f} S_x$, где $t_{P,f}$ — коэффициент Стьюдента, учитывающий разницу в нормальном и t -распределении и при данной P зависящий от числа степеней свободы. Индекс P у t указывает на фиксированную вероятность, f — число степеней свободы. Числовые значения коэффициента $t_{P,f}$ при различных P и f приведены в табл. 2.1. Как видно, при $P = 95\%$ и $f = 20$ коэффициент $t_{P,f} = 2,09$, т. е. близок к 2, характерному для нормального распределения.

Таблица 2.1. Коэффициенты Стьюдента ($t_{P,f}$)

f	P				
	0,75	0,90	0,95	0,98	0,99
1	2,41	6,31	12,71	31,82	63,66
2	1,60	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,42	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,34	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,30	2,01	2,57	3,37	4,03
6	1,27	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,25	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,24	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,23	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,22	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,21	1,80	2,20	2,72	3,11
12	1,21	1,78	2,18	2,68	3,05
13	1,20	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,20	1,76	2,14	2,62	2,98
15	1,20	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,19	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,19	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,19	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,19	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,18	1,73	2,09	2,53	2,85
30	1,17	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,17	1,68	2,02	2,42	2,70
60	1,16	1,67	2,00	2,39	2,66
120	1,16	1,66	1,98	2,36	2,62
∞	1,15	1,64	1,96	2,33	2,58

При малых значениях f разница между нормальным и t -распределением весьма существенна, например, для $f = 3$ и $P = 95\%$ коэффициент $t_{P, f} = 3,18$ вместо 2 для нормального распределения. Вероятную относительную погрешность среднего арифметического (относительное отклонение) рассчитывают по формуле

$$S_r = \frac{t_{P, f} S_t}{\bar{x}} = t_{P, f} \frac{S}{\bar{x} \sqrt{n}}$$

При заданной доверительной вероятности P доверительный интервал составляет

$$\bar{x} \pm t_{P, f} \frac{S}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm \sigma, \quad (2.16)$$

если

$$\sigma = t_{P, f} \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (2.17)$$

где σ — наиболее вероятная погрешность анализа при данной доверительной P и числе степеней свободы f .

Истинное содержание, или генеральное среднее, находится в пределах от $\bar{x} - t_{P, f} \frac{S}{\sqrt{n}}$ до $\bar{x} + t_{P, f} \frac{S}{\sqrt{n}}$, которые называют также доверительными границами. Поскольку вероятность получения результата, выходящего за эти пределы, остается с риском, отличным от нуля ($1 - P$), доверительный интервал необходимо характеризовать доверительной вероятностью, которую следует указывать так же, как и число степеней свободы. Доверительный интервал результата анализа обычно вычисляют для доверительной вероятности в 95%.

Как показывает уравнение (2.16), чем больше число определений n , тем меньше доверительный интервал при данной доверительной вероятности, т. е. тем выше точность анализа. Например, при доверительной вероятности 95% для двух параллельных определений доверительный интервал в соответствии с уравнением (2.16) составляет $\pm \frac{12,71}{\sqrt{2}} S = \pm 9S$, для трех это будет $\pm \frac{4,30}{\sqrt{3}} S = \pm 2,5S$, для четырех $\pm \frac{3,18}{\sqrt{4}} S = \pm 1,6S$ и для пяти $\pm \frac{2,78}{\sqrt{5}} S = \pm 1,24 S$. Как видно, наиболее эффективное влияние на доверительный интервал и уменьшение погрешности оказывает увеличение числа определений лишь до 4—5 параллельных;

дальнейшее увеличение числа параллельных проб оказывает уже значительно меньшее влияние. Поэтому больше четырех параллельных определений выполняют только в специальных случаях, например в некоторых арбитражных анализах.

Найдем доверительный интервал для результата четырех параллельных определений олова в бронзе при среднем содержании 4,725% и стандартном отклонении 0,112%. По табл. 2.1 находим для доверительной вероятности 0,95 и числа степеней свободы коэффициент Стьюдента $t_{0,95;3} = 3,18$. Тогда при $P = 0,95$ вероятная погрешность $\pm t_{0,95;3} \frac{S}{\sqrt{n}} = \pm 3,18 \frac{0,112}{2} = \pm 0,178$.

При расчетах окончательный результат обычно округляют. Округление следует проводить с соблюдением определенных правил, так как излишнее округление может ухудшить результаты анализа, а вычисления с неоправданно большим числом десятичных знаков без округления требуют больших, но напрасных затрат труда, поскольку не улучшают реальной точности результата.

При округлении обычно придерживаются следующих правил. Если за последней округляемой стоит цифра меньше 5, округляемую цифру оставляют без изменения (округление с уменьшением), а если больше 5, округляемую цифру увеличивают на единицу (округление с увеличением), например 4,7252 округляют до 4,725, но 4,7257 округляют до 4,726. Несколько сложнее правила округления, когда за последней округляемой цифрой стоит 5. Если за этой цифрой 5 нет более никаких цифр, то округляют до четной цифры, например, 4,7255 \rightarrow 4,726, но 4,7245 \rightarrow 4,724. Если за цифрой 5 имеется еще какая-либо отличная от нуля цифра, то округляют с увеличением, однако если 5 получено уже в результате округления, то округляют с уменьшением, т. е. 5 просто отбрасывают. Например, 4,72551 \rightarrow 4,726, но 4,72548 \rightarrow 4,7255 \rightarrow 4,725.

В нашем примере среднее арифметическое составляет 4,725, средняя квадратичная погрешность 0,112 с погрешностью 0,046. При $P = 0,95$ и трех степенях свободы это приводит к вероятной погрешности 0,178 с погрешностью 0,073.

При окончательном округлении результатов сначала округляют погрешность. Часто, но не всегда принимают во внимание, что, если первая цифра погрешности близка к единице, в значении погрешности приводят две значащие цифры, а если к 9, — то одну, хотя, конечно, такой подход не является обязательным и может измениться в зависимости от содержания компонента, ве-

личины погрешности и некоторых других обстоятельств, например условий заказчика и т. д.

В рассматриваемом случае погрешность округляют до $\pm 0,18$. Среднее значение округляют до 4,72, поскольку результат анализа следует приводить с таким числом знаков, чтобы одна или две последние цифры характеризовали тот же разряд или разряды, к которым относится погрешность. Таким образом, доверительный интервал среднего будет находиться в пределах $4,72 \pm 0,18$, т. е. от 4,54 до 4,90.

Указание пяти-шести значащих цифр в результатах анализа обычно свидетельствует о некритическом отношении к погрешности числа. Необходимо напомнить, что нули, предшествующие первой цифре, отличной от нуля, значащими не являются.

С помощью формулы (2.17) и табл. 2.1 можно также найти число параллельных проб, которое следует взять для анализа, чтобы погрешность определения не превышала какого-то заданного значения.

Пусть, например, погрешность определения олова в бронзе необходимо снизить до $\pm 0,10\%$ (абсолютных), вместо достигнутой $\pm 0,18\%$ при прежнем стандартном отклонении отдельного измерения $\pm 0,112\%$ и доверительной вероятности 0,95. Из уравнения (2.17) находим

$$t_{P,f} = \frac{\delta}{S} \sqrt{n} = \frac{0,10}{0,112} \sqrt{n} = 0,89 \sqrt{n}.$$

При $n = 7$ получаем $t_{P,f} = 0,89 \sqrt{7} = 2,30$. По данным табл. 2.1 при $f = 6$ это соответствует вероятности $P = 0,95$, поэтому семи параллельных измерений недостаточно. Если $n = 8$, то $t_{P,f} = 0,89 \sqrt{8} = 2,52$. Для $f = 7$ и $P = 0,95$ по табл. 2.1 находим коэффициент Стьюдента, равным 2,36. Следовательно, доверительная вероятность в этом случае будет несколько превышать 0,95. Таким образом, при 8 параллельных определениях требование к погрешности анализа будет удовлетворено.

Из формулы (2.17) также следует неожиданный и интересный вывод о значении экспрессности при оценке точности анализа. Если, например, выполнение двух параллельных определений одним методом занимает 2 ч при средней квадратичной погрешности S , а другой более быстрый метод дает погрешность вдвое большую, но позволяет сделать за 2 ч четыре параллельных, то при одних и тех же затратах времени погрешность в первом случае будет $\pm \frac{12,71S}{\sqrt{2}} = \pm 9S$, а во втором $\pm \frac{3,18 \cdot 2S}{\sqrt{4}} =$

$= \pm 3,2S$, т. е. почти в 3 раза меньшей. Таким образом, выигрыш в точности за счет числа параллельных определений с избытком перекрывает потери за счет увеличения погрешности единичного определения.

Таким образом, оценка измеряемой величины является наилучшей, если она несмещенная, состоятельная и эффективная. При несмещенной оценке ее математическое ожидание равно измеряемой величине, т. е. при нормальном распределении равно среднему арифметическому. Оценку называют состоятельной, если с увеличением числа параллельных измерений она приближается к истинному значению измеряемой величины. И, наконец, оценка эффективна, если ее среднее квадратическое отклонение меньше среднего квадратического отклонения любой другой оценки этой измеряемой величины.

2.6. Погрешность суммы и произведения

В химико-аналитических расчетах довольно часто приходится использовать разности измеренных величин, их суммы, произведения и т. д. Например, по разности двух взвешиваний определяют массу осадка в гравиметрическом анализе, по разности оптических плотностей находят светопоглощение компонента и т. д. Поэтому расчет погрешности разности или произведения имеет прямой практический интерес.

В теории вероятности доказывается, что дисперсии независимых случайных величин обладают свойством аддитивности, которого стандартные отклонения не имеют. Поэтому дисперсия суммы или разности нескольких величин $x_1, x_2 \dots$ будет равна:

$$S_{x_1 \pm x_2 \pm x_3}^2 = S_{x_1}^2 + S_{x_2}^2 + S_{x_3}^2.$$

В случае произведения или дроби суммируются дисперсии относительных погрешностей:

$$\frac{S_{x_1 x_2 x_3}}{x_1 x_2 x_3} = \left(\frac{S_{x_1}}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{S_{x_2}}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{S_{x_3}}{x_3}\right)^2.$$

Средняя квадратичная погрешность суммы или разности может быть рассчитана по уравнению

$$S_{x_1 \pm x_2 \pm x_3} = \sqrt{S_{x_1}^2 + S_{x_2}^2 + S_{x_3}^2}. \quad (2.18)$$

Погрешность произведения или дроби рассчитывается по дисперсиям относительной погрешности:

$$\frac{S_{x_1 x_2 x_3}}{x_1 x_2 x_3} = \sqrt{\left(\frac{S_{x_1}}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{S_{x_2}}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{S_{x_3}}{x_3}\right)^2}. \quad (2.19)$$

В случае стохастической (вероятностной) или другой связи между величинами необходим учет коэффициента корреляции, однако этот вопрос выходит за рамки нашей программы. Следует обратить внимание на то, что эффективное уменьшение погрешности суммы или произведения может быть достигнуто за счет уменьшения тех погрешностей, которые дают наибольший вклад в суммарную погрешность, т. е. имеют наибольшее значение. Практическое применение этих соотношений рассматривается далее при обсуждении различных методов анализа.

2.7. Обнаружение промахов

В ряду нескольких параллельных определений нередко обнаруживается результат анализа, резко отличающийся от других результатов и от среднего арифметического всей серии. Произвольное отбрасывание измерения, которое является «слишком» высоким или «слишком» низким, может существенно исказить результат анализа, так же как и включение ошибочных данных в расчет среднего арифметического. Выявление грубых ошибок (промахов) остается достаточно деликатной задачей. Для обнаружения промахов в ряду параллельных определений при небольшом числе опытов может быть использован критерий Q :

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R}, \quad (2.20)$$

где x_1 — подозрительно выделяющееся (сомнительное) значение; x_2 — соседнее с ним значение; R — размах варьирования, равный разности между максимальным и минимальным значениями x в рассматриваемом ряду.

Рассчитанная по уравнению (2.20) величина Q сравнивается с $Q_{\text{табл}}$ — табличным значением критерия при данных вероятности и числе степеней свободы. Его можно найти, например, в табл. 2.2. Если $Q > Q_{\text{табл}}$, подозреваемый результат является грубо ошибочным и его следует исключить при расчете среднего арифметического.

Таблица 2.2. Числовые значения $Q_{\text{табл}}$

f	P			f	P		
	0,90	0,95	0,99		0,90	0,95	0,99
2	0,89	0,94	0,99	6	0,43	0,51	0,64
3	0,68	0,77	0,89	7	0,40	0,48	0,58
4	0,56	0,64	0,76	8	0,37	0,46	0,53
5	0,48	0,56	0,70	9	0,34	0,44	0,48

Если бы, например, при определении содержания олова в бронзе пятый результат анализа показал, что в бронзе содержится 5,10% Sn, его можно было бы заподозрить как ошибочный и проверить по критерию Q в соответствии с уравнением (2.20)

$$Q = \frac{5,10 - 4,84}{0,49} = 0,53.$$

Это меньше, чем $Q_{\text{табл}} = 0,64$ (для $P = 0,95$ и $f = 4$), поэтому результат 5,10% Sn грубым промахом не является.

В сомнительных случаях, например, если величина Q , рассчитанная по уравнению (2.20), близка к $Q_{\text{табл}}$, применяют более точные критерии, требующие расчета стандартного отклонения. Подозрительный результат x_1 является грубым промахом, если

$$|x_1 - \bar{x}| > 3 \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2.21)$$

или

$$|x_1 - \bar{x}| > t_{P,f} \frac{S}{\sqrt{n}} \sqrt{2}. \quad (2.22)$$

Коэффициент 3 в уравнении (2.21) иногда заменяют на 4.

Рекомендуется также использовать способ, основанный на расчете отношения V_{max} :

$$V_{\text{max}} = \left| \frac{x_1 - \bar{x}}{S} \right|. \quad (2.23)$$

Если рассчитанное по уравнению (2.23) значение V_{max} будет превышать табличное значение этой величины (табл. 2.3), то результат x_1 следует рассматривать как промах и не учитывать его при расчете среднего и дальнейших вычислениях.

Таблица 2.3. Значения V_{\max} в ряду из n измерений
при уровне значимости α

n	α				n	α			
	0,1	0,05	0,025	0,01		0,1	0,05	0,025	0,01
3	1,41	1,41	1,41	1,41	12	2,23	2,39	2,52	2,66
4	1,65	1,69	1,71	1,72	13	2,26	2,43	2,56	2,71
5	1,79	1,87	1,92	1,96	14	2,30	2,46	2,60	2,73
6	1,89	2,00	2,07	2,13	15	2,33	2,49	2,64	2,80
7	1,97	2,09	2,18	2,27	16	2,35	2,52	2,67	2,84
8	2,04	2,17	2,27	2,37	17	2,38	2,55	2,70	2,87
9	2,10	2,24	2,35	2,46	18	2,40	2,58	2,73	2,90
10	2,15	2,29	2,41	2,54	19	2,43	2,60	2,75	2,93
11	2,19	2,34	2,47	2,61	20	2,45	2,62	2,78	2,96

Необходимо отметить, что никогда не следует отбрасывать сомнительный результат только «по интуиции», без использования какого-либо количественного критерия. Это имеет особое значение при малом числе измерений, когда отбрасывание вызывает существенное изменение средней величины.

2.8. Сравнение двух средних

В аналитической практике нередко возникает необходимость сравнения двух или большего числа средних значений. Так бывает, например, тогда, когда одну и ту же пробу анализируют разными методами. В таких случаях важно установить, является ли разница результатов статистически значимой. При рассмотрении этого вопроса сначала выясняют, насколько значима разница в дисперсиях сравниваемых значений. Проверку проводят с помощью F -критерия:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}, \quad (2.24)$$

где S_1^2 — большая по значению дисперсия; S_2^2 — меньшая, поэтому критерий F всегда больше единицы.

В табл. 2.4 приведены числовые значения F -критерия при разной вероятности появления и различном числе степеней свободы. Если рассчитанное по соотношению (2.24) значение F -критерия превышает табличное значение ($F_{\text{табл}}$) при заданных вероятности и числе степеней свободы, то между дисперсиями существует значимая разница.

Таблица 2.4. F-критерий при вероятности появления P

f_2	f_1									
	1	2	3	4	5	6	8	10	12	20
$P = 0,95$										
1	161	200	216	225	230	234	239	242	244	248
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,39	19,41	19,44
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,78	8,74	8,66
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,91	5,80
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,68	4,56
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	4,00	3,87
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,63	3,57	3,44
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,34	3,28	3,15
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,13	3,07	2,93
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,97	2,91	2,77
$P = 0,99$										
1	4052	4999	5403	5625	5764	5859	5981	6056	6106	6208
2	98,49	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,40	99,42	99,45
3	34,12	30,81	29,46	28,71	28,24	27,91	27,49	27,23	27,05	26,65
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,80	14,54	14,37	14,02
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,27	10,05	9,89	9,55
6	13,74	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,10	7,87	7,72	7,39
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,84	6,62	6,47	6,15
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,03	5,82	5,67	5,36
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,47	5,26	5,11	4,89
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,06	4,85	4,71	4,41
$P = 0,999$ от 40000 до 600000										
1										
2	998	999	999	999	999	999	999	999	999	999
3	167	148	141	137	135	133	131	129	128	126
4	74,1	61,3	56,2	53,4	51,7	50,5	49,0	47,9	47,4	45,4
5	47,0	36,6	33,2	31,1	29,8	28,8	27,6	26,9	26,4	24,8
6	35,5	27,0	23,7	21,9	20,8	20,0	19,0	18,3	18,0	16,6
7	29,2	21,7	18,8	17,2	16,2	15,5	14,6	13,9	13,7	12,4
8	25,4	18,5	15,8	14,4	13,5	12,9	12,0	11,5	11,2	10,0
9	22,9	16,4	13,9	12,6	11,7	11,1	10,4	9,8	9,6	8,5
10	21,0	14,9	12,6	11,3	10,5	9,9	9,2	8,7	8,5	7,2

Если, например, в одной серии анализов из четырех определенных было получено содержание олова в бронзе с дисперсией 0,0132, а в другой серии из шести параллельных дисперсия составила 0,0262, то

$$F = \frac{0,0262}{0,0132} = 1,99$$

По табл. 2.4 находим, что при $f_1 = 5$, $f_2 = 3$ и $P = 0,99$ значение F -критерия составляет $F_{0,99; 5; 3} = 28,24$, а при $P = 0,95$ $F_{0,99; 5; 3} = 9,01$. Следовательно, разница в отклонениях величин незначима даже при 5%-м уровне значимости, и, таким образом, обе величины следует отнести к одной и той же выборке.

Если бы F -критерий показал, что разница в дисперсиях значима, средние значения \bar{x}_1 и \bar{x}_2 сравнивать между собой было бы нельзя. При незначимой разнице дисперсий находим средневзвешенную дисперсию

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1)S_{x_1}^2 + (n_2 - 1)S_{x_2}^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (2.25)$$

и рассчитываем критерий t :

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{S^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (2.26)$$

Расчет критерия t упрощается, когда один из результатов получен путем теоретического расчета, например, по стехиометрическим коэффициентам в формуле вещества. В этом случае его погрешность пренебрежимо мала и в расчет не принимается. Формула (2.26) принимает вид:

$$t = \frac{x_1 - \mu_0}{\sqrt{S^2}} \sqrt{n} \quad (2.27)$$

Если рассчитанное по формуле (2.26) значение t для заданного уровня значимости и числа степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2$ будет превышать величину t из табл. 2.1, то различие между \bar{x}_1 и \bar{x}_2 является значимым.

Найдем, можно ли считать значимым различие в результатах определения олова по двум методикам. Анализ четырех параллельных проб по одной методике показал массовую долю (%) олова в бронзе $4,72 \pm 0,18$, а другой метод привел к результату $4,92 \pm 0,16$, полученному из шести параллельных. Расчет по уравнению (2.24) показал, что обе дисперсии не имеют значимой разницы между собой, поэтому находим среднюю дисперсию по уравнению (2.25):

$$\bar{S}^2 = \frac{3 \cdot 0,0132 + 5 \cdot 0,0262}{4 + 6 - 2} = 0,0213.$$

Далее по соотношению (2.26) рассчитываем коэффициент t :

$$t = \frac{4,92 - 4,72}{0,146} \sqrt{\frac{4 \cdot 6}{4 + 6}} = 2,10.$$

Сравнение с табл. 2.1 показывает, что $t_{0,95; 8} = 2,31$, т. е. $t_{\text{табл}} > t$, следовательно, значимого различия между двумя результатами не существует.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие причины вызывают систематические и случайные ошибки анализа, грубые ошибки?
2. Как вычислить наиболее вероятную величину x , если при n измерениях получены значения: $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$?
3. Чем характеризуется случайная ошибка анализа?
4. Какие величины используют для оценки точности результата анализа?
5. Как вычислить стандартное отклонение среднего результата?
6. Что характеризует коэффициент Стьюдента $t_{p, f}$? От каких факторов зависит t коэффициент?
7. Чему равна статистическая надежность α для серийных анализов?
8. Что такое точность измерений?
9. Чему равен доверительный интервал и что он характеризует?
10. Как используют доверительный интервал для обнаружения систематической ошибки метода?
11. Как используют t критерий для проверки значимости различия двух средних значений x и μ ?
12. Как с помощью критерия t устанавливают число параллельных измерений, необходимое для получения среднего результата с заданной погрешностью?
13. Какие методы обнаружения грубых ошибок (промахов) используют в математической статистике?
14. Что такое Q критерий и от каких факторов он зависит?

ГЛАВА 3

Общая характеристика реакций в растворе

3.1. Основные понятия

подавляющее большинство химических реакций, которые применяют в гравиметрических, титриметрических и ряде физико-химических методов анализа, протекает в растворе. Это реак-

ции кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования, осаждения малорастворимых соединений и т. д. Закономерности, управляющие протеканием этих реакций, являются наиболее важной составной частью теоретических основ химических (гравиметрических и титриметрических) и некоторых физико-химических методов анализа. Поэтому изложение теоретических основ аналитической химии в значительной степени связано с рассмотрением процессов в растворе.

Раствор нередко определяют как гомогенную систему переменного состава, образованную по крайней мере двумя компонентами, один из которых обычно принимают за растворитель. Как правило, растворителем называют количественно наибольшую составную часть раствора.

Различают газообразные, жидкие и твердые растворы. Для образования жидкого раствора в качестве растворителя применяют воду или различные органические жидкости (спирты, эфиры, углеводороды и др.), а также аммиак, серную кислоту и др.

Важной характеристикой раствора является его состав или концентрация компонентов.

Концентрацию растворенного вещества в аналитической химии чаще всего выражают в моль/л, т. е. количеством вещества (в молях), содержащимся в 1 л раствора, и обозначают как $c(X)$. Это *молярная концентрация*. Понятие «молярная концентрация» распространяется на концентрацию любых частиц. Можно говорить не только о концентрации молекул, но и о молярной концентрации ионов, радикалов и т. д., например $c(H^+) = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

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

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

Концентрация растворенного вещества может быть выражена также числом граммов вещества в 1 л раствора (г/л) или в 100 мл раствора (массовая доля). Кроме того, в титриметрических методах анализа используют некоторые специфические единицы концентрации, такие, как титр раствора и др., — речь о них пойдет в соответствующих разделах.

Не допускается использование таких единиц массы, как грамм-ион, грамм-эквивалент и т. д. и соответствующих им единиц концентрации, например г-ион/л, г-экв/л и т. д.

Общую, аналитическую, или валовую, концентрацию вещества X в растворе обозначают как $c^{\circ}(X)$, которая представляет собой молярную концентрацию растворенного вещества независимо от того, какие превращения оно претерпело при растворении (диссоциация, гидролиз и т. д.). Например, в водном растворе щавелевой кислоты содержатся продукты ее ступенчатой диссоциации:

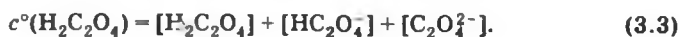


Хотя часть молекул щавелевой кислоты продиссоциировала, это не отразилось на общей или аналитической концентрации кислоты — она осталась равной $c^{\circ}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ моль/л.

Когда процессы взаимодействия растворенного вещества и растворителя, а также растворенных частиц между собой придут в состояние равновесия и концентрации с течением времени изменяться не будут, в растворе устанавливаются равновесные концентрации. Неизменность равновесных концентраций во времени при постоянных температуре и давлении является очень важным и во многих случаях достаточным критерием наступления равновесия.

Равновесная концентрация соединения зависит от общей или исходной концентрации вещества и его расхода на протекание химической реакции или реакций до установления равновесия. Обозначают равновесную концентрацию как c , нередко в качестве символа равновесной концентрации используют квадратные скобки [], в которые заключается формула соединения. Если, например, c°_B — исходная концентрация вещества B, то его равновесная концентрация будет c_B или [B] моль/л.

В растворе устанавливается равновесие между всеми формами существования вещества. Равновесные и общая концентрации частиц в растворе связаны уравнением материального баланса. Например, в растворе щавелевой кислоты в соответствии со схемой (3.1), (3.2) уравнение материального баланса имеет вид:



Соблюдается также условие или закон электронейтральности, в соответствии с которым суммарная концентрация положи-

тельных зарядов должна быть равна суммарной концентрации отрицательных. Таким образом, их алгебраическая сумма будет равна нулю, что и характеризует электронейтральность раствора:

$$\sum c_i z_i = 0,$$

где c_i — концентрация i -го иона; z_i — его заряд.

Суммирование должно проводиться с учетом величины и знака заряда ионов. Для водного раствора щавелевой кислоты условие электронейтральности имеет вид

$$[H^+] = [HC_2O_4^-] + 2 [C_2O_4^{2-}] + [OH^-]. \quad (3.4)$$

Концентрация ионов водорода складывается из концентрации H^+ , полученной в результате диссоциации щавелевой кислоты и диссоциации воды, а OH^- — за счет диссоциации воды. Если заряд иона отличается от единицы, его концентрация в уравнении электронейтральности должна быть умножена на величину заряда, поскольку один ион с зарядом z эквивалентен z ионам с единичным зарядом. В данном случае в уравнении электронейтральности (3.4) концентрация оксалат-иона удвоена.

В самом общем виде уравнение химической реакции можно представить схемой



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

Важнейшей термодинамической характеристикой реакции (3.5) является ее константа равновесия:

$$K^\circ = \frac{a_{B_3}^{v_3} a_{B_4}^{v_4}}{a_{B_1}^{v_1} a_{B_2}^{v_2}}, \quad (3.6)$$

где a — активность участника реакции (B_1, B_2 и т. д.).

При постоянных температуре и давлении термодинамическая константа равновесия, определяемая уравнением (3.6), сохраняет постоянство и не зависит от активности участников реакции.

Очевидно, что чем больше числовое значение константы равновесия, тем больше сдвинуто равновесие реакции в правую сторону.

Активность связана с концентрацией вещества (c) соотношением

$$a = \gamma c, \quad (3.7)$$

где γ — коэффициент активности.

С учетом соотношения (3.7) уравнение (3.6) принимает вид

$$K^{\circ} = \frac{c_{B_2}^{\circ} c_{B_1}^{\circ} \gamma_{B_2}^{\circ} \gamma_{B_1}^{\circ}}{c_{B_1}^{\circ} c_{B_2}^{\circ} \gamma_{B_1}^{\circ} \gamma_{B_2}^{\circ}} = \frac{\gamma_{B_1}^{\circ} \gamma_{B_2}^{\circ}}{\gamma_{B_1}^{\circ} \gamma_{B_2}^{\circ}} = K\Pi_{\gamma}, \quad (3.8)$$

где через Π_{γ} обозначено произведение коэффициентов активности.

Величину

$$K = \frac{c_{B_2}^{\circ} c_{B_1}^{\circ}}{c_{B_1}^{\circ} c_{B_2}^{\circ}} \quad (3.9)$$

называют *концентрационной* или *стехиометрической константой равновесия*, отмечая тем самым, что в выражение константы равновесия входят не активности, а равновесные концентрации веществ.

Если произведение коэффициентов активности Π_{γ} в выражении (3.8) будет оставаться постоянным, то, очевидно, и концентрационная константа равновесия K останется постоянной и не зависящей от концентрации участников реакции, хотя ее числовое значение может и не совпадать с величиной K° .

В идеальных растворах коэффициенты активности любых частиц равны единице при всех концентрациях, и для расчета констант равновесия реакций, протекающих в таких растворах, необходимо и достаточно знать равновесные концентрации участников реакции. Вполне понятно, что расчеты различных процессов в таких растворах связаны также только с концентрациями компонентов.

Коэффициент активности γ характеризует неидеальность реального раствора. С уменьшением концентрации растворенного вещества его коэффициент активности приближается к единице. В предельно (бесконечно) разбавленном растворе

$$\begin{aligned} \gamma &= 1; & a &= c \\ c &\rightarrow 0, & \gamma &\rightarrow 1 \end{aligned} \quad (3.10)$$

Коэффициент активности растворенного вещества может быть определен различными экспериментальными методами — по растворимости малорастворимых соединений, потенциметрически и др.

Теоретические расчеты коэффициентов активности основаны на представлениях, которые раскрывают природу сил, действующих в реальных растворах.

Значительную часть реакций в растворе составляют реакции с участием ионов, поэтому необходимо хотя бы кратко остано-

вительсь на теоретической оценке коэффициентов активности этих частиц. Основу такого рода оценки составляет теория Дебая—Хюккеля. По этой теории ион в растворе рассматривается как заряженная частица, окруженная ионной атмосферой преимущественно из противоположно заряженных ионов, а взаимодействие иона с ионной атмосферой имеет электростатический (кулоновский) характер. Коэффициенты активности зависят от заряда иона и параметров ионной атмосферы, ее размеров и плотности. Параметры ионной атмосферы определяются ионной силой раствора I , вычисляемой как полусумма произведений концентрации всех ионов в растворе на квадрат их заряда:

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2. \quad (3.11)$$

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

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

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 I^{1/2}, \quad (3.12)$$

где A — величина, вычисляемая теоретически.

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

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right). \quad (3.13)$$

Одним из недостатков уравнения (3.13) является то, что в соответствии с этим уравнением коэффициент активности неэлектролита оказывается равным единице при всех значениях ионной силы (если $z_i = 0$, то $\lg \gamma_i = 0$ и $\gamma_i = 1$), а это противоречит известным эффектам всаливания-высаливания, т. е. изменению растворимости электронейтральных веществ под действием электролитов. Однако для большинства химико-аналитических расчетов это не имеет существенного значения, и коэффициенты активности неэлектролитов обычно принимаются равными единице. Для разбавленных растворов это соблюдается достаточно строго.

Уравнения (3.12) и (3.13) не поддаются непосредственно экспериментальной проверке, поскольку невозможно получить реальный раствор, содержащий ионы только одного знака (кати-

оны или анионы). Однако экспериментально может быть определен средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} , связанный с коэффициентами активности катиона γ_{+} и аниона γ_{-} :

$$\gamma^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu_{+}} \cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}}, \quad (3.14)$$

где ν_{+} и ν_{-} — стехиометрические коэффициенты в химической формуле электролита, а $\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$.

При сочетании (3.12) и (3.14) получается теоретическое уравнение для расчета среднего ионного коэффициента активности в разбавленных растворах:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_{+} z_{-}| I^{1/2}, \quad (3.15)$$

где z_{+} и z_{-} — заряды катиона и аниона соответственно; вертикальная черта указывает на абсолютные значения z , т. е. без учета знака их заряда.

При выводе уравнения (3.15) было учтено, что $\nu_{+} z_{+} = \nu_{-} z_{-}$. Совпадение рассчитанных по уравнению (3.15) и экспериментально найденных коэффициентов активности в разбавленных растворах подтверждает справедливость теории. Аналогично путем сочетания соотношений (3.13) и (3.14) можно получить уравнение для расчета коэффициентов активности в области более высоких концентраций.

3.2. Влияние ионной силы раствора на константу равновесия

Соотношения (3.12) и (3.13) имеют большое самостоятельное значение, поскольку уравнения химических реакций в растворе обычно записываются в ионной форме и в выражение константы соответствующего равновесия часто входят активности или концентрации отдельных ионов, а не электролита как целого. В этом случае с помощью уравнений (3.12) и (3.13) можно установить зависимость концентрационной константы равновесия от ионной силы раствора или рассчитать концентрационную константу равновесия при заданной ионной силе, если известна термодинамическая. Такого рода пересчеты часто бывают необходимы, так как в справочниках обычно приводятся термодинамические константы равновесия, а практические расчеты часто требуется провести с использованием концентраций, а не активностей. Ко-

эффиценты активности зависят от ионной силы раствора, поэтому при постоянной ионной силе концентрационная константа равновесия будет также оставаться постоянной. Это имеет важное практическое значение, позволяя проводить расчеты равновесий в растворах электролитов по концентрациям, а не по активностям реагирующих частиц.

Уравнение, связывающее концентрационную и термодинамическую константы равновесия и учитывающее ионную силу, можно получить логарифмированием уравнения (3.7) и сочетанием полученного выражения с соотношением (3.13):

$$\lg K^\circ = \lg K + \nu_3 \lg \gamma_3 + \nu_4 \lg \gamma_4 - \nu_1 \lg \gamma_1 - \nu_2 \lg \gamma_2. \quad (3.16)$$

Подставляем в выражение (3.16) уравнение (3.13) и после небольшого упрощения получаем:

$$\lg K^\circ = \lg K - A(\nu_3 z_3^2 + \nu_4 z_4^2 - \nu_1 z_1^2 - \nu_2 z_2^2) \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right) \quad (3.17)$$

(у z и ν вместо индекса B_n для простоты поставлен индекс n).

Обозначим выражение в первой скобке как $\Delta \nu z^2$:

$$\Delta \nu z^2 = (\nu_3 z_3^2 + \nu_4 z_4^2 - \nu_1 z_1^2 - \nu_2 z_2^2) \quad (3.18)$$

и подставим его в уравнение (3.17)

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

или

$$\lg K = \lg K^\circ + A \Delta \nu z^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right). \quad (3.19)$$

Уравнение (3.19) показывает, что характер влияния ионной силы на концентрационную константу равновесия определяется величиной и знаком множителя $\Delta \nu z^2$, который можно назвать зарядной характеристикой реакции.

Из уравнения (3.19) видно, что чем больше зарядная характеристика реакции, тем большее влияние оказывает ионная сила на константу равновесия. Расчеты показывают, например, что при $\Delta \nu z^2 = 2$, ионной силе 0,1 и температуре 25 °C величина $\lg K$ увеличивается по сравнению с $\lg K^\circ$ на 0,22 лог. ед. (логарифмические единицы), при $\Delta \nu z^2 = 4$ — на 0,44 лог. ед., а при $\Delta \nu z^2 = 6$ — на 0,66 лог. ед. При $\Delta \nu z^2 < 0$ логарифм констант равновесия соответственно уменьшается, а при $\Delta \nu z^2 = 0$, очевидно, становится независимым от ионной силы.

Рассмотрим несколько примеров.

1. Диссоциация слабой кислоты



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

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

2. Диссоциация слабого основания



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

Константа равновесия этого процесса с ростом ионной силы будет уменьшаться.

3. Протонирование слабого основания



$$\Delta \nu z^2 = z_{\text{NH}_4^+}^2 - z_{\text{H}^+}^2 - z_{\text{NH}_3}^2 = 1 - 1 + 0 = 0.$$

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

При исследовании реакции в растворе обычно вводят электролит для создания или поддержания постоянного значения ионной силы. Часто в качестве таких электролитов используется перхлорат натрия или нитраты щелочных металлов. Их называют фоновыми или поддерживающими или иногда индифферентными электролитами, имея в виду малую склонность перхлорат- или нитрат-ионов к комплексообразованию в растворе.

Расчет равновесий в растворе можно сделать или с использованием константы равновесия K° , выраженной в единицах активности, и получить результат в этих единицах или использовать концентрационную константу равновесия K и получить значения равновесных концентраций. В первом случае при расче-

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

те активностей все же будет необходимо привлечение концентраций взаимодействующих частиц, так как материальный баланс системы составляется не по активностям, а по концентрациям. С этой точки зрения, использование концентрационных констант равновесия более предпочтительно. Нельзя не учитывать также, что целью анализа является определение концентрации, а не активности вещества.

Таким образом, расчет равновесия начинается с установления концентрационной константы равновесия, поскольку в справочниках обычно приводятся константы, выраженные через активности. Поправки на коэффициенты активности нередко существенного значения не имеют, и в расчетах используются непосредственно данные справочников, тем более что оценить величину ионной силы анализируемого раствора удается далеко не всегда. Однако при расчете равновесий в растворах с заданной ионной силой, особенно с участием высокозаряженных ионов, концентрационную константу равновесия находят с помощью уравнения (3.19).

По числовым значениям констант равновесия рассчитывают степень или полноту протекания реакции, определяют наиболее благоприятные концентрационные условия проведения желаемых реакций, подавления нежелательных и решают ряд других важных вопросов. При всем разнообразии типов реакций и решаемых вопросов целью расчетов чаще всего является определение равновесной концентрации веществ после растворения или смешения взаимодействующих компонентов или определение исходной концентрации веществ, необходимой для достижения заданных равновесных концентраций.

С ростом температуры константа диссоциации часто может увеличиваться или уменьшаться только до какой-то температуры, а затем начинает изменяться в обратном направлении. Так, например, диссоциация муравьиной кислоты максимальна при 24,4 °С, уксусной — при 22,5 °С, диссоциация воды с повышением температуры возрастает только до 238,8 °С, после чего начинает уменьшаться.

3.3. Скорость химических реакций в растворе

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

Например, скорость реакции



можно выразить как прирост концентрации АВ в единицу времени или

$$v = \frac{dc_{AB}}{dt}. \quad (3.21)$$

Раздел химической науки, занимающийся изучением скоростей химических реакций, называют химической кинетикой или кинетикой химических реакций или иногда просто кинетикой. Кинетическое уравнение связывает скорость химической реакции с концентрацией реагирующих веществ. Для реакции (3.20) кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{d[AB]}{dt} = k[A][B]. \quad (3.22)$$

Множитель k в этом уравнении называется *константой скорости реакции*. Эта величина характеризует скорость реакции при концентрации реагентов, равной единице.

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

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

С повышением температуры скорость реакции увеличивается. По эмпирическому правилу Аррениуса при нагревании на каждые 10° скорость реакции увеличивается в 2—3 раза. Зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$K = A e^{-E/(RT)}, \quad (3.23)$$

где e — основание натуральных логарифмов; E — энергия активации; A называют *предэкспонентой* или *частотным фактором*. Он связан с числом соударений реагирующих частиц между собой.

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

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие особенности химической реакции отражают термодинамические характеристики и какие — кинетические?
2. Действием каких факторов можно изменить состояние равновесия в растворе?
3. Какую концентрацию вещества в растворе называют равновесной?
4. Что является основной единицей количества вещества в СИ?
5. От чего зависит коэффициент активности иона в растворе?
6. Что такое фоновый электролит? Для чего он служит?
7. Какие основные величины входят в уравнение предельного закона Дебая?
8. Каковы концентрационные пределы применимости уравнения Дэвис?
9. Что такое солевой эффект и от чего он зависит?
10. От каких факторов зависит концентрационная константа равновесия и от каких — термодинамическая?
11. Что называют скоростью химической реакции? Чем она характеризуется и от чего зависит?

Г Л А В А 4

Основные соотношения химической термодинамики

4.1. Термодинамические системы и функции состояния

С точки зрения термодинамики, Вселенная, как отмечается в различных руководствах, состоит из двух частей — термодинамической системы (или просто системы) и окружающей среды.

Система — это конкретный объект термодинамического исследования, совокупность взаимодействующих между собою тел. Обычно она ограничена естественными физическими границами,

хотя иногда ее ограничивают произвольными воображаемыми поверхностями.

Открытые системы обмениваются с окружающей средой веществом и энергией. Это, например, открытый стакан или колба, в которой протекает химическая реакция.

Закрытые системы обмениваются с окружающей средой энергией, но не обмениваются веществом. Например, закрытая пробкой мерная или иная колба — типичный образец закрытой системы.

Изолированная система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией. Это идеализированная система, поскольку абсолютной тепловой изоляции не существует. Грубым практическим примером такой системы можно считать вещество в закрытом сосуде Дьюара. Несмотря на гипотетичность понятия «изолированная система», она играет очень важную роль в построении термодинамики.

Существенное значение в термодинамике имеют понятия «теплота» и «работа». Это не виды энергии, а формы передачи энергии, а также количество переданной энергии в данной форме. Работа и теплота с точки зрения термодинамики представляют собой две единственно возможные формы передачи энергии от одного тела к другому, а также передачи энергии при взаимодействии системы и окружающей среды. Таким образом, теплота и работа могут быть отнесены только к процессу, а не к состоянию.

Состояние термодинамической системы характеризуется *термодинамическими параметрами*. Непосредственно определяемые параметры считаются основными — это температура, давление, концентрация. Функциями основных являются такие параметры, как внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и некоторые другие. Термодинамические параметры характеризуют лишь данное состояние системы и поэтому называются *функциями состояния*. Это означает, что при переходе системы из одного состояния в другое их изменение не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.

Одной из важнейших функций состояния является энергия Гиббса* G , определяемая соотношением:

$$G = H - TS, \quad (4.1)$$

где H — энтальпия; S — энтропия; T — температура.

* Это название сравнительно недавно рекомендовано комиссией ИЮПАК. В литературе для величины G можно встретить такие названия — изобарно-изотермический потенциал, свободная энергия Гиббса и некоторые другие.

Энтальпией называют функцию

$$H = U + pV, \quad (4.2)$$

где U — внутренняя энергия системы; p — давление, V — объем.

Внутренняя энергия системы является суммой кинетической энергии хаотического (теплового) движения всех микрочастиц системы (молекул, ионов и т. д.) и энергии взаимодействия этих частиц, включая внутримолекулярную и ядерную. Кинетическая энергия движения системы как целого и ее потенциальная энергия во внутреннюю энергию не входят.

Изменение внутренней энергии ΔU при проведении химической реакции равно тепловому эффекту реакции Q_V , проведенной при постоянном объеме (т. е. в закрытой емкости). При проведении реакции в условиях постоянства давления (т. е. в открытом сосуде) тепловой эффект Q_p равен изменению энтальпии ΔH . При этом температура как исходных веществ, так и продуктов реакции должна быть одной и той же.

Очевидно, если в результате реакции не расходуются и не получают газобразные вещества, изменение объема невелико и изменение энтальпии и внутренней энергии будет практически одинаково.

Абсолютное значение энергии неизвестно. Однако, поскольку процесс характеризуется изменением энергии, в принципе, можно вести отсчет от произвольно принятого состояния системы, условно приписав ему значение, равное нулю.

S — энтропия — важная термодинамическая функция состояния, математическим определением которой является соотношение

$$dS = \frac{dq}{T}, \quad (4.3)$$

где dq — количество теплоты, подведенное к системе при температуре T , кажется непонятным и загадочным.

Физический смысл этой функции раскрывается при ее статистическом толковании как мере беспорядка системы.

4.2. Общие условия равновесия

В соответствии со вторым началом термодинамики в изолированной системе самопроизвольные процессы могут протекать только с увеличением энтропии, т. е. с увеличением беспорядка системы. Состояние максимального беспорядка характеризует равновесие в системе и максимум энтропии. Однако условие максимальной энтропии как критерия равновесия оставалось слишком общим.

Используя принцип максимальной энтропии при равновесии, Гиббс построил общую теорию термодинамического равновесия. Непосредственно выразить условия этого равновесия позволило введение термодинамических потенциалов, важнейшим из которых является G — энергия Гиббса, связанная уравнением (4.1) с энтальпией и энтропией.

Существенно отметить, что изменение энергии Гиббса при постоянных p и T равно максимальной полезной работе, совершаемой системой или над системой, т. е. работе химических, электрических и других сил, за исключением силы внешнего давления, работа которой равна $p dV$.

Очень важным для развития химической термодинамики явилось включение в термодинамические уравнения химических потенциалов μ , отражающих изменение энергии Гиббса за счет введения dn_i молей вещества i при условии постоянства состава системы и некоторых других условий.

Дифференцирование уравнения (4.1) при условии постоянства температуры дает:

$$dG = dH - TdS. \quad (4.4)$$

Это уравнение Гиббс дополнил слагаемыми типа $\mu_1 dn_1, \mu_2 dn_2$ и т. д., которые учитывали изменение энергии Гиббса за счет изменения числа молей, в частности в результате химической реакции.

Химический потенциал μ выражается уравнением

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (4.5)$$

где a_i — активность i -го вещества; μ° — стандартный химический потенциал, т. е. потенциал вещества, когда его активность равна 1. Такую активность имеют чистые вещества.

Активность веществ в растворе относится к состоянию $a_{ct} = 1$, т. е. под знаком логарифма в уравнении (4.5) находится относительная величина активности a_i , численно равная абсолютной активности, поскольку $a_{ct} = 1$. (Логарифмировать можно, как известно, только безразмерные величины.)

При выборе стандартного состояния принимается, что вещества находятся при давлении 1 атм (1,01325 Па) в том агрегатном состоянии, которое устойчиво при данной температуре. Стандартным состоянием растворенного вещества является гипотетический одномоляльный (одномолярный) раствор, в котором коэффициент активности растворенного вещества равен единице. В приближенных расчетах коэффициенты активности нередко принимаются равными единице в реальных растворах и, таким образом, активность становится равной концентрации.

4.3. Стандартные термодинамические свойства веществ и химическое сродство

Среди многочисленных термодинамических характеристик наибольшее значение для проведения химико-аналитических расчетов имеет изменение энергии Гиббса $\Delta_r G$, связанное с константой равновесия K и активностями участников реакции уравнением изотермы химической реакции:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}, \quad (4.6)$$

причем

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K, \quad (4.7)$$

где $\Delta_r G^\circ$ — изменение стандартной энергии Гиббса в реакции, а под знаком логарифма находятся произвольные активности продуктов реакции (в числителе) и исходных веществ (в знаменателе).

Изменение энергии Гиббса в реакции связано с изменением энтальпии $\Delta_r H$ и изменением энтропии $\Delta_r S$ фундаментальным термодинамическим соотношением:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S. \quad (4.8)$$

Термодинамика дает четкий критерий возможности или невозможности протекания данной химической реакции. Реакция возможна, если система сможет произвести полезную работу, т. е. не считая механической работы против сил внешнего давления. Количество полезной работы равно убыли энергии Гиббса. Следовательно, если $\Delta_r G < 0$, реакция возможна, если $\Delta_r G > 0$, она невозможна. Таким образом, изменение энергии Гиббса является характеристикой и мерой химического сродства реагирующих веществ.

Бертло и Томсен мерой химического сродства считали тепловой эффект реакции ($\Delta_r H$). Чем больше выделилось теплоты, тем большим считалось сродство. Однако такая мера сродства оказалась недостаточной, так как она исключала реальную возможность протекания эндотермических реакций. Как показывает уравнение (4.8), принцип Бертло остается справедливым для реакций, у которых $\Delta_r S$ близко к нулю или при проведении реакций при очень низких температурах ($T \rightarrow 0$).

Химическое сродство, как видно из уравнения (4.6), зависит от константы равновесия, концентрации участников реакции и температуры. Уравнение (4.6) переходит в соотношение (4.7), когда активности (концентрации) всех участников реакции будут равны 1 (единице) — в аналитической химии имеется в виду, оче-

видно, одномолярный раствор. И количество веществ будет столь большим, что изменения концентрации за счет протекания реакции не произойдет.

В некоторых случаях, когда $\Delta_r G^\circ$ не очень мало по абсолютной величине, вывод о возможности реакции можно сделать на основании знака этой величины, так же как это делалось на основании знака $\Delta_r G$. В области небольших значений $\Delta_r G^\circ$ направление реакции можно изменить за счет второго слагаемого правой части уравнения (4.6) (концентрационного слагаемого уравнения изотермы).

При протекании химической реакции



Изменение стандартной энергии Гиббса рассчитывается по уравнению

$$\Delta_r G^\circ = v_C \Delta_f G^\circ(C) + v_D \Delta_f G^\circ(D) - v_A \Delta_f G^\circ(A) - v_B \Delta_f G^\circ(B), \quad (4.10)$$

где $\Delta_f G^\circ$ — стандартные энергии Гиббса образования веществ, указанных в скобках.

Численно и по смыслу они совпадают со стандартным химическим потенциалом.

Эти величины характеризуют изменение стандартной энергии Гиббса в процессе образования данного соединения из простых веществ (элементов) в стандартных условиях. Например, стандартная энергия Гиббса образования кристаллического BaCO_3 представляет изменение стандартной энергии Гиббса в процессе:



т. е. изменение стандартной энергии Гиббса в процессе образования 1 моль BaCO_3 кристаллического из 1 моль Ba кристаллического, 1 моль C в виде графита и 3/2 моль O_2 газообразного при давлении 1 атм.

Стандартные энергии Гиббса образования простых веществ и иона водорода H^+ в водном растворе приняты равными нулю.

Наиболее полная сводка термодинамических свойств веществ, в том числе стандартных энергий Гиббса образования, приведена в справочнике*.

Чем больше отрицательное значение $\Delta_r G^\circ$, т. е. чем больше константа равновесия, тем больше сдвинуто равновесие в сторону

* Термические константы веществ / Под ред. акад. В. П. Глушко и др. М.: Изд-во АН СССР, 1962—1984.

образования продуктов реакции. Если в такой системе возможно несколько реакций, то наиболее вероятной будет реакция с максимальным уменьшением $\Delta_r G^\circ$, т. е. с наибольшей константой равновесия. Однако строго это положение относится к реакциям с одинаковыми стехиометрическими коэффициентами в состоянии равновесия.

Большинство химико-аналитических реакций приходит в состояние равновесия достаточно быстро. Например, в реакциях кислотно-основного взаимодействия равновесие наступает в течение нескольких секунд и даже долей секунды после смешения реагентов. Несколько большее время требуется для установления равновесия в некоторых реакциях комплексообразования, и, наконец, медленно протекают некоторые реакции окисления—восстановления. Таким образом, судить о наиболее вероятных реакциях на основании величины $\Delta_r G^\circ$ и константы равновесия можно только в отсутствие так называемых кинетических затруднений, т. е. когда равновесие в системе устанавливается достаточно быстро. При этом скорость установления равновесия прямо не связана с константой равновесия.

По величине $\Delta_r G^\circ$ или константе равновесия можно судить также, какой процесс из нескольких возможных пойдет в первую очередь, разумеется, при одинаковых концентрационных условиях и отсутствии кинетических затруднений. Наиболее вероятен, т. е. пойдет в первую очередь, процесс, характеризующийся наибольшей константой равновесия. Например, при титровании смеси $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ возможны процессы:



В первую очередь, конечно, пойдет процесс (а), как имеющий более высокую константу равновесия. Процесс (б) начнется, когда в результате титрования рН анализируемого раствора сравняется с рН, обусловленным раствором Na_2CO_3 . После этого оба процесса пойдут одновременно.

4.4. Зависимость константы равновесия от температуры

Температурная зависимость константы равновесия выражается уравнением изобары реакции

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (4.11)$$

где ΔH — изменение энтальпии в результате реакции (тепловой эффект реакции). У эндотермических реакций ΔH положительно, у экзотермических — отрицательно.

При подстановке числовых значений в уравнение (4.11) получается, что для десятиградусного интервала температур (20—30°) изменение $\lg K$ составляет:

$$\Delta \lg K_{(20-30^\circ)} = \frac{\Delta H \text{ кДж/моль}}{170,0}. \quad (4.12)$$

Отсюда следует, что изменение температуры на 10° вызывает изменение $\lg K$ на 0,025 при тепловом эффекте 4,184 кДж/моль и на 0,25 при тепловом эффекте 41,84 кДж/моль.

Уравнение (4.11) показывает, что в зависимости от знака теплового эффекта реакции константа равновесия может увеличиваться или уменьшаться. Тепловой эффект реакции, в свою очередь, также зависит от температуры, причем в некоторых случаях эта зависимость вызывает даже изменение знака теплового эффекта, т. е. с изменением температуры эндотермическая реакция может стать экзотермической. В таких системах константа равновесия, очевидно, проходит через максимум, т. е. до некоторой температуры константа равновесия возрастает, а после достижения точки максимума начинает уменьшаться.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называют открытой, закрытой и изолированной системами?
2. Каковы важнейшие функции состояния?
3. Как связана энергия Гиббса с энтальпией и энтропией?
4. Как зависит химический потенциал от концентрации?
5. Что называют стандартным состоянием растворенного вещества в растворе?
6. Изменение какой функции является термодинамическим критерием возможности или невозможности протекания реакции?
7. В чем состоит принцип Бертелло?
8. Что называют стандартной энергией Гиббса образования раствора?
9. Как зависит константа равновесия от температуры?
10. Какое практическое значение имеет величина изменения стандартной энергии Гиббса в результате реакции?
11. Чем характеризуется состояние равновесия с точки зрения второго начала термодинамики?

Титриметрический анализ

5.1. Сущность титриметрического анализа

Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Титриметрический — от слова титр (от фр. *titre* — титул, качество, заглавие, от лат. *titulus* — надпись). В аналитической химии титр — один из способов выражения концентрации раствора.

Титр показывает число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора.

Еще недавно этот вид анализа обычно называли объемным в связи с тем, что наиболее распространенным в практике способом измерения количества реактива являлось измерение объема раствора, израсходованного на реакцию. Однако в последнее время повсеместно прививается название титриметрический анализ, так как наряду с измерением объема широко используются другие методы (взвешивание, электрохимическое превращение и др.).

В методах классического титриметрического анализа, которые рассматриваются в последующих главах учебника, количество реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом, находят по объему раствора вещества, вступившего в реакцию. Вполне понятно, что концентрация такого раствора должна быть известна с высокой точностью. Это *титрованный*, или *стандартный*, раствор. Часто его называют также рабочим раствором или титрантом, а анализируемый раствор — аналитом.

Титрование — это постепенное прибавление титрованного раствора к анализируемому для определения точно эквивалентного количества. Момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества, называется *точкой эквивалентности* (т. э.). Ее замечают по изменению индикатора — специального вспомогательного вещества, которое вводят в титруемый раствор (внутренний индикатор). В области т. э. индикатор изменяет свой цвет, образует осадок или вызывает какой-то другой наблюдаемый эффект. Момент титрования, когда наблюдается изменение индикатора, называется *точкой конца титрования* (т. к. т.). В идеальном случае т. э. и т. к. т. совпадают, однако в практических условиях между ними

наблюдается некоторая разница. Чем больше эта разница, тем больше погрешность титрования при прочих равных условиях, поэтому следует подбирать такой индикатор, чтобы разность между т. э. и т. к. т. была минимальной.

В противоположность внутреннему внешний индикатор в анализируемый раствор не вводится, а используется как качественный реагент на титрант или на определяемое вещество в капельном или бумажном варианте; т. к. т. в этом случае устанавливается по отрицательной реакции на определяемое вещество или по положительной реакции на титрант капельной пробы анализируемого раствора.

Реакции, лежащие в основе титриметрических методов, должны удовлетворять ряду требований. Главными из них являются следующие:

1. Взаимодействие титранта с определяемым веществом должно проходить в точном соответствии со стехиометрическим уравнением реакции, и титрант должен расходоваться только на реакцию с определяемым веществом. В то же время определяемое вещество должно реагировать только с титрантом и не взаимодействовать, например, с кислородом атмосферы, как это в принципе может быть при титровании восстановителей.

2. Реакция титрования должна протекать количественно, т. е. константа равновесия реакции титрования должна быть достаточно велика.

3. Взаимодействие определяемого вещества с титрантом должно проходить с большой скоростью.

4. Должен существовать способ, позволяющий определять окончание титрования.

5. Раствор титранта должен быть стандартизирован.

Таким образом, наиболее важными элементами методики титриметрического анализа являются выбор индикаторной системы и стандартизация раствора титранта.

5.2. Стандартизация раствора титранта

Под *стандартизацией раствора* титранта имеют в виду установление его точной концентрации с относительной погрешностью, обычно не превышающей $\pm 0,1\%$. Высокая точность, с которой определяется концентрация титранта, является обязательным условием, обеспечивающим необходимую точность титриметрического определения.

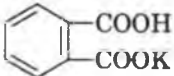
Различают *приготовленные* и *установленные* растворы титрантов. Приготовленные растворы получают путем растворения

точной навески тщательно очищенного исходного вещества в определенном объеме воды или другого растворителя. Так готовят, например, титрованный раствор NaCl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.

Однако многие растворы приготовить таким путем нельзя, так как не всегда можно получить исходное вещество в состоянии, пригодном для этой цели, например NaOH , KMnO_4 и др. В таких случаях готовят раствор титранта, концентрация которого известна лишь приблизительно, а затем его стандартизируют, т. е. устанавливают концентрацию с необходимой точностью. Такие растворы называют установленными. Для стандартизации титрантов применяют специальные установочные вещества, так называемые первичные стандарты.

Эти вещества должны иметь состав, точно отвечающий химической формуле, быть устойчивыми на воздухе и иметь, по возможности, большую молярную массу эквивалента. Они должны также быть доступными и легко очищаться от примесей. Реакция вещества титранта с установочным веществом должна отвечать требованиям, которые предъявляются к титриметрическим реакциям, т. е. протекать быстро, количественно и стехиометрически.

Растворы NaOH и KOH часто стандартизируют по дифталату

калия  ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) или дигидрату щавелевой кислоты

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; растворы HCl и H_2SO_4 по карбонату натрия Na_2CO_3 или декагидрату тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, растворы перманганата калия — по оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и т. д. Нередко для целей стандартизации используют вторичные стандарты, в качестве которых выступают титрованные растворы веществ, способных взаимодействовать с титрантом. Так, например, стандартизацию раствора HCl можно сделать по титрованному раствору гидроксида натрия. Как правило, стандартизацию титранта и последующее выполнение анализа стремятся проводить в одних и тех же условиях, а для стандартизации использовать то же вещество, которое будет анализироваться в дальнейшем.

Удобным практическим методом приготовления стандартного титрованного раствора является использование фиксаналов, которые содержат точно фиксированное количество вещества, обычно 0,1 моль эквивалента. Для получения стандартного титрованного раствора достаточно растворить содержимое фиксанала в определенном объеме воды или другого растворителя, используя мерную колбу.

5.3. Кривые титрования

Важной характеристикой титриметрических методов являются *кривые титрования*. Они показывают графическую зависимость логарифма концентрации участника реакции, протекающей при титровании, или какого-то свойства раствора от объема добавленного титранта (или от степени оттитрованности). Например, для реакции кислотно-основного взаимодействия кривые титрования строят в координатах рН—объем титранта.

Теоретический расчет кривых титрования обычно проводится по данным о константе равновесия реакции, протекающей при титровании, и исходным концентрациям реагирующих веществ. Если молярные концентрации эквивалентов титруемого раствора и титранта одинаковы и для титрования взяли 100,0 мл раствора, то объем (мл) добавленного титранта будет практически равен степени протекания реакции между титрантом и определяемым веществом (степени оттитрованности). Неполнота протекания реакции титрования остается пренебрежимо малой, поскольку константа равновесия реакции достаточно велика. На основании теоретически построенной кривой титрования можно судить о практической возможности титрования с заданной точностью, о возможности дифференциальных определений в одном растворе. Кривая титрования служит также основой для выбора индикатора, позволяющего определять с необходимой точностью точку эквивалентности и конец титрования.

Экспериментальные кривые титрования получают, измеряя какое-либо свойство системы в ходе титрования (оптическую плотность, диффузионный ток и т. д.) в зависимости от объема добавленного титранта и строя соответствующий график. Такие кривые служат для определения точки эквивалентности. Они будут рассмотрены во второй части учебника.

5.4. Основные приемы титриметрических определений

Известны следующие основные приемы титриметрического анализа:

- 1) прямое титрование;
- 2) обратное титрование (или титрование по остатку);
- 3) титрование по замещению.

В методах прямого титрования определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом. Типичным примером прямого титрования является титрование щелочи кислотой.

В методах обратного титрования (или, как их еще называют, методах титрования по остатку) используется два титрованных рабочих раствора — основной и вспомогательный. Сначала к анализируемому раствору добавляется заведомый избыток одного титрованного раствора, а затем не вступивший в реакцию остаток этого раствора оттитровывается другим стандартным раствором. Этот прием используется, когда прямое определение по тем или иным причинам затруднено. Например, титрование солей аммония щелочью в водном растворе практически не проводится из-за трудности установления точки эквивалентности. В этом случае к анализируемому раствору соли аммония добавляется избыток титрованного раствора щелочи, а остаток гидроксида оттитровывается кислотой.

Третьим основным видом титриметрических определений является титрование заместителя или титрование по замещению. В этом методе к определяемому веществу добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию. Один из продуктов взаимодействия оттитровывается рабочим раствором. Например, при иодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляется заведомый избыток KI и происходит реакция



Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом.

Известны и более сложные титриметрические методики, являющиеся комбинацией этих трех основных. Разработаны также различные дифференциальные титриметрические методики определения нескольких веществ в одном растворе без предварительного химического разделения компонентов. Так анализируют, например, смесь сильной и слабой кислот, определяют несколько катионов в одном растворе и т. д.

5.5. Расчеты в титриметрическом анализе

5.5.1. Принцип эквивалентности

Одним из основных понятий в химии вообще и в аналитической химии в частности является понятие об эквивалентности реагирующих веществ в химической реакции. Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах. На этом принципе основан расчет результатов титриметрического анализа.

Если определяемое вещество А реагирует с раствором титранта В по уравнению



то эквивалентными массами этих веществ будут $\nu_A M(A)$ и $\nu_B M(B)$, где $M(A)$ и $M(B)$ — молярные массы веществ А и В, а ν_A и ν_B — стехиометрические коэффициенты или стехиометрические числа компонентов реакции.

Уравнению (5.1) можно придать вид



где $\nu_A > \nu_B$ означает, что одна частица вещества А будет эквивалентна (ν_B/ν_A) частицы вещества В.

Отношение (ν_B/ν_A) обозначают символом $f_{\text{экв}}(B)$ и называют *фактором эквивалентности* вещества В:

$$f_{\text{экв}}(B) = \frac{\nu_B}{\nu_A}.$$

Фактор эквивалентности является безразмерной величиной, равной или меньше единицы.

Величину $f_{\text{экв}}(B)B$ называют *эквивалентом* или эквивалентной формой В.

Однако для расчета фактора эквивалентности и эквивалента необходима фиксированная основа, так как одного стехиометрического уравнения реакции для проведения расчета не всегда бывает достаточно. Такой основой в реакциях кислотно-основного взаимодействия является ион водорода, а в окислительно-восстановительных — электрон. Это позволяет дать следующее определение.

Фактор эквивалентности — это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной реакции окисления—восстановления.

Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества X, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной реакции окисления—восстановления — одному электрону.

Например, в реакции



$$f_{\text{экв}}(\text{NaOH}) = 1; \quad f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2.$$

Эквивалент серной кислоты в этой реакции будет

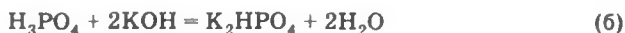
$$f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{H}_2\text{SO}_4 = 1/2 \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Для реакции



$$f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1; \quad f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_3\text{PO}_4,$$

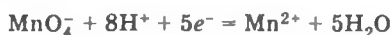
а для реакции



$$f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2; \quad f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{H}_3\text{PO}_4 = 1/2 \text{H}_3\text{PO}_4.$$

В реакции (а) эквивалентом фосфорной кислоты является H_3PO_4 , а в реакции (б) — условная частица $1/2 \text{H}_3\text{PO}_4$.

В полуреакции:



$$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1,5; \quad f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4 = 1/5 \text{KMnO}_4,$$

т. е. эквивалентом является условная частица $1/5 \text{KMnO}_4$. Но в полуреакции



$$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/3; \quad f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4 = 1/3 \text{KMnO}_4.$$

Фактор эквивалентности и эквивалент данного вещества являются не постоянными величинами, а зависят от стехиометрии реакции, в которой они принимают участие.

Важное значение в титриметрическом анализе имеет понятие о молярной массе эквивалента.

Молярной массой эквивалента вещества X называют массу одного моля эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X:

$$M(f_{\text{экв}} X \cdot M(X)) = f_{\text{экв}}(X) \cdot M(X).$$

Отношение количества вещества эквивалента в растворе к объему раствора называют молярной концентрацией эквивалента:

$$c(f_{\text{экв}}(X)X) = \frac{n(f_{\text{экв}}(X)) \cdot M(X)}{V}.$$

Например, $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль экв/л.

Раствор, содержащий 1 моль эквивалентов вещества X в 1 л, называют одномолярным раствором эквивалента этого вещества. Наряду с обозначением размерности концентрации моль экв/л допускается сокращение «н.». Например, 1 н. H_2SO_4 , т. е. 1 моль/л $1/2$ молекулы H_2SO_4 . При указании молярной концентрации эквивалента следует приводить конкретную реакцию, в которой данный раствор применяется, или фактор эквивалентности. На-

пример, можно записать: $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4)$ в кислотно-основной реакции $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$.

Наряду с молярной концентрацией эквивалента в титриметрическом анализе используют и другие способы выражения концентрации раствора: молярную концентрацию эквивалента с поправочным коэффициентом, титр, титр по определяемому веществу (условный титр).

5.5.2. Расчет результата прямого титрования при разных способах выражения концентрации раствора

Если известна молярная концентрация щелочи $c(\text{NaOH})$ и объем раствора $V(\text{NaOH})$, израсходованный на титрование кислоты, то количество вещества щелочи, затраченное на реакцию, будет равно:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} \quad (5.2)$$

В точке эквивалентности количество вещества щелочи, израсходованное на реакцию, будет точно равно количеству вещества кислоты в анализируемом растворе:

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}). \quad (5.3)$$

Подставляем уравнение (5.2) в (5.3):

$$\frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} = n(\text{HCl}). \quad (5.4)$$

Количество вещества эквивалента кислоты, находящееся в анализируемом растворе, можно также представить соотношением:

$$n(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000}. \quad (5.5)$$

При подстановке уравнения (5.5) в (5.4) получается очень важное уравнение

$$c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}). \quad (5.6)$$

Если известен объем анализируемого раствора, по уравнению (5.6) можно рассчитать его концентрацию. Уравнение типа (5.6) часто используется также при расчете различных ситуаций, возникающих при разбавлении растворов. Так как количество вещества при разбавлении раствора не изменяется, то очевидно:

$$c_1 V_1 = c_2 V_2, \quad (5.7)$$

где c_1 и V_1 — концентрация и объем раствора до разбавления; c_2 и V_2 — концентрация и объем раствора после разбавления.

Как видно, уравнение (5.7) позволяет рассчитать любую из четырех величин, если три другие известны.

Масса кислоты в анализируемом растворе $m(\text{HCl})$ рассчитывается по соотношению

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} M(\text{HCl}), \quad (5.8)$$

где $M(\text{HCl})$ — молярная масса эквивалента HCl .

Если, например, $c(\text{NaOH}) = 0,1048$ моль/л; $V(\text{NaOH}) = 22,52$ мл, то

$$m(\text{HCl}) = \frac{0,1048 \cdot 22,52}{1000} \cdot 36,461 = 0,08605 \text{ г.}$$

Уравнение (5.8) можно использовать для оценки погрешности прямого титриметрического анализа. В соответствии с формулой (2.19) относительная погрешность результата, вычисленного по уравнению (5.8), будет равна:

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{S_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{S_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{S_M}{M}\right)^2}. \quad (5.9)$$

При работе с 0,1 н. растворами абсолютная погрешность установления молярной концентрации эквивалента титранта (S_c) не превышает $\pm 0,0002$, погрешность измерения объема титранта (S_V) по обычной бюретке составляет не более $\pm 0,02$ мл, а погрешность в величине молярной массы эквивалента (S_M) пренебрежимо мала. Подставляя числовые значения в уравнение (5.9), получаем:

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{20}\right)^2} = 2,2 \cdot 10^{-3}, \text{ или } 0,22\%.$$

Если титруется не весь раствор щелочи, а аликвота, результат анализа рассчитывается по уравнению

$$m(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} = \frac{V_n}{V_x} M(\text{HCl}),$$

где V_x и V_n — объем мерной колбы и пипетки соответственно.

Погрешность результата в этом случае вычисляют по уравнению

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{S_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{S_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{S_x}{V_x}\right)^2 + \left(\frac{S_n}{V_n}\right)^2}. \quad (5.10)$$

Погрешность в определении объема мерной колбы вместимостью 100 мл обычно составляет $\pm 0,05$ мл, а пипетки $\pm 0,03$ мл. Подстановка числовых значений в уравнение (5.10) дает

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{20}\right)^2} = 2,7 \cdot 10^{-3}, \text{ или } 0,27\%.$$

Как видно, основной вклад в погрешность анализа вносит погрешность в определении концентрации титранта. При серийных определениях в цеховых и заводских лабораториях широко применяется способ расчета, использующий молярную концентрацию эквивалента с поправочным коэффициентом. Поправочный коэффициент равен отношению истинной концентрации ($c_{\text{ист}}$) титранта к табличной его концентрации ($c_{\text{табл}}$), для которой можно заранее рассчитать, какой массе определяемого вещества соответствует 1 мл титранта. Так, например, 22,50 мл точно 0,1000 М NaOH нейтрализуют 0,08204 г HCl, а 22,52 мл этой щелочи — 0,08211 г HCl и т. д.

Если истинная молярная концентрация эквивалента NaOH равна 0,1048, то поправочный коэффициент

$$K = \frac{c_{\text{ист}}}{c_{\text{табл}}} = \frac{0,1048}{0,1} = 1,048.$$

При расчете результатов титрования табличный результат умножают на поправочный коэффициент. Если израсходовано 22,52 мл щелочи, табличный результат равен 0,08211 г и истинная масса кислоты составит:

$$m(\text{HCl}) = m_{\text{табл}} K = 0,08211 \cdot 1,048 = 0,08605 \text{ г.}$$

Если известен титр раствора (T) — т. е. масса (г) растворенного вещества в 1 мл раствора, то количество вещества эквивалента щелочи, вступившее в реакцию, составит:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = n(\text{HCl}).$$

Тогда масса кислоты в анализируемом растворе будет равна:

$$\begin{aligned} m(\text{HCl}) &= n(\text{HCl}) M(\text{HCl}) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} M(\text{HCl}) = \\ &= \frac{0,004193 \cdot 22,52}{40,005} \cdot 36,461 = 0,08605 \text{ г.} \end{aligned}$$

Способ громоздкий и менее удобный по сравнению со способом молярной концентрации эквивалента.

Широко распространен в практике способ расчета результатов анализа с помощью условного титра рабочего раствора или титра по определяемому веществу. Он показывает массу (г) определяемого вещества, которая соответствует 1 мл рабочего раствора. В данном примере 1 мл 0,1048М NaOH соответствует 0,003821 г HCl, т. е. $T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = 0,003821$.

Тогда результат анализа:

$$\begin{aligned} m(\text{HCl}) &= T(\text{NaOH}/\text{HCl}) \cdot V(\text{NaOH}) = \\ &= 0,003821 \cdot 22,52 = 0,08605 \text{ г HCl}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Чтобы найти связь между разными способами выражения концентраций, приравняем массу определяемого вещества, рассчитанную при использовании разных способов.

Пусть, например, известна молярная концентрация эквивалента NaOH, требуется рассчитать $T(\text{NaOH}/\text{HCl})$. Приравняем правые части уравнений (5.8) и (5.11)

$$\frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} M(\text{HCl}) = T(\text{NaOH}/\text{HCl}) \cdot V(\text{NaOH}).$$

Отсюда

$$T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH})}{1000} M(\text{HCl}).$$

Совершенно аналогично рассчитывается результат при титровании по методу замещения.

5.5.3. Расчет результата в методе обратного титрования

Рассмотрим расчет результата на примере обратного титрования хлорида. В этом методе к анализируемому раствору хлорида добавляется заведомый избыток титрованного раствора AgNO_3 и не вступившее в реакцию с хлоридом количество вещества AgNO_3 оттитровывается раствором NH_4SCN . Если $n(\text{AgNO}_3)$ — количество вещества AgNO_3 , добавленное к анализируемому раствору хлорида, $n(\text{AgCl})$ — количество вещества эквивалента AgNO_3 , израсходованное на реакцию с хлоридом, а $n(\text{AgSCN})$ — на реакцию с тиоцианатом, то очевидно:

$$n(\text{AgNO}_3) = n(\text{AgCl}) + n(\text{AgSCN}). \quad (5.12)$$

Величина $n(\text{AgNO}_3)$ определяется молярной концентрацией эквивалента основного рабочего раствора AgNO_3 и его объемом:

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000} \quad (5.13)$$

Молярная концентрация эквивалента раствора NH_4SCN и его объем, затраченный на реакцию с избытком AgNO_3 после осаждения хлорида, точно известны, поэтому

$$n(\text{AgSCN}) = \frac{c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000} \quad (5.14)$$

Количество вещества эквивалента хлорида в анализируемом растворе находим из уравнения (5.12)

$$n(\text{AgCl}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{AgSCN})$$

и подставляем в это соотношение уравнения (5.13) и (5.14)

$$n(\text{AgCl}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000} - \frac{c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000}$$

Масса хлорида в анализируемом растворе будет равна:

$$\begin{aligned} m(\text{Cl}) &= n(\text{AgCl}) \cdot M(\text{Cl}) = \\ &= \left[\frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000} - \frac{c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000} \right] M(\text{Cl}) \quad (5.15) \end{aligned}$$

Результат обратного титрования всегда рассчитывается по разности между взятым количеством вещества эквивалента основного рабочего вещества и оставшимся после его реакции с определяемым компонентом.

Погрешность методов обратного титрования можно рассчитать также с помощью формулы (2.19). Причем для упрощения ориентировочных расчетов примем, что концентрация обоих рабочих растворов одинакова. Тогда уравнение (5.15) переходит в

$$m(\text{Cl}) = \frac{c}{1000} (V_1 - V_2) \cdot M(\text{Cl}) = \frac{c \Delta V}{1000} M(\text{Cl}), \quad (5.16)$$

где $c = c(\text{AgNO}_3) = c(\text{NH}_4\text{SCN})$, а $\Delta V = V_1 - V_2$, если $V_1 = V(\text{AgNO}_3)$, а $V_2 = V(\text{NH}_4\text{SCN})$.

Применим к уравнению (5.16) формулу (2.19):

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{S_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{S_{\Delta V}}{\Delta V}\right)^2} \quad (5.17)$$

Погрешность определения молярной концентрации эквивалента S_c в уравнении (5.17) будет зависеть от погрешностей, с которыми определены концентрации каждого из растворов, и по закону сложения ошибок (2.18) будет равна

$$S_c = \sqrt{S_1^2 + S_2^2}, \quad (5.18)$$

где S_1 и S_2 — погрешности определения молярной концентрации эквивалента растворов AgNO_3 и NH_4SCN соответственно.

Погрешность разности объемов $S_{\Delta V}$ также вычисляют с помощью формулы (2.18)

$$S_{\Delta V} = \sqrt{S_{V_1}^2 + S_{V_2}^2}, \quad (5.19)$$

где S_{V_1} и S_{V_2} — погрешности определения объемов AgNO_3 и NH_4SCN соответственно.

При подстановке уравнений (5.18) и (5.19) в (5.17) получаем

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\frac{S_1^2 + S_2^2}{c^2} + \frac{S_{V_1}^2 + S_{V_2}^2}{(\Delta V)^2}}. \quad (5.20)$$

Если считать, что при работе с 0,1 М растворами погрешности в определении молярной концентрации эквивалента составляют $\pm 0,0002$, а объемы рабочих растворов определяются с погрешностью $\pm 0,02$ мл, подстановка числовых значений в уравнение (5.20) дает:

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\frac{2(2 \cdot 10^{-4})^2}{10^{-2}} + \frac{2(0,02)^2}{(\Delta V)^2}} = \sqrt{-8 \cdot 10^{-6} + \frac{8 \cdot 10^{-4}}{(\Delta V)^2}}. \quad (5.21)$$

Из уравнения (5.21) видно, что погрешность анализа в значительной степени зависит от разности объемов рабочих растворов, использованных при титровании: с увеличением разности погрешность уменьшается. Расчет по уравнению (5.21) показал, что при $\Delta V = 1,0$ мл относительная погрешность анализа составляет 2,8%, при $\Delta V = 5,0$ мл она уменьшается до 0,63%, а при $\Delta V = 25,0$ мл до 0,32%. Очевидно, при обратном титровании разность объемов 0,1 н. рабочих растворов менее 10,0 мл нежелательна в связи с большой погрешностью анализа. Приведенные расчеты носят, разумеется, ориентировочный характер, так как связаны с некоторыми допущениями и заключительная рекомендация о предельной величине $\Delta V = 10,0$ мл абсолютного значения не имеет, но окончательный вывод об увеличении погрешности анализа с уменьшением разности объемов рабочих растворов останется справедливым в любом случае.

5.6. Основные методы титриметрического анализа

В титриметрическом анализе используют реакции различного типа: кислотно-основного взаимодействия, комплексобразования и т. д., удовлетворяющие тем требованиям, которые предъявляются к титриметрическим реакциям. Отдельные титриметрические методы получили название по типу основной реакции, протекающей при титровании, или по названию титранта (например, в аргентометрических методах титрантом является раствор AgNO_3 , в перманганатометрических — раствор KMnO_4 и т. д.). По способу фиксирования точки эквивалентности выделяют методы титрования с цветными индикаторами, методы потенциометрического титрования, кондуктометрического, фотометрического и т. д. При классификации по типу основной реакции, протекающей при титровании, обычно выделяют следующие методы титриметрического анализа.

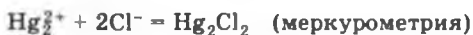
1. Методы кислотно-основного взаимодействия связаны с процессом передачи протона:



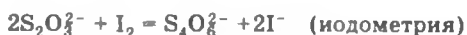
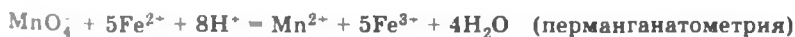
2. Методы комплексобразования используют реакции образования координационных соединений:



3. Методы осаждения основаны на реакциях образования малорастворимых соединений:



4. Методы окисления—восстановления объединяют многочисленную группу окислительно-восстановительных реакций:



Аналитическая характеристика каждого метода включает наиболее существенные его особенности: приготовление и свойст-

ва рабочих растворов, виды кривых титрования, погрешности определения, способы индикации точки эквивалентности и практическое применение.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как выражают концентрацию вещества в титриметрическом анализе?
2. Какой раствор называют титрованным? Чем он отличается от других растворов?
3. Какие требования предъявляют к реакциям титриметрического анализа?
4. В чем заключается операция стандартизации титранта?
5. Какие вещества называют первичными стандартами и какие требования к ним предъявляются?
6. В чем сущность обратного титрования и титрования по замещению?
7. Что называют фактором эквивалентности?
8. Как определяют фактор эквивалентности в реакциях кислотно-основного взаимодействия и в реакциях окисления—восстановления?
9. Что называют эквивалентом и молярной массой эквивалента?
10. Какую величину называют условным титром (титром по определяемому веществу)?
11. Как связан титр вещества с его титром по определяемому веществу?
12. Как связана молярность вещества с титром по определяемому веществу?

ГЛАВА 6

Реакции кислотно-основного взаимодействия

6.1. Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда—Лоури

Содержание понятий «кислота» и «основание» в процессе развития химической науки существенно менялось, оставаясь одним из основных вопросов химии. По теории Аррениуса—Оствальда кислотой называлось электронейтральное вещество, которое при растворении в воде диссоциировало с образованием иона

водорода H^+ , а основанием — вещество, которое диссоциировало с образованием иона OH^- . Однако представления теории кислот и оснований Аррениуса—Оствальда оказались не применимыми ко многим водным и неводным растворам. Например, в бензольных растворах HCl нельзя было обнаружить никаких ионов, в том числе и ионов водорода, однако металлы в этом растворе растворялись с выделением газообразного водорода, кислотно-основные индикаторы изменяли свой цвет так же, как под действием кислот, и т. д., т. е., несмотря на отсутствие ионов водорода, растворы проявляли свойства кислот. Недостатки теории Аррениуса—Оствальда сказывались и при применении ее к водным растворам некоторых соединений. Так, например, соли слабых кислот проявляли в водном растворе свойства оснований (Na_2CO_3 , KCN , Na_3PO_4 и т. д.), а кислые соли многоосновных кислот часто выступали как кислоты (NaH_2PO_4 , $KHSO_4$ и т. д.).

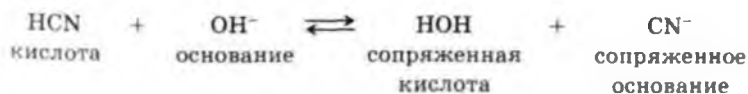
Более общей теорией кислот и оснований явилась протолитическая теория Бренстеда—Лоури (1923).

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

По этому определению круг веществ, называемых кислотами, значительно расширился. К кислотам стали также относить такие частицы, как NH_4^+ , HSO_4^- , а к основаниям — CO_3^{2-} , $P_2O_7^{4-}$ и т. д. Все реакции кислотно-основного взаимодействия по этой теории состоят в обратимом переносе протона от кислоты к основанию. В результате такого процесса образуется пара новых частиц, одна из которых опять способна отдавать протон, а другая его присоединять. Таким образом, кислота оказывается в равновесии с сопряженным основанием, а основание — с сопряженной кислотой:



Например:



Соединения, которые могут быть как кислотами, так и основаниями, называются *амфипротными* или *амфолитами*. Амфолитом является, например, вода, поскольку она может принимать протон и его отдавать, а также многие продукты ступенчатой дис-

социации многоосновных кислот, как, например, HPO_4^{2-} , HC_2O_4^- и т. д., которые могут и присоединять протон и отдавать его.

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

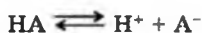


Константа этого равновесия

$$K_{\text{HASolv}} = \frac{a_{\text{HSolv}^+} \cdot a_{\text{ASolv}^-}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{Solv}}}$$

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

Состояние равновесия (6.1) зависит как от способности кислоты HA отдавать протон, так и от способности растворителя его принимать. Для характеристики этих свойств HA и Solv была выбрана гипотетическая среда с бесконечно большой величиной *диэлектрической проницаемости*. Способность кислоты HA к отщеплению протона по схеме



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



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

Константа равновесия (6.1) будет равна:

$$K_{\text{HASolv}} = \frac{a_{\text{HSolv}^+} \cdot a_{\text{ASolv}^-}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{Solv}}} = \frac{K_{\text{HA}}}{K_{\text{HSolv}^+}} f_{\text{Solv}}, \quad (6.2)$$

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

При логарифмировании (6.2) и подстановке теоретического выражения для f_{Solv} получаем основное уравнение протолитической теории:

$$\lg K_{\text{HASolv}} = \lg \frac{K_{\text{HA}}}{K_{\text{HSolv}^+}} + \frac{e^2 N_{\text{A}}}{4,6RT\varepsilon} \left(\frac{2z_{\text{HA}} - 1}{r_{\text{A}}} - \frac{2z_{\text{HSolv}^+} - 1}{r_{\text{Solv}}} \right), \quad (6.3)$$

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

Если исходная кислота HA заряда не имеет (например, HF в водном растворе), то, очевидно, $z_{\text{HA}} = 0$, $z_{\text{HSolv}^+} = 1$ и уравнение (6.3) переходит в

$$\lg K_{\text{HASolv}} = \lg \frac{K_{\text{HA}}}{K_{\text{HSolv}^+}} + \frac{e^2 N_{\text{A}}}{4,6RT\varepsilon} \left(-\frac{1}{r_{\text{A}}} - \frac{1}{r_{\text{Solv}}} \right). \quad (6.4)$$

При соблюдении примерного равенства $r_{\text{A}^-} = r_{\text{Solv}}$ соотношение (6.4) принимает вид

$$pK_{\text{HASolv}} = A + \frac{B}{\varepsilon}, \quad (6.5)$$

где A и B — константы.

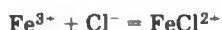
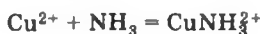
Связь pK кислоты с обратной величиной диэлектрической проницаемости растворителя была экспериментально установлена еще до появления теории Бренстеда—Лоури, как правило Каблукова—Нернста—Томсена. Многочисленные отклонения от уравнения (6.5) связаны с несовершенством теории, не учитывающей специфичность химического взаимодействия. Линейная зависимость pK от $1/\varepsilon$ обычно соблюдается лишь в ряду растворителей близкой химической природы (например, в ряду спиртов).

Были разработаны также другие теории кислот и оснований: теория сольвосистем, электронная теория Льюиса, теория Усановича и др.

6.2. Электронная теория Льюиса. Теория Усановича и другие теории

Электронная теория кислот и оснований Льюиса отвергает «культ протона». Она основывается на рассмотрении электронного строения частиц и не считает наличие водорода обязательным признаком кислоты. Кислотами, по Льюису, являются частицы с незаполненной внешней электронной оболочкой, а основаниями — частицы со свободной парой электронов. Таким образом, кислоты Льюиса (в литературе их часто называют сокращенно как L-кислоты) выступают как акцепторы электронной пары, а основания

Льюиса — как ее доноры. Происходит обобществление электронной пары основания, что принципиально отличает реакции кислотно-основного взаимодействия от реакций окисления—восстановления, в которых окислитель полностью забирает себе электроны восстановителя. Конечно, протон и в теории Льюиса остается кислотой, поскольку является акцептором электронов. К кислотам Льюиса в соответствии с определением относятся также катионы металлов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ и др., молекулы типа BF_3 , SO_3 , SnCl_4 , TiCl_4 и т. д. Многие реакции, которые по теории Льюиса следует называть реакциями кислотно-основного взаимодействия, известны как реакции образования координационных соединений, например:



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

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

6.3. Кислотно-основные и некоторые другие свойства растворителей

Химическая теория растворов Д. И. Менделеева рассматривает растворитель не только как среду, в которой протекает реакция, но и как непосредственного участника химического процесса. Как среда для протекания реакции растворитель обычно ха-

рактируется диэлектрической проницаемостью. Как участника реакции кислотно-основного взаимодействия растворитель можно характеризовать его донорно-акцепторными свойствами по отношению к протону. Конечно, эти свойства не исчерпывают своеобразия и природу растворителя, поскольку существует еще и специфическое взаимодействие.

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

Протонные растворители принято подразделять на кислотные (протогенные), основные (протофильные) и амфотерные (амфипротные). Для кислотных растворителей характерны протонодонорные свойства, для основных — протоноакцепторные, а амфотерные обладают и теми, и другими свойствами.

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

Основные растворители имеют четко выраженный основной характер, т. е. склонны к присоединению протонов. Типичными представителями протофильных растворителей являются NH_3 , NH_2OH , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, HCONH_2 , CH_3CONH_2 ,

$(C_2H_5)_2NH$ и др. Однако основные растворители могут и отдавать протон партнеру, обладающему более сильным протонным средством. От амфотерных протофильные растворители отличаются более ярко выраженной способностью принимать, а не отдавать протон.

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

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

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

По влиянию на кислотно-основные свойства растворенного вещества растворители подразделяют на *нивелирующие* и *дифференцирующие*. В нивелирующих растворителях сила некоторых кислот, оснований и других электролитов становится примерно одинаковой, а в дифференцирующих — разной. Уравнивание силы электролитов в нивелирующих растворителях имеет не всеобщий характер: нельзя считать, например, что в нивелирующих растворителях все кислоты становятся сильными или все слабыми. Многие минеральные кислоты — хлорная, хлороводородная,

бромоводородная, азотная и др. в водном растворе диссоциированы практически нацело с образованием H_2O^+ как продукта взаимодействия кислоты с водой. Вода оказывает нивелирующее действие на силу сильных кислот.

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

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

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

6.4. Автопротолиз

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



Константа этого равновесия может быть записана как

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

или

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

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

$$K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}.$$

В качестве другого примера можно привести автопротолиз метанола:

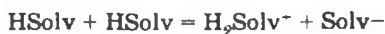


$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{OH}_2^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{O}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{OH}}^2},$$

откуда

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

Процессы типа (6.6) или (6.7) называют *реакциями автопротолиза*, а константы равновесия этих реакций — *константами автопротолиза*. Для амфипротного растворителя HSolv реакция автопротолиза может быть представлена в общем виде:

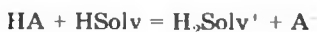


Как видно, в реакциях автопротолиза одна молекула растворителя выступает как кислота, а другая — как основание. Поэтому HSolv и HSolv⁻ так же, как и HSolv и H₂Solv⁺, представляют собой каждая сопряженную пару кислоты и основания. Ионы HSolv⁺ называют *ионами лиония*, а ионы HSolv⁻ — *ионами лиата*. Константа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

$$K_{\text{HSolv}} = a_{\text{H}_2\text{Solv}^+} \cdot a_{\text{Solv}^-} \quad (6.8)$$

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

Константу протолитического равновесия



$$K_{\text{HA}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{Solv}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{HSolv}}} = K_{\text{A HSolv}} \cdot a_{\text{HSolv}} \quad (6.9)$$

обычно называют *константой кислотности*.

Константу равновесия



называют *константой основности*:

$$K_{\text{B}}^b = \frac{a_{\text{BH}^+} \cdot a_{\text{Solv}^-}}{a_{\text{B}} \cdot a_{\text{HSolv}}} = K_{\text{B HSolv}}^b \cdot a_{\text{HSolv}} \quad (6.10)$$

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

Если в качестве основания B выступает анион A⁻ слабой кислоты HA, то протолитическое равновесие имеет вид



Константу этого равновесия

$$K_{\text{A}}^b = \frac{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{Solv}^-}}{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{HSolv}}} = K_{\text{A HSolv}}^b \cdot a_{\text{HSolv}} \quad (6.11)$$

также называют константой основности A⁻ или константой основной диссоциации A⁻.

При перемножении соотношений (6.9) и (6.11.) и учете формулы (6.8) получаем важное соотношение

$$K_{\text{HA}} K_{\text{A}}^b = K_{\text{HSolv}} \quad (6.12)$$

Для водных растворов кислоты HA оно принимает вид

$$K_{\text{HA}} K_{\text{A}}^b = K_{\text{W}} \quad (6.13)$$

Например, для сопряженной пары $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ в водном растворе

$$K_{\text{NH}_4^+} K_{\text{NH}_3}^b = K_w;$$

$$K_{\text{NH}_3}^b = \frac{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3}}.$$

В современных таблицах констант диссоциации обычно приводится только величина K_{HA} . Уравнение (6.12) позволяет получить величину K_{A}^b .

Автопротолиз воды и некоторых других растворителей изучен в широком интервале температур. Процесс диссоциации воды *эндотермичен* ($\Delta H_w = 56070$ Дж/моль), поэтому в соответствии с уравнением (4.11) с ростом температуры K_w увеличивается. Интегрирование уравнения (4.11) и подстановка числовых данных ΔH ионизации воды дает уравнение температурной зависимости $\lg K_w$:

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

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

Температура °С ...	0	10	20	30	50
$K_w \dots$	$1,10 \cdot 10^{-15}$	$2,9 \cdot 10^{-15}$	$6,8 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$	$5,4 \cdot 10^{-14}$

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

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



и

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{OH}^-} = K_w. \quad (6.15)$$

Уравнения (6.6) и (6.14) показывают, что при диссоциации воды образуется одинаковое число ионов H^+ и OH^- , т. е. в чистой воде

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

При комнатной температуре

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

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

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{0,1} = 1,01 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л;}$$

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

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

В связи с приближенным качественно-иллюстративным характером расчета коэффициенты активности H^+ - и OH^- -ионов были приняты равными единице.

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

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}. \quad (6.16)$$

При проведении приближенных расчетов в уравнение (6.16) вместо активности ионов водорода подставляют их концентрацию.

При строгом подходе следовало бы отметить, что величины, имеющие размерность, не логарифмируются и под знаком логарифма в формуле (6.16) должна находиться относительная активность (\bar{a}_{H^+}) или активность ионов водорода в данном растворе (a_{H^+}), отнесенная к его активности в стандартном растворе ($a_{\text{H}^+}^\circ$):

$$\text{pH} = -\lg \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}^\circ} = -\lg \bar{a}_{\text{H}^+}.$$

Аналогично для приближенных расчетов, когда активность заменяется концентрацией

$$\text{pH} = -\lg \frac{c_{\text{H}^+}}{c_{\text{H}^+}^\circ} = -\lg \bar{c}_{\text{H}^+},$$

где c_{H^+} и $c_{\text{H}^+}^\circ$ — молярная концентрация ионов водорода в данном и стандартном растворах; \bar{c}_{H^+} — относительная концентрация.

Поскольку активность ионов водорода в стандартном растворе равна единице, относительная активность \bar{a}_{H^+} оказывается численно равной активности ионов водорода в данном растворе и, следовательно, для расчета pH ее можно логарифмировать. Молярная концентрация в стандартном растворе также равна единице, поэтому относительная концентрация в данном растворе совпадает с молярной концентрацией и для

приближенного расчета рН в растворах невысоких концентраций можно брать логарифм этой величины. Эту оговорку всегда следует иметь в виду, когда производится логарифмирование.

Буква «р» часто используется как символ отрицательного десятичного логарифма:

$$pX = - \lg X.$$

Например, $pK_W = - \lg K_W$, где K_W — ионное произведение воды, $pAg = - \lg a_{Ag^+}$, если a_{Ag^+} — активность ионов серебра, $pK = - \lg K$, где K — константа диссоциации и т. д. Если уравнение (6.15) прологарифмировать и изменить знаки на обратные, получим

$$pH + pOH = pK_W$$

или при комнатной температуре

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

Отсюда в соответствии с соотношением (6.14) для чистой воды получаем:

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

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

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

6.5. Равновесия в водных растворах кислот и оснований

Кислотность раствора является одним из основных факторов, влияющих на протекание химических реакций, в связи с чем исследование и расчет равновесия в растворах кислот и оснований имеют большое практическое значение.

Для решения многих аналитических задач необходимо уметь, в частности, рассчитывать концентрацию ионов водорода и концентрацию аниона в растворах различных кислот и оснований,

смесях кислот и т. д. С этой точки зрения обычно выделяют группу сильных кислот и оснований, практически нацело диссоциирующих в растворе при всех концентрациях, и группу слабых кислот и оснований, диссоциация которых невелика. Промежуточное положение занимают кислоты и основания средней силы.

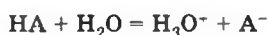
Реакции кислотно-основного взаимодействия в растворе протекают быстро, и скорость реакций этого типа не является причиной каких-либо затруднений в анализе.

6.5.1. Одноосновные кислоты и основания

Сильными в водном растворе являются все галогеноводородные кислоты, за исключением HF, хлорная кислота, азотная кислота и некоторые другие. В водных растворах сильных кислот протолитическая реакция $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ целиком сдвинута вправо. Вследствие практически полной диссоциации концентрация ионов водорода в растворах сильных кислот равна концентрации кислоты ($c_{\text{H}^+} = c_{\text{HA}}$), а концентрация аниона этой кислоты не зависит от кислотности раствора. Например, в 0,1 M HCl концентрация ионов водорода равна 0,1 моль/л и pH 1,0.

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

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



или в более краткой форме



Каждый из участников равновесия (6.17) гидратирован. Однако для упрощения записи используют, как правило, сокращенную форму без указания состава гидратных оболочек взаимодействующих частиц.

Равновесие (6.17) характеризуется константой диссоциации:

$$K_{\text{HA}}^{\circ} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} \quad (6.18)$$

В соответствии с соображениями, высказанными на с. 58, принимаем, что $K_{\text{HA}}^{\circ} = K_{\text{HA}}$, и рассчитываем равновесные концентрации частиц в процессе (6.17). Если x — концентрация ионов H^+ и равная ей концентрация анионов A^- , то равновесная концентрация недиссоциированных молекул кислоты HA будет $(c_{\text{HA}}^{\circ} - x)$, где c_{HA}° — общая концентрация кислоты. Подставим x и $(c_{\text{HA}}^{\circ} - x)$ в уравнение (6.18):

$$K_{\text{HA}} = \frac{x \cdot x}{(c_{\text{HA}}^{\circ} - x)} \quad (6.19)$$

и решим квадратное уравнение относительно x :

$$x = [\text{H}^+] = [\text{A}^-] = -\frac{K_{\text{HA}}}{2} + \sqrt{\left(-\frac{K_{\text{HA}}}{2}\right)^2 + K_{\text{HA}} c_{\text{HA}}^{\circ}} \quad (6.20)$$

Если $x \ll c_{\text{HA}}^{\circ}$, то $c_{\text{HA}}^{\circ} - x \approx c_{\text{HA}}^{\circ}$ и решение уравнения (6.19) упрощается:

$$x = [\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \sqrt{K c_{\text{HA}}^{\circ}} \quad (6.21)$$

или в логарифмической форме:

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_{\text{HA}} - 1/2 c_{\text{HA}}^{\circ} \quad (6.22)$$

Приближенное уравнение (6.21) широко используют в практических расчетах.

В 0,1 М CH_3COOH концентрация ионов водорода по уравнению (6.21) равна:

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

Это соответствует $\text{pH} = -\lg 1,32 \cdot 10^{-3} = -(\bar{3}.12)$, т. е. $\text{pH} 2,88$.

Расчет показал справедливость сделанного допущения: $c_{\text{HA}}^{\circ} - x \approx c_{\text{HA}}^{\circ}$, так как действительно $0,1 - 1,32 \cdot 10^{-3} \approx 0,1$ с погрешностью менее 1,5%.

Чтобы оценить справедливость допущения $K_{\text{HA}}^{\circ} = K_{\text{HA}}$ для 0,1 М CH_3COOH , рассчитаем ионную силу раствора I по формуле (3.11) и найдем концентрационную константу диссоциации $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ по уравнению (3.19):

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

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

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

Расчет концентрации ионов водорода с использованием этой константы приводит к $[H^+] = \sqrt{1,82 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,35 \cdot 10^{-3}$ моль/л или рН 2,87. Этот результат практически совпадает с предыдущим, что показывает справедливость допущения $K_{CH_3COOH}^{\circ} = K_{CH_3COOH}$. Можно отметить, что у одноосновных кислот эффект ионной силы невелик, поскольку разность квадратов зарядов $\Delta v z^2$, входящая в расчетное уравнение (3.19), невелика.

Степень диссоциации кислоты (α) может быть рассчитана по уравнению

$$\alpha = \frac{[A^-]}{c_{HA}^{\circ}} = \frac{\sqrt{K_{HA} c_{HA}^{\circ}}}{c_{HA}^{\circ}} = \sqrt{\frac{K_{HA}}{c_{HA}^{\circ}}}$$

В 0,1 М CH_3COOH степень диссоциации составляет:

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,32 \cdot 10^{-2}, \text{ или } 1,32\%$$

Однако допущение $c_{HA}^{\circ} - c_{H^+} \approx c_{HA}^{\circ}$ оправдывается не всегда — или потому, что раствор кислоты очень разбавлен, или из-за большой величины константы диссоциации. В этих случаях следует решать квадратное уравнение по формуле (6.20).

Однако $[H^+]$ можно также рассчитать по формуле второго приближения:

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA}(c_{HA}^{\circ} - [H^+])} \quad (6.23)$$

Оно получается из уравнения (6.19) без каких-либо допущений.

Величину $[H^+]$ в первом приближении находят по соотношению (6.21), затем вычисляют $[H^+]$ по (6.23) и снова подставляют его в (6.23) в качестве $[H^+]$. Для получения точного результата обычно бывает достаточно сделать два приближения.

Расчитаем в качестве примера концентрацию ионов водорода в 0,005 М $CH_2ClCOOH$. По уравнению (6.21) получаем

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

Результат показывает, что допущение $c^{\circ} - [H^+] \approx c^{\circ}$ в данном случае оказывается очень грубым, так как исходная концентрация кислоты в результате диссоциации уменьшилась более чем наполовину. Полученное значение $2,7 \cdot 10^{-3}$ используем для решения уравнения (6.23):

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

Подстановка полученного значения в уравнение (6.23) дает

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

При точном решении уравнения по формуле (6.20) найдена $[H^+] = 2,04 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что практически не отличается от результата приближенного расчета.

Иногда при расчете по уравнению (6.21) могут получиться физически нереальные значения концентрации ионов водорода. Например, рассчитанная концентрация ионов водорода может превышать концентрацию раствора взятой одноосновной кислоты. Такой результат получается, в частности, при расчете равновесия в 0,01 М растворе дихлоруксусной кислоты ($K = 5,0 \cdot 10^{-2}$):

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

Нереальность результата показывает, что допущение $c_{\text{HA}}^{\circ} - [H^+] = c_{\text{HA}}^{\circ}$ здесь вообще непригодно, даже в первом приближении. Этот пример является хорошей иллюстрацией одного из наиболее общих правил расчета ионных равновесий, которое предписывает выбирать в качестве неизвестной величины x наименьшую из всех равновесных концентраций в данной системе. Физическая нереальность значения $[H^+]$, полученного при условии $x = [H^+]$ и $c_{\text{HA}}^{\circ} - [H^+] \simeq c_{\text{HA}}^{\circ}$, показывает, что концентрация недиссоциированных молекул кислоты в действительности намного меньше, чем концентрация ионов водорода. В соответствии с правилом наименьшей равновесной концентрации обозначаем $x = [\text{CHCl}_2\text{COOH}]$ и $[H^+] = c^{\circ} - x$.

Подставляем эти концентрации в выражение константы диссоциации кислоты:

$$K = \frac{[H^+][\text{CHCl}_2\text{COO}^-]}{[\text{CHCl}_2\text{COOH}]} = \frac{(c^{\circ} - x)^2}{x} = 5,0 \cdot 10^{-2}. \quad (6.24)$$

При $c^{\circ} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ и $c^{\circ} - x = c^{\circ}$ получаем $5,0 \cdot 10^{-2} = \frac{(1 \cdot 10^{-2})^2}{x}$, откуда $x = [\text{CHCl}_2\text{COOH}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 2,02 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Для уточнения этой концентрации запишем уравнение (6.24) в виде

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

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

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

Повторяем расчет с вновь полученным значением x' :

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

И, наконец,

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

Результаты расчета показывают, что уже во втором приближении получаются достаточно точные значения равновесных концентраций. Тогда $[\text{H}^+] = c^0 - x = 1 \cdot 10^{-2} - 1,45 \cdot 10^{-3} = 8,55 \cdot 10^{-3}$ и pH 2,07.

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



Концентрацию ионов водорода, например в 0,1 М NH_4Cl , можно рассчитать по уравнению (6.21):

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

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



Оно характеризуется константой основной диссоциации

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

Проводя рассуждения, подобные тем, которые были сделаны при выводе уравнений (6.20) и (6.21), можно получить уравнения для расчета концентрации OH^- -ионов в растворе слабого основания, аналогичные соответствующим уравнениям для расчета концентрации ионов H^+ в растворе слабой кислоты:

$$[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] = -\frac{K_B^b}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_B^b}{2}\right)^2 + K_B^b c_B^0}. \quad (6.25)$$

Если $[\text{OH}^-] \ll c_B^0$, то $c_B^0 - [\text{OH}^-] \approx c_B^0$ и уравнение (6.25) переходит в соотношение

$$[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] = \sqrt{K_B^b c_B^0}. \quad (6.26)$$

Концентрацию ионов водорода в этих растворах можно найти с помощью соотношения

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{\sqrt{K_b c_B}} \quad (6.27)$$

и, учитывая уравнение типа (6.13), получаем

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_{\text{BH}^+}}{c_B}} \quad (6.28)$$

Таким образом, равновесие в водном растворе NH_3 можно представить схемой



и концентрацию OH^- -ионов, например, в 0,10 М NH_3 можно рассчитать по уравнению (6.26):

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

В этом растворе

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

Уравнения (6.27) и (6.28) так же, как и уравнения (6.21) и (6.23), справедливы и для оснований, имеющих заряд. Например, в 0,10 М CH_3COONa концентрация ионов водорода по уравнению (6.28) будет равна:

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

В условиях химического анализа раствор часто содержит смесь сильной и слабой кислот или сильного и слабого оснований. Рассчитаем концентрацию ионов водорода и ацетат-ионов в растворе 0,10 М CH_3COOH в присутствии 0,05 М HCl . Через x обозначим концентрацию ионов водорода, появившихся в растворе в результате диссоциации уксусной кислоты. Концентрация CH_3COO^- -ионов за счет этого процесса также будет равна x . Однако в этом растворе имеется 0,05 М HCl , диссоциированная нацело, поэтому равновесная концентрация ионов водорода в растворе будет равна $x + 0,05$, а недиссоциированных молекул уксусной кислоты $0,1 - x$. Подставляем равновесные концентрации в уравнение константы диссоциации уксусной кислоты:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(x + 0,05)x}{0,10 - x} = 1,74 \cdot 10^{-5} \quad (6.29)$$

Решение этого квадратного уравнения никаких затруднений не вызывает, однако можно сделать некоторые упрощения. Ранее выполненный расчет показал, что в 0,1 М CH_3COOH концентрация ионов водорода составляет величину порядка 10^{-3} моль/л. Вполне обоснованным поэтому является допущение $x \ll 0,05$ и $0,05 + x \approx 0,05$, а также $0,1 - x \approx 0,1$. Эти допущения позволяют вместо уравнения (6.29) записать

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

откуда

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

что вполне оправдывает сделанное допущение, т. е. концентрация ионов водорода в смеси сильной и слабой кислот не слишком различающихся концентраций практически целиком определяется концентрацией сильной кислоты.

В более общем случае, т. е. когда на соотношение концентраций сильной и слабой кислот какие-либо ограничения не накладываются, необходимо решать уравнение типа (6.29).

Расчеты показывают, что введение хлороводородной кислоты приводит к существенному уменьшению концентрации ацетат-ионов в растворе. Таким образом, путем изменения кислотности раствора можно регулировать концентрацию аниона слабой кислоты в широких пределах. Эта возможность часто используется в практике аналитической химии.

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

6.5.2. Многоосновные кислоты и основания

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



характеризуется *первой константой диссоциации*:

$$K_1^0 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HS}^-}}{a_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{HS}^-}}{\gamma_{\text{H}_2\text{S}}} = K_1 \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{HS}^-}}{\gamma_{\text{H}_2\text{S}}}. \quad (6.30)$$

Схема диссоциации по второй ступени имеет вид



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

$$K_2^0 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{S}^{2-}}}{a_{\text{HS}^-}} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{S}^{2-}}}{\gamma_{\text{HS}^-}} = K_2 \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{S}^{2-}}}{\gamma_{\text{HS}^-}}. \quad (6.32)$$

При перемножении уравнений (6.30) и (6.32) можно получить:

$$K_1^0 K_2^0 = K_{1,2}^0 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{S}^{2-}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{S}}}$$

и

$$K_1 K_2 = K_{1,2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

Так называемая общая или суммарная константа диссоциации $K_{1,2}^0$ (или $K_{1,2}$), равная произведению ступенчатых, формально характеризует равновесие:



Однако стехиометрический коэффициент 2 в данной схеме вовсе не означает, что в растворе H_2S концентрация ионов водорода в 2 раза больше концентрации сульфид-ионов.

Материальный баланс системы по сероводороду на основании схемы суммарной диссоциации включает концентрации только частиц H_2S и S^{2-} , что, по-видимому, и является скрытой причиной некорректности соотношения $[\text{H}^+] = 2[\text{S}^{2-}]$, которое, на первый взгляд, кажется вполне очевидным, поскольку соответствует схеме суммарной диссоциации. Материальный баланс системы в действительности должен включать также концентрацию ионов HS^- , находящихся в растворе, но не входящих в уравнение суммарной диссоциации. Отсюда прямо следует, что $[\text{H}^+] \neq 2[\text{S}^{2-}]$, и расчет равновесия требует дополнительной информации, например независимых данных о pH раствора. Таким образом, уравнение суммарной диссоциации показывает лишь, что в выражении константы диссоциации равновесные концентрации участников кислотно-основного равновесия должны быть возведены в степени, равные стехиометрическим коэффициентам. Однако эти коэффициенты не могут быть использованы для составления материального баланса и установления равновесных концентраций

без дополнительной информации. В случае, например, фосфорной кислоты схеме суммарной диссоциации



соответствует суммарная (общая) константа диссоциации

$$K_{1-3} = K_1 K_2 K_3 = \frac{[\text{H}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

где K_1 , K_2 и K_3 — ступенчатые константы диссоциации.

Однако 3H^+ в схеме диссоциации никоим образом не означает, что если принять $[\text{PO}_4^{3-}] = x$, то $[\text{H}^+] = 3x$, поскольку должна быть учтена концентрация продуктов ступенчатой диссоциации.

Расчет pH и концентрации других продуктов диссоциации многоосновных кислот рассмотрим на примере равновесий в водном растворе сероводорода.

Разница в ступенчатых константах диссоциации сероводородной кислоты при 25 °C составляет шесть порядков: $K_1^\circ = 1,0 \cdot 10^{-7}$ и $K_2^\circ = 1,3 \cdot 10^{-13}$. При таком соотношении в константах диссоциации и небольшом числовом значении K_1 для расчета концентрации ионов водорода в растворе H_2S можно ограничиться учетом диссоциации лишь по первой ступени и использовать уравнение (6.21). Принимаем в первом приближении, что $K_1^\circ = K_1$, $K_2^\circ = K_2$, и проводим расчет. В 0,1 М H_2S концентрация ионов водорода будет равна:

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

Если x — концентрация сульфид-ионов, образовавшихся по схеме (6.31), то концентрация ионов водорода в растворе с учетом обеих ступеней диссоциации будет $1,0 \cdot 10^{-4} + x$, а концентрация гидросульфид-ионов $[\text{HS}^-] = 1,0 \cdot 10^{-4} - x$. Подставляем эти равновесные концентрации в уравнение (6.32):

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

откуда

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

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

В растворах кислот, имеющих более высокие и более близкие одно к другому значения констант диссоциации, расчет производится методом последовательных приближений с использованием уравнения типа (6.23).

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

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

Подставим эти концентрации в выражение первой константы диссоциации:

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

Если

$$x \ll 0,15, \quad \text{то} \quad [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,15 - x \approx 0,15$$

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

Полученное значение подставляем в уравнение (6.23):

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

Новая подстановка дает:

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

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

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

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

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

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

откуда

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

Этому же значению $5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л равна концентрация ионов водорода, образующихся по второй ступени диссоциации. Она намного меньше концентрации ионов водорода за счет диссоциации по первой ступени

($6,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л), и, следовательно, для расчета концентрации ионов водорода в растворе в данном случае достаточно учесть диссоциацию кислоты только по первой ступени.

Можно отметить также, что в растворе кислоты концентрация аниона, образующегося по второй ступени диссоциации, близка к числовому значению константы диссоциации кислоты по второй ступени. Такой подход к расчету равновесий в растворе многоосновной кислоты во многих случаях оказывается вполне достаточным. Однако при близких значениях ступенчатых констант диссоциации необходимы более строгие методы расчета.

В ходе анализа кислотность раствора нередко приходится изменять, вводя реагенты кислотного-основного характера. В связи с этим рассмотрим, как влияет кислотность раствора на концентрацию продуктов ступенчатой диссоциации щавелевой кислоты:



Уравнение материального баланса для этой системы имеет вид

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

Если x_X — молярная доля одного из участников равновесий (6.33) и (6.34), то, очевидно,

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

а также

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] &= x_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0; \\ [\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= x_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} \cdot c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0; \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= x_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \cdot c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0. \end{aligned} \quad (6.35)$$

Молярные доли участников диссоциации кислоты выражаются соотношениями:

$$x_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0} = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}; \quad (6.36)$$

$$x_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0} = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}; \quad (6.37)$$

$$x_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0} = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}. \quad (6.38)$$

Концентрации $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ и $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ находим из выражений (6.33) и (6.34), считая, что $K_1^\circ = K_1$ и $K_2^\circ = K_2$:

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

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

При подстановке этих выражений в (6.36)—(6.38) и небольших преобразований получаем:

$$\begin{aligned} x_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} &= \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + K_1 \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]} + K_1 K_2 \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]^2}} = \\ &= \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2}; \end{aligned} \quad (6.39)$$

$$\begin{aligned} x_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} &= \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{\frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_1} + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + K_2 \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}^+]}} = \\ &= \frac{K_1[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2}; \end{aligned} \quad (6.40)$$

$$\begin{aligned} x_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} &= \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{\frac{[\text{H}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_2} + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \\ &= \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2}. \end{aligned} \quad (6.41)$$

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

Уравнения (6.39)—(6.41) позволяют рассчитывать долю каждой частицы, зная рН раствора и константы диссоциации независимо от концентрации щавелевой кислоты. Концентрация любой частицы может быть затем найдена по соотношениям (6.35). Рассчитаем по этим формулам долю каждой частицы в растворе щавелевой кислоты при рН 1,0:

$$\begin{aligned} x_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} &= \frac{(0,1)^2}{(0,1)^2 + 5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 + 5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}} = \\ &= \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{1,56 \cdot 10^{-2}} = 0,64; \\ x_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} &= \frac{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1}{1,56 \cdot 10^{-2}} = 0,36; \\ x_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} &= \frac{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}}{1,56 \cdot 10^{-2}} = 1,9 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Результаты расчета равновесий в растворе щавелевой кислоты при разных рН представлены графически на рис. 6.1. Как видно, доля недиссоциированных молекул $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с увеличением рН непрерывно убывает от 0,95 при рН0 до 0,15 при рН2 и до величины порядка 10^{-5} при рН5. Доля оксалат-ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ с увеличением рН возрастает от величины порядка $1 \cdot 10^{-4}$ при рН1,0 до 0,35 при рН4,0 и далее до $x \approx 1,0$ при рН7,0, после чего практически не меняется.

Доля гидрооксалат-ионов HC_2O_4^- при увеличении рН от 0,0 проходит через максимум при рН - 3. Чтобы найти концентрацию ионов водорода, при которой доля HC_2O_4^- достигает максимума, продифференцируем (6.40) по $[\text{H}^+]$ и производную приравняем нулю:

$$\frac{dx_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}}{d[\text{H}^+]} = \frac{K_1([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2)}{([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2)^2} - \frac{(2[\text{H}^+] + K_1)K_1[\text{H}^+]^2}{([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2)^2} = 0,$$

отсюда

$$[\text{H}^+]_{x-\text{max}} = \sqrt{K_1K_2}. \quad (6.42)$$

Подставляя в уравнение (6.42) значения констант диссоциации щавелевой кислоты, получаем

$$[\text{H}^+]_{x-\text{max}} = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}} = 1,70 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л или рН } 2,76.$$

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

Чтобы получить выражение для расчета максимальной доли HC_2O_4^- , подставляем $[\text{H}^+]_{x-\text{max}}$ из уравнения (6.42) в уравнение (6.40) и после небольшого упрощения находим:

$$x_{\text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{max})} = \frac{\sqrt{K_1/K_2}}{2 + \sqrt{K_1/K_2}} \quad (6.43)$$

Расчет по уравнению (6.43) для щавелевой кислоты приводит к результату:

$$x_{\text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{max})} = \frac{\sqrt{5,6 \cdot 10^{-2} / 5,4 \cdot 10^{-5}}}{2 + \sqrt{5,6 \cdot 10^{-2} / 5,4 \cdot 10^{-5}}} = 0,9417.$$

т. е. при рН2,76 накопление HC_2O_4^- -ионов в растворе максимально, его доля при этом рН составляет 0,9417. Рис. 6.1 также пока-

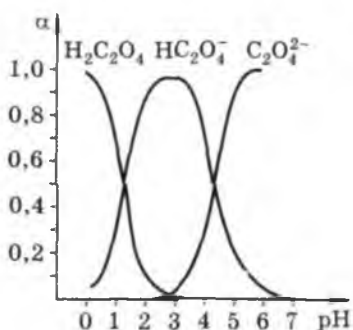


Рис. 6.1. Диаграмма равновесий в растворе щавелевой кислоты

зывает, что при любом значении рН в области примерно от 0,0 до 6,0 в растворе щавелевой кислоты в заметных количествах (не менее 5%) одновременно существуют две частицы: или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и HC_2O_4^- , или HC_2O_4^- и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

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



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

$$K_{\text{CO}_3^{2-}}^{\alpha(b)} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{K_w^{\circ}}{K_{2(\text{H}_2\text{CO}_3)}^{\circ}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,1 \cdot 10^{-4}. \quad (6.45)$$

Протолитическое взаимодействие анионов многоосновных кислот происходит ступенчато. Образовавшийся по уравнению (6.44) гидрокарбонат-ион HCO_3^- взаимодействует далее с водой:



$$K_{\text{HCO}_3^-}^{\alpha(b)} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{K_w^{\circ}}{K_{1(\text{H}_2\text{CO}_3)}^{\circ}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8}. \quad (6.47)$$

Константу $K_{\text{HCO}_3^-}^{\alpha(b)}$ можно назвать константой основной диссоциации гидрокарбонат-иона. Как видно, $K_{\text{CO}_3^{2-}}^{\alpha(b)} \gg K_{\text{HCO}_3^-}^{\alpha(b)}$.

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

Рассчитаем в качестве примера концентрацию OH^- -ионов и рН в 0,25М Na_2CO_3 , равновесия в растворе которого описываются схемами (6.44) и (6.46). Если x — равновесная концентрация OH^- -ионов, то и

$[\text{HCO}_3^-] = x$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,25 - x$. Подставляем равновесные концентрации в уравнение (6.45), полагая $K_{(6.45)}^{\circ} = K_{(6.45)}$:

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

и находим

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

Концентрацию ионов водорода в этом растворе рассчитываем по уравнению (6.15):

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

Равновесие взаимодействия по второй ступени можно считать с помощью уравнения (6.47), введя соответствующие значения равновесных концентраций.

Некоторые особенности присущи растворам амфолитов — веществ, способных и к присоединению, и к передаче протона (HC_2O_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} -ионы и т. д.). Например, HC_2O_4^- -ион наряду с диссоциацией по схеме (6.34) может выступать как акцептор протона:



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

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{OH}^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (6.48)$$

и уравнение материального баланса:

$$c_{\text{NaHC}_2\text{O}_4}^{\circ} = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]. \quad (6.49)$$

Концентрация ионов натрия равна исходной концентрации соли, поэтому вместо (6.48) можно записать:

$$c_{\text{NaHC}_2\text{O}_4}^{\circ} + [\text{H}^+] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{OH}^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]. \quad (6.50)$$

При вычитании уравнения (6.49) из (6.50) получаем

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

или с учетом констант равновесия (6.15), (6.33) и (6.34)

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + K_2 \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_1}. \quad (6.51)$$

Несложные преобразования (6.51) приводят к уравнению

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

решение которого дает

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1(K_w + K_2[\text{HC}_2\text{O}_4^-])}{K_1 + [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}}. \quad (6.52)$$

Это строгое уравнение можно несколько упростить, имея в виду, что в не слишком разбавленных растворах произведение $K_2[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ превышает K_w . Поэтому без существенной погрешности можно принять, что $K_1(K_w + K_2[\text{HC}_2\text{O}_4^-]) = K_1K_2[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ и вместо (6.52) записать приближенное уравнение

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_1 + [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}}. \quad (6.53)$$

Здесь можно рассмотреть два граничных случая.

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

$$K_1 + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \quad (6.54)$$

и из уравнения (6.53) получаем

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1K_2} \quad (6.55)$$

или

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}. \quad (6.56)$$

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

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

и, очевидно,

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

В обычных условиях анализа почти всегда реализуется условие (6.54), поэтому уравнение (6.55) часто используют в расчетах. Как видно, в растворах, содержащих амфолит типа NaHA средних и высоких концентраций, pH не зависит от концентрации. Равновесную концентрацию аниона HA^- , входящую в уравнение (6.53), обычно находят методом последовательных приближений, принимая в первом приближении, что равновесная концентрация равна исходной: $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = c_{\text{NaHC}_2\text{O}_4}^0$.

Раствор 0,15 М NaHC_2O_4 можно отнести к растворам средних концентраций. По приближенной формуле (6.56) в этом растворе

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

Расчет по более точной формуле (6.53) дает:

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

что достаточно близко к результатам приближенного расчета.

Расчет показал также, что в 0,1 М NaHC_2O_4 pH равен 2,86, в 005 М растворе этой соли pH 2,93, а в 0,01 М pH 3,19.

6.5.3. Аминокислоты

Общая формула аминокислоты имеет вид $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, где R может содержать также amino-, карбоксильную или иную группу. Наличие в молекуле аминокислоты протонодонорной и протонакцепторной групп обуславливает своеобразие кислотно-основных свойств таких соединений. В свое время энергично дискутировался вопрос о форме существования аминокислот в растворе. Так, например, простейшую аминокислоту глицин ($\text{R} = \text{H}$), имеющую в водном растворе почти нейтральную реакцию (pH6), можно было представить или в виде обычной молекулы $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, или в виде так называемого цвиттер-иона $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$, поскольку pH-метрическое титрование не могло дать достаточно обоснованного однозначного ответа в пользу той или другой модели. Было найдено лишь, что диссоциация глицина характеризуется величинами $\text{p}K_1 = 2,35$ и $\text{p}K_2 = 9,57$ и что максимально протонированная форма имеет вид $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, а полностью депротонированная — вид $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$.

Вопрос о форме существования аминокислот в растворе в пользу цвиттер-ионов был решен на основе результатов исследований различными физическими и физико-химическими методами (ИК-спектроскопия, ЯМР и др.). Весьма убедительными оказались также термодинамические данные о теплотах ионизации аминокислот. Было известно, что теплота протонирования карбоксильной группы карбоновых кислот не превышает 6 кДж/моль, а протонирование аминогруппы составляет -40 кДж/моль и больше. Опыт показал, что диссоциация глицина по первой ступени характеризуется величиной 4,2 кДж/моль, а по второй ступени состав-

ляет 44,0 кДж/моль. Это позволило интерпретировать pK_1 как величину, характеризующую диссоциацию карбоксильной группы, а pK_2 отнести к процессу диссоциации протонированной аминогруппы. Существование аминокислот в виде диттер-ионов было установлено и для других представителей этого класса соединений. Можно отметить лишь, что у разных аминокислот соотношение концентраций диттер-ионной и молекулярной форм изменяется в очень широких пределах, например, у глицина это соотношение составляет примерно $2,5 \cdot 10^5$ в пользу диттер-иона, а в растворе цистеина оно близко к 2.

При расчете равновесий раствор глицина можно рассматривать как монозамещенную соль двухосновной кислоты, рН которой рассчитывается по формуле (6.42) или, что то же по (6.56), т. е. раствор глицина имеет

$$pH = \frac{2,35 + 9,57}{2} = 5,96.$$

Это изоэлектрическая точка, т. е. точка, где частица электро нейтральна. Во внешнем электрическом поле она не мигрирует.

6.6. Буферные растворы

Многие реакции в растворе протекают в желаемом направлении только при определенной кислотности, и изменение рН часто приводит к изменению направления реакции и к появлению новых продуктов взаимодействия. Кислотность раствора может меняться в результате химической реакции, поэтому поддержание определенного значения рН часто является одним из решающих условий ее протекания. Заданное значение рН раствора поддерживается постоянным с помощью *буферных растворов*, которые представляют собой смесь кислоты и сопряженного основания. При введении в такую смесь небольших добавок сильной кислоты или сильного основания изменения рН не происходит вообще или оно очень невелико. Очень немного изменяется рН буферного раствора и при разбавлении.

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



Буферное действие такой системы связано с тем, что в ней имеется «противоядие» и против ионов водорода, и против гидро-

кисид-ионов. При введении в ацетатный буферный раствор сильной кислоты равновесие (6.57) несколько сдвинется влево, а при введении сильного основания — вправо. Поскольку в растворе в достаточном количестве имеются и уксусная кислота, и ацетат натрия, заметного изменения рН не происходит.

Справедливость этих рассуждений можно подтвердить следующим несложным расчетом. Найдем, как изменится рН буферного раствора, содержащего 0,1 М CH_3COOH и 0,1 М CH_3COONa , если к 100,0 мл раствора добавить 1,0 мл 1,0 М HCl или 1,0 мл 1,0 М NaOH . Сначала рассчитаем рН исходного буферного раствора указанной концентрации. Если x — концентрация ионов водорода ($x = [\text{H}^+]$), то, очевидно, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - x$, а $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 + x$. Подставляем эти значения в выражение для константы диссоциации уксусной кислоты $1,74 \cdot 10^{-5} = \frac{x(0,1 + x)}{(0,1 - x)}$ и находим, что $x = [\text{H}^+] = 1,74 \cdot 10^{-5}$ моль/л или рН 4,76.

При добавлении к этому раствору 1,0 мл 1,0 М HCl равновесие (6.57) сдвигается влево, концентрация CH_3COO^- уменьшается на 0,01 моль/л, а концентрация кислоты CH_3COOH на эту же величину увеличивается. Равновесные концентрации становятся равными:

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

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

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

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

отсюда

$$x = [\text{H}^+] = 2,13 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л или рН } 4,67.$$

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

Рассчитаем теперь изменение рН буферного раствора при добавлении к нему 1,0 мл 1,0 М NaOH . За счет разбавления NaOH до 100,0 мл концентрация OH^- -ионов уменьшается до 0,01 М. При внесении NaOH в буферный раствор в результате реакции концентрация CH_3COOH уменьшается на эту же величину, а концентрация CH_3COO^- -ионов увеличивается и в растворе установятся следующие равновесные концентрации:

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

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

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

При подстановке этих значений в выражение константы диссоциации уксусной кислоты получаем:

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

откуда

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

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

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

$$K = \frac{[\text{H}^+]c_B}{c_A} \quad \text{и} \quad [\text{H}^+] = K \frac{c_A}{c_B}. \quad (6.58)$$

При логарифмировании уравнения (6.58) получаем:

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

Или, меняя знаки на противоположные:

$$\text{pH} = \text{p}K + \lg \frac{c_B}{c_A}. \quad (6.59)$$

Формула (6.59) позволяет простейшим путем рассчитывать pH буферного раствора, если известен его состав, или, наоборот, находить состав раствора, который будет обеспечивать заданное значение pH.

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

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

или

$$\text{pH} = \text{p}K + \lg \frac{c_B + [\text{H}^+]}{c_A - [\text{H}^+]} \quad (6.60)$$

которую легко получить из выражения константы диссоциации кислоты.

Уравнение (6.60) можно решить обычным алгебраическим методом или, проще, методом последовательных приближений. В первом приближении концентрацию ионов водорода находят по формуле (6.58), а затем уточняют по (6.60).

Из формулы (6.59) следует, что pH буферного раствора определяется не столько собственно концентрациями компонентов раствора, сколько их отношением, поэтому при разбавлении раствора pH практически изменяться не будет.

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

$$\pi = \frac{dx}{d\text{pH}}, \quad (6.61)$$

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

Если добавляется сильное основание, то вместо уравнения (6.61) можно записать:

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

Обозначим сумму концентраций компонентов буферного раствора как c :

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

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

$$c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_{\text{HA}}} + [\text{A}^-]. \quad (6.62)$$

Из уравнения (6.62) получаем

$$[A^-] = \frac{cK_{HA}}{K_{HA} + [H^+]}. \quad (6.63)$$

Дифференцируем уравнение (6.63) по рН:

$$\frac{d[A^-]}{d\text{pH}} = \pi = -2,303[H^+] \frac{d[A^-]}{d[H^+]} = 2,303 \frac{K_{HA}c[H^+]}{(K_{HA} + [H^+])^2}. \quad (6.64)$$

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

Например, у ацетатного буферного раствора с рН 4,50

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

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

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

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

Состав раствора, при котором буферная емкость имеет максимальное значение, можно найти, если продифференцировать (6.64) и производную приравнять нулю:

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

отсюда получаем

$$[H^+] = K_{HA}. \quad (6.65)$$

В соответствии с уравнением (6.58) соотношение (6.65) реализуется, когда концентрации обоих компонентов буферного раствора равны между собой, и это будет условием максимального значения буферной емкости. Подставив уравнение (6.65) в

(6.64), получим соотношение для расчета максимального значения буферной емкости раствора, состав которого удовлетворяет условию (6.65):

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

Проведенные расчеты показали, что чем больше состав раствора отклоняется от рекомендуемого соотношением (6.65), тем меньше буферная емкость раствора. При соотношении компонентов 10 : 1 емкость ацетатного буфера составляет 0,19 с, а при соотношении 20 : 1 — только 0,010 с. Таким образом, буферные свойства проявляются в сравнительно узкой области рН, центр которой близок к значению рК. Обычно отношение концентраций компонентов буферного раствора c_A/c_B , или c_B/c_S находится в пределах от 10 : 1 до 1 : 10, что соответствует двум единицам рН, т. е. область буферного действия охватывает

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

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

6.7. Кислотно-основные индикаторы

Растворы кислот и оснований в подавляющем большинстве случаев бесцветны. Для определения реакции среды, а нередко и для приближенной оценки рН раствора используют кислотно-основные индикаторы, изменяющие свой цвет в зависимости от рН раствора (от лат. *indicare* — показывать, обнаруживать).

Первыми индикаторами этого рода были различные природные соединения, экстракты растений и т. д. Изменения окраски многочисленных растительных экстрактов, цветов, ягод и т. д. под действием кислот и щелочей были известны очень давно, и еще Р. Бойль отмечал невозможность даже перечисления тех ягод и цветов, которые давали этот эффект.

В конце XIX в. появились синтетические индикаторы — фенолфталеин, метиловый оранжевый и др., обладающие достаточной химической устойчивостью, постоянством и воспроизводимостью их цвета при изменении рН раствора, т. е. качествами, которых так недоставало многим растительным экстрактам.

Изменение цвета индикаторов с изменением рН раствора общеизвестно: метиловый оранжевый в кислой среде имеет красную окраску, а в щелочной — желтую.

По химической природе кислотно-основные индикаторы являются слабыми органическими кислотами или основаниями, частично диссоциирующими в растворе:



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

По теории ионных окрасок Оствальда недиссоциированные молекулы индикатора HInd и аниона Ind⁻ имеют разную окраску. Изменение цвета индикатора при изменении pH эта теория связывает со сдвигом равновесия диссоциации (6.66). С увеличением концентрации ионов водорода равновесие (6.66) сдвигается влево и раствор приобретает окраску HInd, при уменьшении кислотности возрастает концентрация Ind⁻ и окраска раствора изменяется. Если одна из форм индикатора (HInd или Ind⁻) бесцветна, индикатор называют одноцветным в отличие от двухцветных, у которых окрашены обе формы. У одноцветных индикаторов (например, фенолфталеина) при изменении pH происходит обесцвечивание раствора или появление окраски.

Равновесие (6.66) подчиняется закону действующих масс и количественно характеризуется константой диссоциации индикатора K_{HInd}° :

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

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

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (6.67)$$

Придадим уравнению (6.67) вид

$$\frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (6.68)$$

Соотношение (6.68) показывает, что с увеличением концентрации ионов водорода дробь [Ind⁻]/[HInd] будет уменьшаться и интенсивность желтой окраски поэтому также будет уменьшаться; если кислотность раствора снижать, то отношение [Ind⁻]/[HInd] будет расти и интенсивность желтой окраски будет увеличиваться. При логарифмировании уравнение (6.68) переходит в

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (6.69)$$

Глаз человека способен установить появление окрашенных частиц, если их содержание будет примерно в 10 раз или более превышать концентрацию других окрашенных частиц в растворе. Это означает применительно к уравнению (6.69), что если отношение $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ будет близко к значению 10/1 и больше, то цвет раствора на глаз будет восприниматься как цвет индикатора в форме Ind^- , а если отношение $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ будет близко к 1/10 и меньше, то цвет раствора будет восприниматься как цвет индикаторной формы HInd . В интервале отношений $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] > 10$ до $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}^+] < 0,1$ наблюдается промежуточная окраска индикатора. Уравнение (6.69) связывает интервал концентрационного отношения $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ от 10 до 0,1 с интервалом pH, в котором происходит изменение цвета индикатора.

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

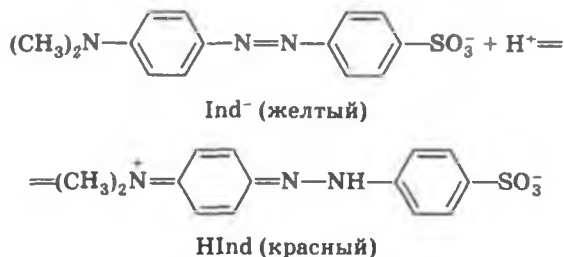
Чтобы его найти, подставим предельные значения отношения $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$, равные 10 и 0,1, в уравнение (6.69):

$$\Delta\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \text{p}K_{\text{HInd}} \pm 1. \quad (6.70)$$

Формула (6.70) показывает, что интервал перехода индикатора составляет примерно две единицы pH. Область pH, в которой находится интервал перехода индикатора, определяется $\text{p}K_{\text{HInd}}$. Если $\text{p}K_{\text{HInd}} < 7$, интервал перехода находится в кислой области, если $\text{p}K_{\text{HInd}} > 7$, — в щелочной. Соотношение (6.70) является приближенным, так как оно не учитывает спектральную чувствительность глаза и разницу в интенсивности окраски кислой и щелочной форм индикатора. У метилового оранжевого $\text{p}K_{\text{HInd}} = 3,46$. Из формулы (6.70) следует, что изменение цвета метилового оранжевого будет происходить в области pH от 2,46 до 4,46: экспериментально наблюдаемый интервал перехода этого индикатора лежит в области pH 3,1 — 4,4. У индикаторов, являющихся многоосновными кислотами, наблюдается несколько интервалов перехода. Например, у двухосновного тимолового синего $\text{p}K_{1(\text{H}_2\text{Ind})} = 1,65$ и $\text{p}K_{2(\text{H}_2\text{Ind})} = 9,20$, поэтому он имеет два интервала перехода. Первый интервал лежит в кислой области ($\Delta\text{pH} 1,2—2,8$), а второй — в щелочной ($\Delta\text{pH} 8,0—9,6$).

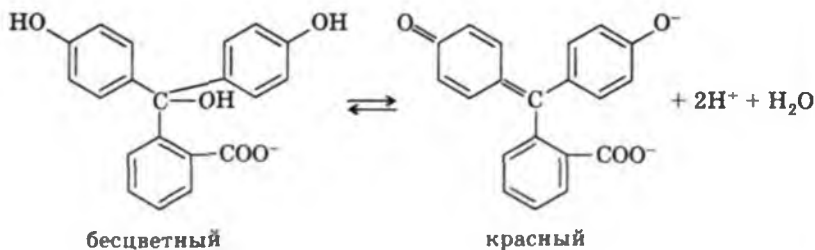
Изменение цвета индикатора связано с существенным изменением его молекулярной структуры. В соответствии с *хромофорной теорией* окраска соединения связана с наличием в его молекуле так называемых *хромофорных* групп, к которым относятся

NO_2^- , $-\text{N}=\text{N}-$, $\text{=C}_6\text{H}_4\text{=}$ и т. д., и *ауксохромных*, которые в присутствии хромофорных также влияют на окраску. Присоединение или отщепление протона по этой теории вызывает перестройку молекулы индикатора, в результате которой появляются новые или исчезают существовавшие ранее хромофорные группы и таким образом происходит изменение цвета индикатора. Более общее квантово-механическое толкование изменения окраски индикатора основано на рассмотрении изменений в распределении электронной плотности в процессах взаимодействия протона с индикатором. Структурные изменения в растворах метилового оранжевого при изменении рН можно представить схемой:



В воде, нейтральном и щелочном растворе метиловый оранжевый имеет желтую окраску (форма Ind^-), при подкислении структура молекулы изменяется и индикатор приобретает красную окраску (форма HInd).

Другим широко применяемым индикатором в методах кислотно-основного титрования является фенолфталеин, структурные изменения в молекуле которого также связаны с изменением рН. Упрощенная схема этих изменений имеет вид



В кислых и нейтральных растворах фенолфталеин бесцветен (HInd), в щелочной среде он приобретает красный цвет (форма Ind^-).

В качестве кислотно-основных или рН-индикаторов используются многие другие группы соединений: сульфоталеины (тимоловый синий и др.), трифенилметановые красители (метиловый фиолетовый и др.) и т. д.

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

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



Процесс (6.71) характеризуется константой протонирования $K_{пр}$:

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

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

Существенное влияние на константу диссоциации индикатора, его интервал перехода, область рН перехода, спектральные и другие свойства индикатора оказывают многие внешние факторы: температура, присутствие нейтральных электролитов, неводных растворителей, коллоидов и т. д. Наличие в растворе индикатора так называемых посторонних нейтральных электролитов вызывает солевой эффект. Уравнение (3.19) показывает, что чем выше заряд ионизированных форм индикатора ($HInd^{z-}$ или Ind^{z-}), тем заметнее будет солевой эффект, вызывающий обычно уменьшение числового значения pK_{HInd} , т. е. увеличение концентрационной константы диссоциации индикатора, и, как следствие, смещение интервала перехода. У биполярных цвиттер-ионов этот эффект сравнительно невелик. Изменение окраски индикатора часто связывают со сдвигом равновесия диссоциации индикатора, хотя в действительности введение электролита увеличивает диссоциацию не только индикатора, но и слабой кислоты, находящейся в растворе. Наличие нейтральных солей в растворе часто вызывает уменьшение интенсивности окраски индикатора.

Интервал и область перехода индикатора также зависят от температуры. Так, например, интервал перехода метилового

оранжевого при комнатной температуре лежит в области рН 3,1—4,4, а при 100 °С — в области 2,5—3,7. Здесь оказывает влияние изменение с температурой константы диссоциации индикатора, K_w и констант диссоциации других слабых кислот, находящихся в растворе. Следует отметить, что температурная чувствительность индикаторов ряда сульфопталеина и некоторых других индикаторов типа НInd невелика и они могут быть использованы в растворах при разной температуре без введения каких-либо поправок.

6.8. Функция кислотности Гаммета

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

$$K_B^{\circ} = \frac{a_H \cdot a_B}{a_{BH^+}} = \frac{[H^+][B]}{[BH^+]} \frac{\gamma_H \cdot \gamma_B}{\gamma_{BH^+}}$$

следует

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

или

$$pH = pK_B^{\circ} + \lg \frac{[B]}{[BH^+]} + \lg \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} \quad (6.72)$$

Величину

$$H_0 = pK_B^{\circ} + \lg \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (6.73)$$

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

Сравнение уравнений (6.72) и (6.73) показывает, что

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

$$H_0 = pH - \lg \frac{\gamma_{\text{н}}}{\gamma_{\text{ни}}} . \quad (6.74)$$

Функция Гаммета H_0 близка к pH в разбавленных растворах, когда можно пренебречь разницей между концентрацией и активностью растворенных веществ. Однако в концентрированных растворах разница между H_0 и pH будет весьма существенна, поскольку второй член правой части уравнения (6.74) в этом случае нулю не равен.

6.9. Влияние ионной силы и температуры на кислотно-основные равновесия

Как уже отмечалось, введение нейтральных электролитов в раствор слабой кислоты вызывает солевой эффект, проявляющийся в увеличении концентрационной константы диссоциации слабой кислоты. У одноосновных кислот в области средних значений ионной силы этот эффект невелик и им часто можно пренебречь. У многоосновных кислот продуктами диссоциации являются двухзарядные или еще более высокого заряда ионы, поэтому эффект ионной силы в соответствии с уравнением (3.19) увеличивается. Это всегда следует иметь в виду, хотя при проведении приближенных расчетов коэффициенты активности часто не учитываются. Учет эффекта ионной силы бывает совершенно необходим при сравнении, например, силы кислот, устойчивости комплексов и т. д. Обязательным условием сравнения является рассмотрение свойств при одинаковой ионной силе, созданной одним и тем же электролитом.

Зависимость констант диссоциации кислот и оснований от температуры в общем виде передается уравнением (4.12). Чем меньше тепловой эффект диссоциации, тем меньше изменяется с температурой константа диссоциации. После приближенного интегрирования и подстановки числовых значений в уравнение (4.11) получаем

$$\Delta H = 170 \Delta pK(20-30^\circ). \quad (6.75)$$

Из уравнения (6.75) следует, что тепловому эффекту в 5 кДж/моль соответствует изменение pK на 0,03 при изменении температуры на 10° . Тепловой эффект диссоциации многих слабых кислот и оснований в водных растворах находится в пределах от $-12,0$ до $12,0$ кДж/моль, что соответствует изменению pK примерно

на 0,071 единицы при изменении температуры на 10°. Это сравнительно небольшое число, поэтому во многих химико-аналитических расчетах кислотно-основных равновесий влиянием температуры пренебрегают.

Зависимость констант диссоциации от температуры часто бывает немонотонной. Во многих случаях с ростом температуры константы диссоциации сначала возрастают, а затем уменьшаются. Тепловой эффект диссоциации кислот неодинаков, поэтому изменение констант диссоциации с температурой у разных кислот имеет разный характер и сила кислот, характеризуемая величиной pK , с температурой изменяется неодинаково. Нередко одна кислота более сильная, чем другая при 25 °С, становится менее сильной, например, при 70 °С. Это показывает относительный характер всякого рода закономерностей в константах диссоциации и силе кислот и необходимость учета температурной зависимости pK .

6.10. Константа равновесия реакции кислотно-основного взаимодействия и изменение стандартной энергии Гиббса

Термодинамическая константа равновесия любого химического процесса связана с изменением стандартной энергии Гиббса в этом процессе уравнением (4.7). В качестве примера рассчитаем константу равновесия (6.44), зная $\Delta_f G^\circ_{298,15}$ участников реакции. Изменение стандартной энергии Гиббса в этом процессе в соответствии с уравнением (4.10) будет равно:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{(6.44)} = & \Delta_f G^\circ(\text{HCO}_3^-; \text{p-p, H}_2\text{O, станд. с., гип. недисс., 298,15K}) + \\ & + \Delta_f G^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p, H}_2\text{O, станд. с., 298,15K}) - \Delta_f G^\circ(\text{CO}_3^{2-}, \text{p-p, H}_2\text{O,} \\ & \text{станд. с., 298,15K}) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O, ж, 298,15K}). \end{aligned}$$

Подставляем в это уравнение справочные данные:

$$\Delta G^\circ_{(6.44)} = -586,56 - 157,32 - (-527,60) - (-237,23) = 20,95 \text{ кДж/моль.}$$

Константа равновесия по уравнению (4.8) будет равна:

$$\lg K_{(6.44)} = \frac{20950}{2,303 \cdot 8,319 \cdot 298,15} = -3,67 \text{ или } -4,33, \text{ что соответствует}$$

$$K = 2,1 \cdot 10^{-4}.$$

1. Какие вещества называют кислотами в теории Аррениуса и в теории Бренстеда—Лоури? Какие вещества называют основаниями, какие — амфолитами?
2. Что характеризует водородный показатель pH?
3. Как рассчитывается pH не слишком разбавленных растворов солей типа NaHCO_3 , Na_2HPO_4 ?
4. В растворах каких солей не самых низких концентраций pH не зависит от концентрации?
5. Как связаны степень диссоциации и константа диссоциации слабой кислоты?
6. Как влияет добавление одноименных ионов и постороннего электролита на степень и константу диссоциации слабой кислоты?
7. Как изменяется pH свежеперегнанной воды при хранении на воздухе?
8. Как связаны между собой константы кислотной и основной диссоциации?
9. Как влияют на кислотно-основные свойства растворенного вещества дифференцирующие и нивелирующие растворители?
10. Какие процессы называют реакциями протолиза?
11. Какие растворы называют буферными?
12. Что такое буферная емкость? Чем она характеризуется?
13. Как объясняет изменение окраски индикатора теория ионных окрасок?

ГЛАВА 7

Кислотно-основное титрование

7.1. Рабочие растворы

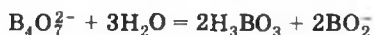
Рассмотрение каждого титриметрического метода включает наиболее существенные его особенности: химическое уравнение реакции титрования, приготовление и свойства рабочих растворов, виды кривых титрования, способы индикации точки эквивалентности, погрешность определения и практическое применение.

В методах кислотно-основного титрования основной является реакция передачи протона от титранта титруемому веществу или от титруемого вещества титранту. Реакции кислотно-основного взаимодействия характеризуются высокой скоростью, протекают строго стехиометрически.

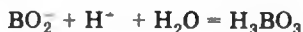
В качестве рабочих растворов используют растворы сильных кислот (HCl, H₂SO₄ и т. д.) концентрации от 0,05 до 1,0 моль/л или сильных оснований (NaOH, KOH, Ba(OH)₂ и т. д.) той же концентрации. Растворы кислот устойчивы и могут храниться без изменения сколь угодно долго. Растворы щелочей также устойчивы, однако их рекомендуется хранить в парафинированной или фторопластовой посуде, чтобы не допустить взаимодействия со стеклом. Необходимо также учитывать, что растворы щелочей поглощают диоксид углерода из воздуха.

Точную концентрацию титрованных растворов кислот и щелочей устанавливают по одному из первичных стандартных (установочных) веществ. Для стандартизации раствора кислоты часто используется карбонат натрия Na₂CO₃ (сода) или декагидрат тетрабората натрия Na₂B₄O₇ · 10H₂O (бура).

Бура при растворении взаимодействует с водой:



и образовавшийся метаборат титруют кислотой:



Таким образом, на 1 моль буры при титровании расходуется 2 моль H⁺:

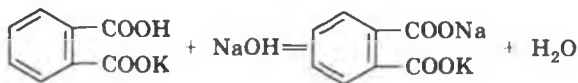


и молярная масса эквивалента буры равна:

$$M(1/2 Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 1/2 M(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = \\ = \frac{381,42}{2} = 190,71 \text{ г/моль.}$$

Достоинством буры как вещества для установки титра является большая молярная масса эквивалента.

Раствор щелочи стандартизируют по гидрофталату калия



и другим веществам (бензойной кислоте C₆H₅COOH, щавелевой кислоте и т. д.).

Если молярная концентрация эквивалента кислоты точно известна, этот раствор можно использовать для установления концентрации щелочи. Так же поступают и при определении концентрации кислоты, если известна концентрация щелочи.

Значительно сокращает затраты времени на приготовление титрованных растворов применение специальных ампул, выпускаемых промышленностью (фиксаналов). Фиксаналы содержат точно известное количество вещества. Растворение или разбавление содержимого фиксанала в мерной колбе позволяет сразу получить титрованный раствор.

7.2. Кривые титрования и выбор индикатора

В методах, основанных на реакциях кислотно-основного взаимодействия, кривые титрования обычно показывают зависимость рН раствора от объема добавленного титранта. Для построения кривой титрования рассчитывают значения рН: 1) до точки эквивалентности (т. э.); 2) в т. э. и 3) после т. э.

7.2.1. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,1 М HCl раствором 0,1 М NaOH при комнатной температуре. Для простоты расчета допустим, что объем раствора при титровании не изменяется* и разница между концентрацией и активностью ионов незначительна. Расчет кривой титрования начинается с расчета рН исходного титруемого раствора. Сильные кислоты и основания (щелочи) в водном растворе диссоциированы нацело, поэтому концентрация ионов H^+ будет равна концентрации HCl, т. е. 0,10М, и, следовательно, рН 1,00. Значения рН раствора HCl до точки эквивалентности будут определяться концентрацией неоттитрованной кислоты. При добавлении 10,0 мл щелочи в реакцию вступает 10% кислоты и в растворе остается 90% неоттитрованной HCl. Концентрация ионов водорода в этом растворе будет $[H^+] = 0,1 \cdot 0,9 = 0,09$ моль/л, т. е. $pH = -(\bar{2},95) = 1,05$. Если добавить 50,0 мл щелочи, прореагирует 50% исходного количества кислоты и концентрация ионов водорода в растворе составит $[H^+] = 0,1 \cdot 0,5 = 0,05$ моль/л, а $pH = -(\bar{2},70) = 1,30$. При объеме

* Чтобы учесть изменение концентрации веществ при титровании за счет увеличения объема раствора, следует вычисленное значение концентрации умножить на коэффициент $\frac{100}{100 + V}$, где V — объем добавленного титранта.

добавленной щелочи 90,0 мл в растворе останется 10% первоначального количества кислоты, т. е. $[H^+] = 0,1 \cdot 0,1 = 1,0 \times 10^{-2}$ моль/л и pH 2,00. При введении 99,0 мл щелочи в растворе будет $[H^+] = 0,1 \cdot 0,01 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и pH 3,00, а если добавить 99,9 мл, то $[H^+] = 0,1 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л и pH 4,00. В точке эквивалентности, когда вся кислота полностью прореагирует со щелочью, pH раствора определяется автопротолизом воды и становится равным 7,00.

После точки эквивалентности pH раствора будет определяться количеством добавленной щелочи. Концентрация OH^- -ионов растет пропорционально количеству добавленного NaOH. Если добавляется 0,1 мл NaOH, то $[OH^-] = 0,1 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[H^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 1,0 \cdot 10^{-10}$ моль/л и pH 10,00. При добавлении 1,0 мл щелочи $[OH^-] = 0,1 \cdot 10^{-2} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-14} / (1,0 \cdot 10^{-3}) = 1,0 \cdot 10^{-11}$ моль/л и pH 11,00.

Результаты проведенных расчетов представлены в табл. 7.1.

Таблица 7.1. Изменение pH при добавлении 0,1 М NaOH к 100,0 мл 0,1 М HCl

Добавлено 0,1 М NaOH, мл	$[H^+]$	pH	Добавлено 0,1 М NaOH, мл	$[H^+]$	pH
0,0	0,100	1,00	99,9	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,00
10,0	0,090	1,05	100,0	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,00
50,0	0,050	1,30	100,1	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00
90,0	0,010	2,00	101,0	$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,00
99,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,00			

По этим данным строим кривую титрования в координатах pH — $V(NaOH)$ (рис. 7.1). Прямую, параллельную оси абсцисс и при pH 7,0 пересекающую ось ординат, называют линией *нейтральности*. Прямую, параллельную оси ординат и пересекающую ось абсцисс при $V(NaOH) = 100,0$ мл, называют линией *эквивалентности*: левее этой прямой находятся растворы, содержащие избыток кислоты, правее — избыток щелочи. Точку пересечения кривой титрования с линией эквивалентности называют *точкой эквивалентности*, а пересечение кривой титрования с линией нейтральности называют *точкой нейтральности*. Как видно, при титровании сильной кислоты сильным основанием точка эквивалентности и точка нейтральности совпадают.

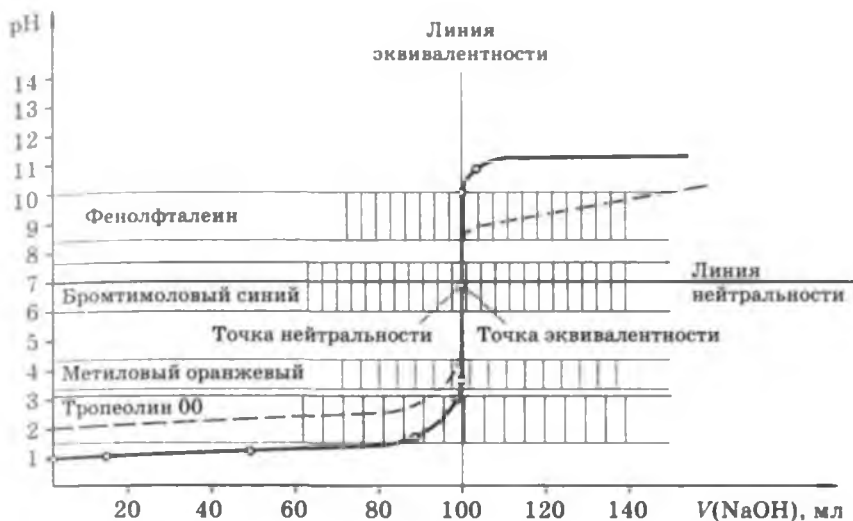


Рис. 7.1. Кривая титрования 100,0 мл 0,1М HCl 0,1М раствором NaOH

Общий вид кривой титрования довольно своеобразен. В начале титрования pH изменяется очень медленно. Кривая показывает, в частности, что, если оттитровать половину имеющегося количества кислоты ($V(\text{NaOH}) = 50,0$ мл), pH раствора изменится всего на 0,3 единицы по сравнению с исходным (от 1,00 до 1,30), если оттитровать 90%, то и тогда уменьшение pH составит лишь одну единицу. С уменьшением концентрации оставшейся кислоты изменение pH при титровании становится более резким. Оттитровывание кислоты от 90 до 99% вызывает изменение pH уже на единицу (от 2,00 до 3,00). Также на единицу (от 3,00 до 4,00) возрастает pH при оттитровывании от 99 до 99,9%, т. е. на 0,9%. Титрование последней 0,1% кислоты приводит к изменению pH на целых 3 единицы (от 4,00 до 7,00). Введение избытка в 0,1% NaOH по сравнению с эквивалентным количеством вызывает изменение pH также на 3 единицы, и pH раствора становится равным 10,00.

Резкое изменение pH в области точки эквивалентности называют скачком титрования.

Это наиболее существенная часть кривой титрования, так как по скачку титрования производится выбор индикатора для данного титрования и решаются некоторые другие вопросы. Область резкого изменения pH определяется константой равновесия реакции, протекающей при титровании, и концентрацией реагентов. Количественная оценка скачка устанавливается анали-

тиком в зависимости от заданной точности анализа. Погрешность многих титриметрических методов не превышает $\pm 0,1\%$, поэтому величиной скачка считают изменение рН от состояния, когда раствор недотитрован на $0,1\%$ к состоянию, когда он на $0,1\%$ перетитрован. Если допустимая погрешность анализа составляет 1% , то скачком титрования можно считать изменение рН от недотитрованного на 1% раствора до перетитрованного на эту величину. Другие пределы для определения скачка титрования встречаются редко. В рассматриваемом случае при интервале $\pm 0,1\%$ скачок титрования составляет $6,0$ единиц рН (от рН $4,0$ до рН $10,0$). На самом деле скачок титрования будет несколько меньше, так как при титровании происходит разбавление раствора и вблизи точки эквивалентности объем раствора увеличивается примерно в 2 раза. Более точно концентрацию ионов водорода можно найти с учетом объема добавленного титранта. При $V(\text{NaOH}) = 99,9$ мл она будет равна $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-4} \frac{100,0}{100,0 + 99,9} = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, откуда $\text{pH} = -\lg(5,7) = 4,3$. При $V(\text{NaOH}) = 100,1$ мл $[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-4} = \frac{100,0}{100,0 + 100,1} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л и рН $9,7$.

Таким образом, истинный скачок титрования будет от рН $4,3$ до рН $9,7$, т. е. насчитывать $5,4$ единицы рН, а не $6,0$, как это было получено без учета разбавления. Разница между приближенным и точным расчетом, как видно, невелика. При титровании сильных кислот сильными основаниями рН в точке эквивалентности определяется автопротолизом воды и не зависит от концентрации реагентов, при комнатной температуре он всегда равен $7,0$ (если пренебречь эффектом ионной силы).

Расчеты рН показывают, что величина скачка титрования зависит от концентрации реагирующих веществ. Чем меньше концентрация реагентов, тем меньше скачок титрования. На рис. 7.1 пунктиром нанесена кривая титрования $100,0$ мл $0,01$ М HCl раствором NaOH такой же концентрации. Скачок титрования в этом случае составляет только $4,0$ единицы рН (от рН $5,00$ до рН $9,00$). С уменьшением концентрации реагентов скачок уменьшается.

Повышение температуры вызывает увеличение ионного произведения воды, и это тоже уменьшает скачок титрования. Например, при 80°C ионное произведение воды равно $2,4 \cdot 10^{-13}$ и, следовательно, в точке эквивалентности при этой температуре будет $[\text{H}^+] = \sqrt{2,4 \cdot 10^{-13}} = 4,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л, что соответствует рН $6,31$. Ветвь кривой титрования до точки эквивалентности при всех температурах останется практически без изменений, так

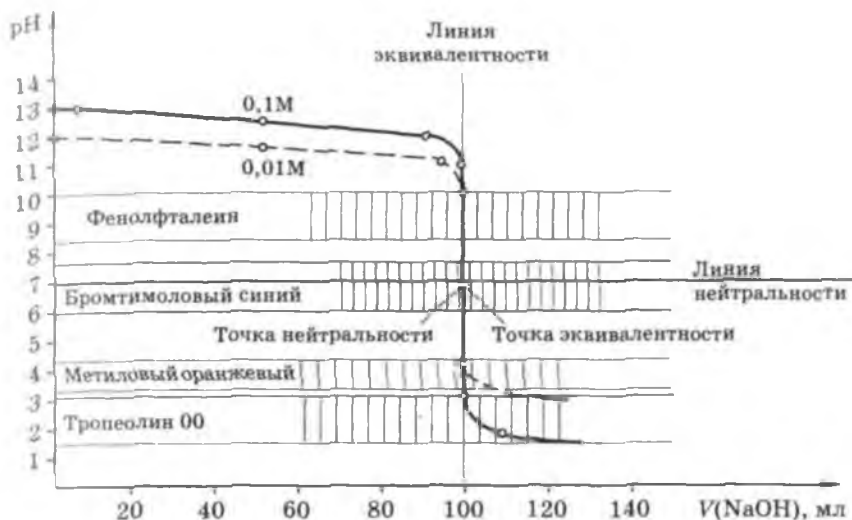


Рис. 7.2. Кривая титрования 100,0 мл 0,1М NaOH 0,1М раствором HCl

как она определяется концентрацией неоттитрованной кислоты. После точки эквивалентности, например, в момент, когда раствор HCl будет перетитрован на 0,1%, концентрация ионов водорода будет равна $[H^+] = \frac{2,4 \cdot 10^{-13}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 2,4 \cdot 10^{-9}$ моль/л и pH 8,62,

а не 10,00, как это было при комнатной температуре. Скачок титрования при 80 °C составит 4,6 единицы pH (от pH 4,00 до pH 8,62), а не 6,0 единиц, как это было при комнатной температуре.

Кривая титрования *сильного основания сильной кислотой* рассчитывается аналогично, представляя собой зеркальное изображение кривой титрования сильной кислоты сильным основанием (рис. 7.2). До точки эквивалентности pH раствора определяется концентрацией неоттитрованной щелочи, а после точки эквивалентности — концентрацией добавленной кислоты. В точке эквивалентности раствор нейтрален (pH 7,0). Величина скачка и его положение на кривой титрования остаются такими же, какими они были при титровании сильной кислоты сильным основанием.

Выбор индикатора. Для обнаружения точки эквивалентности в титриметрическом анализе применяют *индикаторы* (от лат. *indicare* — показывать, обнаруживать). В первых титриметрических определениях (1729) в качестве основания использовали карбонат калия (поташ) и точку эквивалентности устанавливали по прекращению выделения газа. Впоследствии в методе кислотно-основного титрования наиболее широкое распространение по-

лучили *цветные индикаторы*, окраска которых зависела от рН раствора. Первое титрование с применением цветного индикатора выполнил У. Льюис в 1767 г., и первым индикатором, использованным для этой цели, был лакмус, хотя индикаторные свойства различных растительных экстрактов были известны значительно раньше (см. раздел 6.7).

В конце XIX в. в практике титриметрического анализа стали применять *синтетические индикаторы*: сначала фенолфталеин, а затем азокрасители и другие соединения. Использование синтетических индикаторов позволило существенно повысить точность титриметрических методов анализа, так как растительные экстракты, представляющие собой смесь различных природных веществ, имели ограниченную устойчивость и не всегда давали воспроизводимые результаты. Из растительных экстрактов до настоящего времени сохранили определенное значение лишь лакмус и куркума, применяемые главным образом для качественных испытаний.

Кислотно-основные индикаторы (см. раздел 6.7) изменяют свою окраску в области интервала перехода независимо от того, достигнута или не достигнута точка эквивалентности.

Правильно выбранный индикатор изменяет окраску в области скачка титрования. Наблюдаемое при титровании резкое изменение цвета индикатора при добавлении лишь одной капли титранта связано с резким, в несколько единиц, изменением рН в области точки эквивалентности, точнее, в области скачка титрования. У неправильно выбранного индикатора изменение окраски может происходить задолго до наступления точки эквивалентности (в недотитрованных растворах) или после нее (в перетитрованных). В этих случаях для изменения цвета индикатора требуется не одна капля титранта, а несколько большее его количество.

Выбирают индикатор с помощью кривой титрования. Для этого на график кривой титрования наносят интервал перехода индикатора. У правильно выбранного индикатора интервал перехода полностью или частично перекрывается скачком титрования. Если такого перекрытия нет, индикатор для данного титрования не подходит. На рис. 7.1 нанесены интервалы перехода нескольких индикаторов. Тропеолин 00 имеет интервал перехода в области рН от 1,4 до 3,2 и для данного титрования является явно не подходящим. Метилоранж с интервалом перехода от 3,1 до 4,4 частично захватывает скачок титрования и для этого титрования вполне может быть использован. Для титрования 0,01 М HCl он уже непригоден. Отличным индикатором для рассматриваемого титрования является бромтимоловый синий, интервал перехода которого находится в середине скачка титрования (рН 6,0—7,6), с этим индикатором

тором можно титровать и 0,01 М НСl. Фенолфталеин также может быть использован для данного титрования, так как его интервал перехода (рН 8,2—10,0) захватывает область скачка титрования.

Величину рН, при которой заканчивается титрование с данным индикатором, называют *показателем титрования* и обозначают символом рТ. Показатель титрования находится обычно в середине интервала перехода индикатора. У метилового оранжевого рТ 4,0, у фенолфталеина 9,0 и т. д. Правило выбора индикатора можно также сформулировать, пользуясь понятием рТ. Индикатор пригоден для данного титрования, если его рТ лежит в пределах скачка титрования. Эти же приемы используют при выборе индикатора, когда сильное основание титруют сильной кислотой.

Ошибки титрования. Пригодность того или иного индикатора для данного титрования можно количественно характеризовать *индикаторной ошибкой титрования*, возникающей из-за несовпадения рТ и рН в точке эквивалентности. При титровании сильной кислоты сильным основанием и наоборот ошибка может быть *водородной* или *гидроксидной*. Водородная, или Н⁺-ошибка, возникает, если рТ < 7, т. е. когда при титровании сильной кислоты щелочью в растворе после окончания титрования остается некоторое количество неоттитрованной кислоты. Для гидроксидной ошибки при титровании сильной кислоты характерно рТ > 7, что указывает на избыточное содержание в растворе сильного основания по сравнению с эквивалентным.

Водородную ошибку можно оценить следующим образом. Если титруется V (мл) раствора кислоты концентрации c, то по окончании титрования объем раствора увеличивается примерно до 2V (так как титрант имеет такую же концентрацию), концентрация ионов водорода становится равной $1,0 \cdot 10^{-pT}$ и количество ионов Н⁺ в конечном растворе составит $\frac{10^{-pT} 2V}{1000}$ моль. Процентное отношение этой величины к исходному количеству кислоты равно Н⁺-ошибке:

$$\delta H^+ = \frac{1,0 \cdot 10^{-pT} 2V \cdot 1000}{1000cV} 100\% = 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-pT}}{c} 100\%. \quad (7.1)$$

При неодинаковых концентрациях NaOH и НСl множитель 2 следует заменить на множитель $\frac{V(\text{NaOH}) + V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$. При титровании 0,1 М НСl с метиловым оранжевым водородная ошибка $\delta H^+ = 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{0,1} 100\% = 0,2\%$. Для данного титрования метиловый

оранжевый оказывается вполне удовлетворительным индикатором. При титровании 0,01 М НСl в присутствии метилового оранжевого Н⁻ -ошибка составляет: $\delta\text{H}^+ = 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-2}} 100\% = 2,0\%$.

Это уже больше обычно допустимой ошибки, следовательно, для титрования разбавленных растворов НСl метиловый оранжевый непригоден.

Гидроксидная ошибка рассчитывается аналогично. Концентрация ионов водорода в растворе после окончания титрования равна 10^{-pT} , а концентрация гидроксид-ионов $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = 1,0 \times 10^{-(14 - pT)}$. Следовательно, в растворе по окончании титрования содержится $\frac{1,0 \cdot 10^{-(14 - pT)} \cdot 2V}{1000}$ моль щелочи (V — объем анализируемого раствора).

В процентах к исходному количеству кислоты (или эквивалентному количеству щелочи) это составляет:

$$\begin{aligned} \delta\text{OH}^- &= \frac{1,0 \cdot 10^{-(14 - pT)} 2V 1000}{1000cV} \cdot 100\% = \\ &= \frac{2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-(14 - pT)}}{c} \cdot 100\%. \end{aligned} \quad (7.2)$$

По формуле (7.2) рассчитывается гидроксидная ошибка титрования.

Если концентрации кислоты и щелочи не одинаковы, в формулу (7.2) вместо коэффициента 2 следует ввести множитель $\frac{V(\text{NaOH}) + V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$.

Титрование V (мл) 0,1 М НСl раствором NaOH такой же концентрации с фенолфталеином в качестве индикатора заканчивается при pT 9,0. Гидроксидная ошибка этого титрования $\delta\text{OH}^- = 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-(14 - 9)}}{0,1} 100\% = 0,02\%$. Ошибка титрования 0,01 М НСl в тех же условиях составит 0,2%. Если в качестве индикатора взять не фенолфталеин, а, например, ализариновый желтый, у которого pT 11, 0, то в этом случае $\delta\text{OH}^- = 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-(14 - 11)}}{0,1} 100\% = 2,0\%$, а в 0,01 М НСl ошибка будет уже доходить до 20%. Такой индикатор для данного титрования явно не подходит.

Известное значение имеет также ошибка титрования, вызываемая тем, что рН-индикаторы имеют кислотно-основную при-

роду и переход индикатора из одной формы в другую требует расхода реагента. С уменьшением количества индикатора эта ошибка уменьшается, в связи с чем при титровании рекомендуется обходиться минимальным количеством индикатора.

Кроме концентрации индикатора, на изменение его окраски оказывает влияние ряд других факторов. Сюда относятся, как уже отмечалось, концентрация электролитов и других веществ в растворе, растворенный CO_2 , а также температура и так называемые спиртовая и белковая ошибки.

Влияние концентрации электролитов на состояние и окраску индикаторов имеет довольно сложный характер. Состояние равновесия в растворе индикатора (6.66) в первом приближении контролируется зависимостью pK_{HInd} от ионной силы (3.19) (солевая ошибка). Эта ошибка относительно высока для индикаторов сульффталеинов, имеющих высокий заряд щелочной формы, и невелика у азоиндикаторов. В общем следует сказать, что с ростом концентрации электролита у индикатора-кислоты интервал перехода смещается в область более низких значений pH, а у индикаторов-оснований — в сторону более высоких pH. Кроме того, присутствие в растворе электролита обычно вызывает уменьшение интенсивности окраски индикатора.

Влияние CO_2 связано с растворимостью диоксида в воде, которая, естественно, возрастает в щелочных растворах. Поэтому все индикаторы, имеющие интервал перехода в нейтральной или щелочной области (например, фенолфтаlein), чувствительны к CO_2 , в связи с чем при титровании щелочных растворов не рекомендуется интенсивное перемешивание особенно при приближении к точке эквивалентности. Эффективным оказывается также кипячение раствора для удаления CO_2 .

Температура влияет на величину pK_{HInd} так же, как и на величину любой другой константы равновесия [уравнение (4.11)], и, следовательно, влияет на интервал перехода индикатора и интенсивность его окраски. Однако титрование кислот и оснований обычно проводят при температурах, близких к комнатной, а небольшие колебания температуры не оказывают существенного влияния на интервал перехода индикатора и его показатель титрования pT .

Спиртовая ошибка вызывается тем, что растворы индикаторов обычно готовятся на спирте и, таким образом, в анализируемый раствор вместе с индикатором вносится некоторое количество спирта. Его количество невелико, поэтому спиртовая ошибка незначительна. В неводных и смешанных растворителях свойства индикаторов (интервал перехода и pT) меняются существенно.

Присутствие в водном растворе белковых веществ и макромолекул может существенно изменить интервал перехода индикатора (белковая ошибка). Она уменьшается, когда при титровании положительно заряженных коллоидов применяют индикатор-основание, а в случае отрицательно заряженных — индикатор-кислоту.

7.2.2. Кривая титрования слабой одноосновной кислоты сильным основанием

Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,1 М CH_3COOH раствором 0,1 М NaOH .

В начальной точке кривой титрования pH раствора будет определяться диссоциацией уксусной кислоты:



или упрощенно:



Расчет равновесия в растворе слабой одноосновной кислоты см. на с. 95.

В соответствии с уравнением (6.21) $[\text{H}^+] = \sqrt{Kc}$; $[\text{H}^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $\text{pH} = -(\bar{3},11) = 2,89$.

При добавлении в этот раствор гидроксида натрия в результате реакции появится эквивалентное количество ацетат-иона, который в смеси с уксусной кислотой образует ацетатный буферный раствор. Концентрацию ионов водорода в этом растворе, а также всю ветвь кривой титрования до точки эквивалентности можно рассчитать по формуле (6.59) или более точно по (6.60). Если добавим в раствор 9,0 мл 0,1 М NaOH , то в результате реакции концентрация уксусной кислоты упадет до $\sim 0,091$ моль/л и в растворе появятся ацетат-ионы концентрации $\sim 0,009$ моль/л. Концентрация ионов водорода в этом растворе будет: $[\text{H}^+] = 1,74 \times 10^{-5} \cdot \frac{0,091}{0,009} = 1,74 \cdot 10^{-4}$ моль/л, откуда $\text{pH} = -(\bar{4},24) = 3,76$.

При добавлении 50,0 мл щелочи прореагирует 50% уксусной кислоты. Следовательно, в растворе останется 0,05 моль/л недиссоциированных молекул кислоты и 0,05 моль/л ацетат-ионов.

Подставив эти значения в расчетную формулу, можно рассчитать концентрацию ионов водорода в растворе: $[\text{H}^+] = 1,74 \times 10^{-5}$ моль/л и $\text{pH} = (\bar{5},24) = 4,76$. Добавление 91,0 мл щелочи приводит к появлению в растворе 0,091 моль/л ацетат-ионов и уменьшению концентрации недиссоциированной уксусной кис-

лоты до 0,009 моль/л. Подставив равновесные концентрации в расчетную формулу при условии $[H^+] \ll 0,009$, получим $[H^+] = 1,74 \cdot 10^{-5} \frac{0,009}{0,091} = 1,74 \cdot 10^{-6}$ моль/л и $pH = -(\overline{6,24}) = 5,76$.

Если добавить 99,0 мл NaOH, то концентрация ацетат-ионов возрастет до $\sim 0,099$, а концентрация молекул уксусной кислоты упадет до $\sim 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. По аналогии с предыдущим расчетом получим $[H^+] = 1,74 \cdot 10^{-5} \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{0,099} = 1,74 \cdot 10^{-7}$ моль/л и pH 6,76.

При добавлении 99,9 мл NaOH в растворе останется только 0,1% первоначального количества уксусной кислоты и ее концентрация будет $0,1 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а с учетом диссоциации $[CH_3COOH] = 1,0 \cdot 10^{-4} - [H^+]$. Концентрация ацетат-ионов в этом растворе с погрешностью 0,1% будет равна 0,1 моль/л, а ионов водорода составит $1,74 \cdot 10^{-5} \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 1,74 \cdot 10^{-8}$ моль/л и pH 7,76.

Эквивалентное количество щелочи (100,0 мл NaOH) приведет к образованию в растворе 0,1 моль/л ацетат-ионов. Ацетат-ион, являясь слабым основанием, сообщает раствору щелочную реакцию:



Константа основности ацетат-иона:

$$K_{CH_3COO^-}^b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_{CH_3COOH}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,75 \cdot 10^{-10}.$$

По формуле (6.26) находим

$$[OH^-] = \sqrt{5,75 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,60 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Отсюда

$$[H^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,60 \cdot 10^{-6}} = 1,32 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л и } pH = -(\overline{9,12}) = 8,88.$$

После точки эквивалентности pH раствора определяется количеством добавленной щелочи. Избыток щелочи в 0,1 мл при разбавлении до 100,0 мл создает в растворе концентрацию ионов

$$[OH^-] = \frac{0,1 \cdot 0,10}{100,0} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л, т. е. } pH$$
 10,0.

При избытке NaOH в 1,00 мл концентрация ионов $[OH^-]$ в растворе будет $\frac{0,1 \cdot 1,00}{100} = 1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л и pH 11,00.

Результаты проведенных расчетов представлены в табл. 7.2.

Таблица 7.2. Изменение pH при добавлении
0,1 М NaOH к 10,0 мл 0,1 М CH₃COOH

Добавлено 0,1 М NaOH, мл	[CH ₃ COOH]	[CH ₃ COO ⁻]	[H ⁺]	pH
0,0	0,09868	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$	2,88
9,0	0,091	0,009	$1,74 \cdot 10^{-4}$	3,76
50,0	0,050	0,050	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
91,0	0,009	0,091	$1,74 \cdot 10^{-6}$	5,76
99,0	0,001	0,099	$1,74 \cdot 10^{-7}$	6,76
99,9	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,0999 - 0,1	$1,74 \cdot 10^{-8}$	7,76
100,0	$7,60 \cdot 10^{-6}$	0,1	$1,32 \cdot 10^{-9}$	8,88
100,1	—	0,1	$1,00 \cdot 10^{-10}$	10,00
101,0	—	0,1	$1,00 \cdot 10^{-11}$	11,00

Построенная по этим данным кривая титрования уксусной кислоты раствором NaOH представлена на рис. 7.3. Как видно, pH раствора до точки эквивалентности изменяется плавно, хотя и с более высоким угловым коэффициентом, чем при титровании сильной кислоты. Линия нейтральности пересекается с кривой титрования еще до точки эквивалентности. В области точки эквивалентности ($\pm 0,1\%$) наблюдается скачок титрования от pH 7,76 до pH 10,00, а точка эквивалентности находится при pH 8,88. Ха-

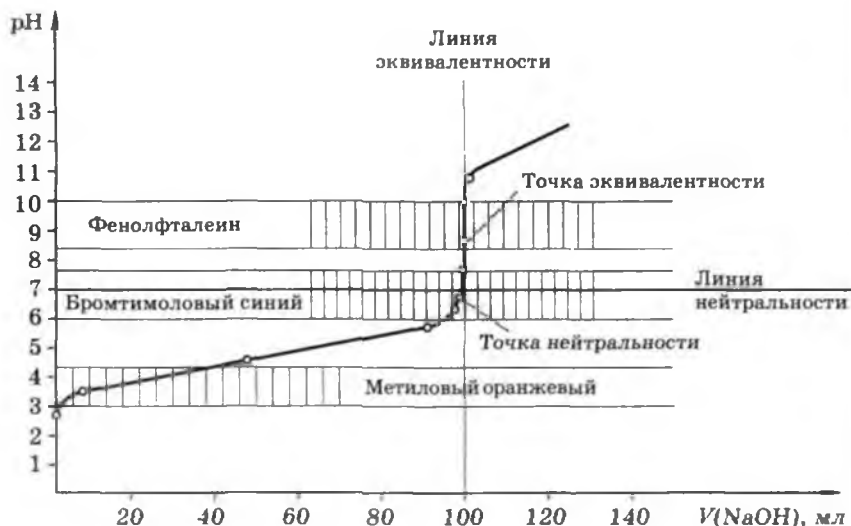


Рис. 7.3. Кривая титрования 100,0 мл 0,1М CH₃COOH 0,1М раствором NaOH

рактерной особенностью кривых титрования слабых одноосновных кислот является несовпадение точки эквивалентности с точкой нейтральности и расположение точки эквивалентности в щелочной области, так как в точке эквивалентности образуется основание, сопряженное с титруемой кислотой. Скачок титрования 0,1 М CH_3COOH намного меньше, чем хлороводородной или другой сильной кислоты, и составляет всего 2,3 единицы рН вместо 6 единиц при титровании 0,1 М HCl . С уменьшением концентрации кислоты и увеличением температуры скачок уменьшается. Он уменьшается также с уменьшением константы диссоциации кислоты.

Индикаторы и индикаторные ошибки при титровании слабой кислоты. Рис 7.3 показывает, что интервалы перехода бромтимолового синего и метилового оранжевого не перекрываются скачком титрования уксусной кислоты и, следовательно, для данного титрования оба индикатора непригодны. Наиболее подходящим индикатором для титрования уксусной кислоты является фенолфталеин, окрашивающий раствор в точке эквивалентности в красный (пурпурный) цвет.

Выбор индикатора или оценку его пригодности можно сделать также на основании индикаторных ошибок титрования. При титровании слабой кислоты может возникнуть гидроксидная и кислотная индикаторные ошибки. Гидроксидная ошибка рассчитывается по формуле (7.2). Если при титровании 0,1 М уксусной кислоты в качестве индикатора взять фенолфталеин с pT 9,0, гидроксидная ошибка $\delta_{\text{OH}^-} = 2 \frac{10^{-(14-9)}}{0,1} 100\% = 0,02\%$, что подтверждает пригодность фенолфталеина для данного титрования. Кислотная, или HA -ошибка, обусловлена наличием в растворе неоттитрованной слабой кислоты. Эта ошибка определяется отношением

$$\delta_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]},$$

где $[\text{HA}]$ — концентрация неоттитрованной кислоты; $[\text{A}^-]$ — концентрация оттитрованной.

Процент неоттитрованной кислоты равен $\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-] + [\text{HA}]} 100\%$, однако в конце титрования $[\text{A}^-] \gg [\text{HA}]$ и $[\text{A}^-] + [\text{HA}] \approx [\text{A}^-]$, поэтому

$$\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-] + [\text{HA}]} \approx \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}.$$

Из выражения константы диссоциации слабой кислоты HA легко получить соотношение

$$\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K},$$

но $[H^+] = 10^{-pT}$, а $K = 10^{-pK}$ и, следовательно,

$$\delta_{HA} = \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{10^{-pT}}{10^{-pK}} = 10^{pK - pT}. \quad (7.3)$$

Если ограничить НА-ошибку значением 0,1%, то это будет означать, что доля неоттитрованной кислоты составит 0,001 от общего количества кислоты (или, что в данном случае одно и то же, от количества оттитрованной кислоты): $\frac{[HA]}{[A^-]} < 10^{-3}$. Подставляя это соотношение в уравнение (7.3), получаем $10^{pK - pT} < 10^{-3}$ или, логарифмируя,

$$pT > pK + 3. \quad (7.4)$$

Следовательно, для титрования слабой кислоты, имеющей константу диссоциации K , будут пригодны только те индикаторы, у которых pT на 3 единицы или больше превышает pK . Например, для титрования уксусной кислоты могут быть использованы индикаторы, у которых $pT \geq 4,76 + 3 = 7,76$, и, следовательно, метиловый оранжевый будет явно не подходящим, как это уже было установлено. Условию (7.4) для титрования уксусной кислоты удовлетворяет фенолфталеин ($pT 9,0$). Разумеется, могут быть использованы и многие другие индикаторы, удовлетворяющие условию (7.4), если гидроксидная ошибка не будет превышать заданного предела.

Ализариновый желтый Р имеет $pT 11,0$ и с точки зрения условия (7.4) его можно использовать для титрования уксусной кислоты. Однако гидроксидная ошибка в этом случае составляет по (7.2): $\delta_{OH^-} = 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-(14-11)}}{0,1} 100\% = 2\%$, что примерно на порядок превышает обычную погрешность титриметрических определений, и, следовательно, для данного титрования этот индикатор применять не следует.

7.2.3. Кривая титрования слабого основания сильной кислотой

Начальная точка такой кривой характеризует равновесие в растворе слабого основания. Если титруется аммиак, то pH раствора будет определяться равновесием



Концентрацию OH^- -ионов в 0,1 М растворе NH_3 можно вычислить по формуле (6.26): $[\text{OH}^-] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,33 \times 10^{-3}$ моль/л, откуда $[\text{H}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,33 \cdot 10^{-3}} = 7,52 \cdot 10^{-12}$ моль/л и $\text{pH} = -(\overline{12,88}) = 11,12$.

При добавлении к 100,0 мл этого раствора 9,0 мл 0,1 М HCl концентрация NH_3 снизится до 0,091 моль/л, а иона NH_4^+ увеличится до 0,009 моль/л. В результате образуется смесь слабого основания и его сопряженной кислоты, т. е. буферный раствор. Его pH может быть рассчитан по уравнению (6.59) с учетом (6.13): $\text{pH} = 14,00 - 4,75 + \lg \frac{0,091}{0,009} = 10,25$. По этому же соотношению и при условии постоянства объема (100,0 мл) рассчитывается остальная часть кривой титрования вплоть до точки эквивалентности. Результаты расчета представлены в табл. 7.3.

Таблица 7.3. Изменение pH при добавлении 0,1 М HCl к 100,0 мл 0,1 М NH_3

Добавлено 0,1 М HCl , мл	$[\text{NH}_3]$	$[\text{NH}_4^+]$	$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$	pH
50,0	0,050	0,050	1,0	9,25
91,0	0,009	0,091	0,1	8,25
99,0	$1 \cdot 10^{-3}$	0,099	$1,0 \cdot 10^{-2}$	7,25
99,9	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0999	$1,0 \cdot 10^{-3}$	6,25

В точке эквивалентности в растворе существует только слабая кислота NH_4^+ , которая находится в протолитическом равновесии с водой:



Концентрация ионов водорода в этом растворе $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{NH}_4^+} c_{\text{NH}_4^+}} = \sqrt{5,68 \cdot 10^{-10} \cdot 0,10} = 7,54 \cdot 10^{-6}$ моль/л и $\text{pH} = -(\overline{6,88}) = 5,12$.

После точки эквивалентности pH раствора определяется количеством добавленной кислоты. При добавлении 0,1 мл 0,1 М HCl к 100,0 мл в растворе будет $[\text{H}^+] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100,0} = 1,0 \times 10^{-4}$ моль/л, т. е. pH 4,00. Добавление 1,0 мл кислоты в тот же объем приведет к $[\text{H}^+] = \frac{0,1 \cdot 1,0}{100,0} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что соот-

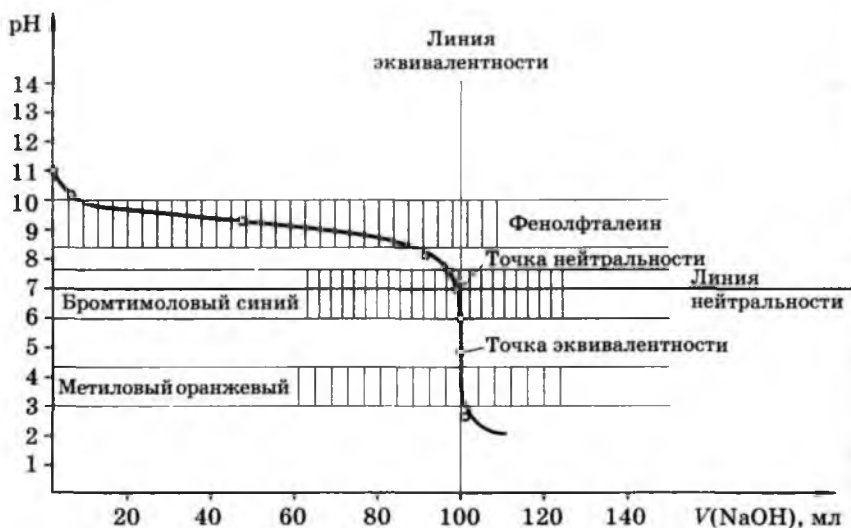


Рис. 7.4. Кривая титрования 100,0 мл 0,1М NH₃ 0,1М раствором HCl

ветствует pH 3,00. Кривая титрования аммиака, построенная по этим данным, представлена на рис. 7.4. Здесь можно отметить плавное уменьшение pH в ходе титрования и скачок в области точки эквивалентности. Скачок титрования полностью находится в кислой области.

Точка эквивалентности расположена при pH 5,12 и, очевидно, не совпадает с точкой нейтральности. Скачок титрования 0,1 М аммиака в пределах $\pm 0,1\%$ от точки эквивалентности находится в пределах pH от 6,25 до 4,00 и составляет примерно 2,3 единицы pH, что намного меньше скачка титрования сильной щелочи (6 единиц pH).

7.2.4. Кривые титрования многоосновных [полипротонных] кислот и оснований

Основное различие в расчетах кривой титрования одно- и многоосновных кислот связано со ступенчатой диссоциацией многоосновных кислот и, как следствие, с возможным существованием двух или более скачков титрования. Кривая титрования многоосновной кислоты до первой точки эквивалентности рассчитывается по тем же соотношениям, которые использовались для расчета кривой титрования одноосновной кислоты (6.21), (6.58), учитывая диссоциацию многоосновной кислоты только по

первой ступени. Возможность титрования кислоты с заданной точностью по первой точке эквивалентности зависит от соотношения ступенчатых констант диссоциации кислоты.

Рассмотрим с этой точки зрения кислоту H_2A , ступенчатая диссоциация которой



характеризуется константами K_1 и K_2 :

$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}; \quad K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}.$$

Титрование кислоты H_2A по первой ступени с погрешностью, не большей чем 1%, означает, что взаимодействие кислоты со щелочью по первой ступени должно пройти не менее чем на 99%, а по второй — не более чем на 1%. Эти условия можно записать в виде соотношений

$$\frac{[HA^-]}{[H_2A]} > \frac{99}{1} \quad (7.5)$$

и

$$\frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} < \frac{1}{99}. \quad (7.6)$$

Но из выражения констант диссоциации следует:

$$\frac{K_1}{[H^+]} = \frac{[HA^-]}{[H_2A]}; \quad (7.7)$$

$$\frac{K_2}{[H^+]} = \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}. \quad (7.8)$$

При сочетании уравнений (7.5) с (7.7) и (7.6) с (7.8) получаем:

$$\frac{K_1}{[H^+]} > \frac{99}{1}; \quad (7.9)$$

$$\frac{K_2}{[H^+]} < \frac{1}{99}. \quad (7.10)$$

Величины $[H^+]$ в уравнениях (7.9) и (7.10) относятся к одному и тому же раствору и поэтому равны между собой. Деление уравнения (7.9) на (7.10) и последующее упрощение приводят к соотношению

$$\frac{K_1}{K_2} > 99 \cdot 99 \quad \text{или} \quad \frac{K_2}{K_1} > 10^4. \quad (7.11)$$

Отношение (7.11) показывает, что титрование многоосновной кислоты по первой ступени с погрешностью, не большей одного

процента, возможно, если вторая константа диссоциации будет на 4 порядка меньше, чем первая. Аналогичный расчет показывает, что, если различие в константах диссоциации будет составлять 6 или более порядков, погрешность определения может быть снижена до 0,1%.

Например, у фосфорной кислоты $pK_1 = 2,12$; $pK_2 = 7,21$ и $pK_3 = 12,38$. Вторая константа диссоциации отличается от первой примерно на 5 порядков, следовательно, погрешность титрования фосфорной кислоты по первой ступени будет меньше 1%, но больше чем 0,1%. У щавелевой кислоты $pK_1 = 1,25$, $pK_2 = 4,27$, поэтому погрешность титрования щавелевой кислоты по первой ступени будет превышать 1%.

Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,1 М H_3PO_4 раствором 0,100 М NaOH. В первой точке кривой титрования по уравнению (6.21) находим: $[H^+] = \sqrt{7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1} = 2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л и pH 1,55. Уточнения этого приближенного значения практически не требуется, так как на выбор индикатора оно не влияет. После добавления 9,0 мл щелочи равновесная концентрация $H_2PO_4^-$ составит $0,009 + [H^+]$, а недиссоциированной кислоты — $[H_3PO_4] = 0,091 - [H^+]$. Подставляем равновесные концентрации в выражение константы диссоциации кислоты по первой ступени:

$$\frac{[H^+](0,009 + [H^+])}{0,091 - [H^+]} = 7,6 \cdot 10^{-3}.$$

Допуская в первом приближении $[H^+] \ll 0,009$ и, как следствие этого, $0,009 + [H^+] \approx 0,009$, а $0,091 - [H^+] \approx 0,091$, получаем $[H^+] = 7,6 \cdot 10^{-3} \frac{0,091}{0,009} = 7,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Ответ показывает,

что допущение $[H^+] \ll 0,009$ моль/л в данном случае не оправдывается. Для получения правильного результата следует использовать метод последовательных приближений или решить квадратное уравнение. Решение квадратного уравнения дает:

$$[H^+] = -\frac{0,009 + 7,6 \cdot 10^{-3}}{2} + \sqrt{\left(\frac{-0,009 + 7,6 \cdot 10^{-3}}{2}\right)^2 + 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0091} = -1,92 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л и } pH = -(\bar{2},28) = 1,72.$$

При добавлении 50,0 мл NaOH в растворе установятся новые равновесные концентрации: $[H^+]$, $[H_2PO_4^-] = 0,05 + [H^+]$ и $[H_3PO_4] = 0,05 - [H^+]$. Тогда можно записать $\frac{[H^+](0,05 + [H^+])}{0,05 - [H^+]} = 7,6 \cdot 10^{-3}$.

В первом приближении по уравнению (6.58) находим $[H^+] = 7,6 \times 10^{-3}$ моль/л и подставляем это в (6.60):

$$[H^+] = 7,6 \cdot 10^{-3} \frac{0,05 - 7,6 \cdot 10^{-3}}{0,05 + 7,6 \cdot 10^{-3}} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Повторяем приближение еще раз:

$$[H^+] = 7,6 \cdot 10^{-3} \frac{0,05 - 5,6 \cdot 10^{-3}}{0,05 + 5,6 \cdot 10^{-3}} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л и } pH = -(\bar{3},78) = 2,22.$$

Этим результатом можно ограничиться, так как следующее приближение изменений уже не вызывает. Таким же путем можно получить, что после добавления 90,0 мл NaOH концентрация ионов водорода в растворе стала $6,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л и pH 3,17, а при добавлении 99,0 мл щелочи $[H^+]$ уменьшилась до $7,0 \cdot 10^{-5}$ (pH 4,15). Добавление 100,0 мл 0,1 М NaOH соответствует первой точке эквивалентности при титровании фосфорной кислоты. В этой точке pH можно рассчитать по формуле (6.56):

$$= \frac{2,12 + 7,21}{2} = 4,67 \text{ или } [H^+] = 2,16 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л. Если в этот}$$

раствор добавить еще 1,0 мл раствора щелочи, что будет соответствовать общему объему NaOH 101,0 мл, равновесные концентрации ионов будут составлять: $[H_2PO_4^-] = 0,099 - [H^+]$; $[HPO_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3} + [H^+]$. Концентрацию ионов водорода можно рассчитать по формуле (6.58):

$$[H^+] = 6,2 \cdot 10^{-8} \frac{0,099}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 6,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л и } pH = -(\bar{6},79) = 5,21.$$

Этот результат удовлетворяет условию $[H^+] \ll 10^{-3}$ моль/л, поэтому последующие приближения не требуются. Таким же путем можно получить другие точки на кривой титрования до второй точки эквивалентности (табл. 7.4).

Таблица 7.4. Изменение pH при добавлении 0,1 М NaOH к 100,0 мл 0,1 М H_3PO_4

Добавлено 0,1 М NaOH, мл	$[H_2PO_4^-]$	$[HPO_4^{2-}]$	$\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]}$	$[H^+]$	pH
109,0	0,091	0,009	10	$6,2 \cdot 10^{-7}$	6,21
150,0	0,050	0,050	1,0	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
191,0	0,009	0,091	0,10	$6,2 \cdot 10^{-9}$	8,21
199,0	0,001	0,099	0,01	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21

При добавлении 200,0 мл щелочи достигается вторая точка эквивалентности и рН в растворе рассчитывается по соотношению (6.56):

$$\text{pH} = \frac{7,21 + 12,38}{2} = 9,80 \text{ или } [\text{H}^+] = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Участок кривой титрования фосфорной кислоты, соответствующий диссоциации по третьей ступени, рассчитывается аналогично, однако в области третьей точки эквивалентности скачка не наблюдается, так как константа диссоциации фосфорной кислоты по третьей ступени очень мала ($4,2 \cdot 10^{-13}$). По полученным данным строим кривую титрования фосфорной кислоты (рис. 7.5).

Как показывает этот рисунок, кривая титрования имеет два четко выраженных скачка титрования. Первый скачок соответствует достижению первой точки эквивалентности, когда кислота оттитровывается по первой ступени, второй скачок характеризует конец титрования кислоты по второй ступени. При необходимости оттитровать фосфорную кислоту по третьей ступени диссоциации в раствор вводят CaCl_2 , в результате чего образуется малорастворимый $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:



а выделившийся H^+ титруют обычным методом.

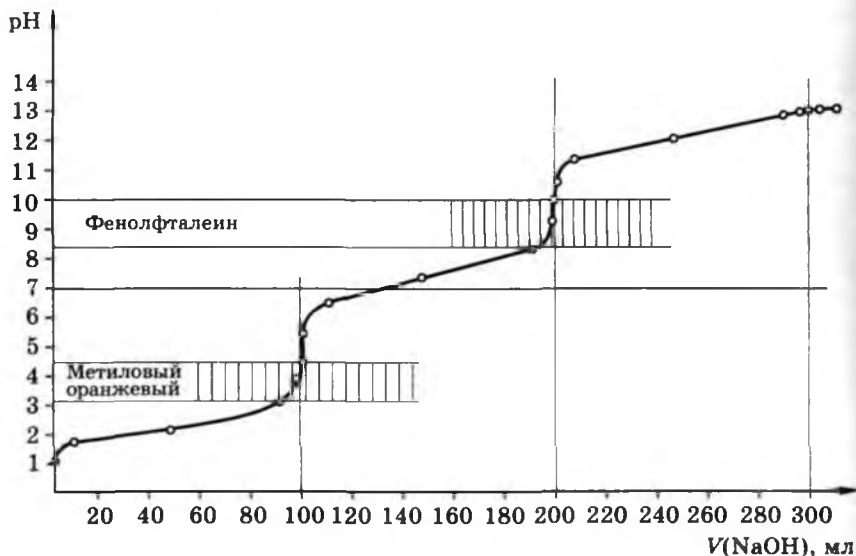


Рис. 7.5. Кривая титрования 100,0 мл 0,1М H_3PO_4 0,1М раствором NaOH

Интервалы перехода метилового оранжевого и фенолфталеина, нанесенные на рис. 7.5, показывают, что метиловый оранжевый изменяет свой цвет в области первой точки эквивалентности, а фенолфталеин — в области второй. Таким образом, фосфорную кислоту можно оттитровать как одноосновную, если в качестве индикатора взять метиловый оранжевый, и как двухосновную, если использовать фенолфталеин.

Соли слабых многоосновных кислот и щелочных металлов являются слабыми основаниями. Например, в водных растворах карбоната натрия, калия и других щелочных металлов устанавливается равновесие:



Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,1 М Na_2CO_3 раствором 0,1М HCl . Расчет протолитических равновесий типа (7.12) см. в разделах 6.5.1 и 6.5.2. Концентрации ионов водорода в 0,1М Na_2CO_3 (начальная точка кривой титрования) рассчитывается по формуле (6.28):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}}{0,100}} = 2,2 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

$$\text{и } \text{pH} = -(\overline{12,34}) = 11,66.$$

Если к 100,0 мл 0,1М Na_2CO_3 добавить 9,0 мл 0,1 М HCl , то в растворе установится равновесие



Это буферный раствор, где CO_3^{2-} — основание, а HCO_3^- — сопряженная кислота и концентрация ионов водорода может быть рассчитана по уравнению (6.58):

$$[\text{H}^+] = K_2 \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-11} \frac{0,009}{0,091} = 4,8 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л и } \text{pH } 11,32.$$

Вся остальная часть кривой титрования до точки эквивалентности рассчитывается аналогично. Результаты расчета представлены в табл. 7.5.

Таблица 7.5. Изменение pH при добавлении
0,10 М HCl к 100,0 мл 0,1 М Na_2CO_3

Добавлено 0,1 М HCl , мл	$[\text{CO}_3^{2-}]$	$[\text{HCO}_3^-]$	$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$	$[\text{H}^+]$	pH
50,0	0,05	0,05	1,0	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
91,0	0,009	0,091	10	$4,8 \cdot 10^{-10}$	9,32
98,0	0,002	0,098	49	$2,35 \cdot 10^{-9}$	8,63

В точке эквивалентности, соответствующей стехиометрическому образованию амфолита HCO_3^- , рН находится по формуле (6.56):

$$\text{pH} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,34.$$

После первой точки эквивалентности с протоном взаимодействует HCO_3^- -ион и образуется угольная кислота (избыток которой свыше 0,03 М разлагается на CO_2 и H_2O):



Это также буферный раствор, но HCO_3^- здесь уже — основание, а H_2CO_3 — сопряженная кислота.

Равновесная концентрация ионов водорода в этом растворе до второй точки эквивалентности рассчитывается по уравнению

$$[\text{H}^+] = K_1 \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,5 \cdot 10^{-7} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} \text{ моль/л.}$$

Результаты расчета представлены в табл. 7.6.

Т а б л и ц а 7.6. Изменение рН при добавлении 0,10 М НСl к 100,0 мл 0,1М Na_2CO_3

Добавлено 0,1 М НСl, мл	$[\text{HCO}_3^-]$	$[\text{H}_2\text{CO}_3]^*$	$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$	$[\text{H}^+]$	рН
109,0	0,091	0,009	0,1	$4,5 \cdot 10^{-8}$	7,35
150,0	0,050	0,050	1,0	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
191,0	0,009	0,091	10	$4,5 \cdot 10^{-6}$	5,35
199,0	0,001	0,099	10^2	$4,5 \cdot 10^{-5}$	4,35

* Цифры этой колонки условны, поскольку не учитывается растворимость CO_2 в воде.

В точке эквивалентности образуется слабая угольная кислота H_2CO_3 и концентрация ионов водорода в растворе рассчитывается по формуле (6.21): $[\text{H}^+] = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = 2,12 \cdot 10^{-4}$ моль/л или рН 3,67. После точки эквивалентности рН раствора определяется количеством добавленной кислоты. Избыток в 1,0 мл 0,1 М НСl создаст в растворе $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, т. е. рН 3,0, а 10,0 мл НСl приведут к $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л или рН 2,0. По полученным данным строим кривую титрования Na_2CO_3 (рис. 7.6). Кривая титрова-

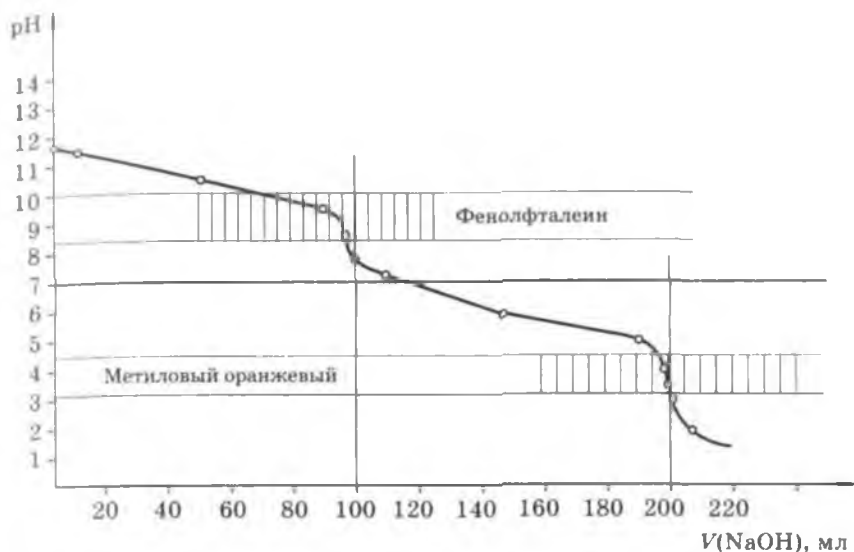


Рис. 7.6. Кривая титрования 100,0 мл 0,1M Na_2CO_3 0,1M раствором HCl

ния имеет два достаточно четко выраженных скачка, соответствующих первой и второй точкам эквивалентности.

Индикаторы и индикаторные ошибки при титровании слабого основания. Из рассмотренных на рис. 7.4 трех индикаторов наиболее подходящим для титрования аммиака, как видно, будет метиловый оранжевый, имеющий pT 4,0, а наименее подходящим — фенолфталеин, обесцвечивание которого произойдет задолго до точки эквивалентности. В недотитрованных растворах слабого основания, когда pT больше, чем pH в точке эквивалентности, необходимо контролировать щелочную ошибку титрования, а в перетитрованных растворах — водородную, или H^+ -ошибку.

Щелочная, или MOH -ошибка, определяется отношением

$$\delta_{\text{MOH}} = \frac{[\text{MOH}]}{[\text{M}^+]}, \quad (7.13)$$

где $[\text{MOH}]$ — концентрация неоттитрованного основания; $[\text{M}^+]$ — концентрация оттитрованного.

Относительная погрешность за счет не полностью оттитрованного вещества будет равна $\frac{[\text{MOH}]}{[\text{M}^+] + [\text{MOH}]} 100\%$. Поскольку в конце титрования $[\text{M}^+] \gg [\text{MOH}]$, то $\frac{[\text{MOH}]}{[\text{M}^+] + [\text{MOH}]} \approx \frac{[\text{MOH}]}{[\text{M}^]}$, откуда и получается формула (7.13).

Выражение для константы диссоциации слабого основания МОН можно представить в виде

$$\frac{[\text{МОН}]}{[\text{М}^+]} = \frac{[\text{ОН}^-]}{K^b} \quad (7.14)$$

В момент прекращения титрования с данным индикатором $[\text{H}^+] = 10^{-pT}$, а

$$[\text{ОН}^-] = 10^{-(14-pT)} \quad \text{и} \quad K^b = 10^{-pK^b} \quad (7.15)$$

Подставляя эти соотношения в (7.13) и (7.14), получаем

$$\delta\text{МОН} = \frac{10^{-(14-pT)}}{10^{-pK^b}} = 10^{pK^b+pT-14} \quad (7.16)$$

По уравнению (7.16) рассчитывается щелочная ошибка титрования.

Если вместо K^b использовать обычно проводимую в современных справочниках константу диссоциации сопряженной кислоты $K_{\text{НА}}$, связанную с K^b соотношением (6.13), то вместо (7.16) получим

$$\delta\text{МОН} = \frac{[\text{МОН}]}{[\text{М}^+]} = 10^{pT-pK_{\text{НА}}} \cdot 100\% \quad (7.17)$$

Титрование с бромтимоловым синим заканчивается при рН 7,2. Поскольку при титровании аммиака в точке эквивалентности рН 5,12 будет сделана МОН-ошибка: $\delta\text{МОН} = 10^{4,75+7,2-14,0} = 1,0 \cdot 10^{-2}$, т. е. индикаторная ошибка в этом случае составит примерно 1%.

У метилового оранжевого рТ 4,0, поэтому при титровании с этим индикатором раствор аммиака будет перетитрован, и, таким образом, сделана H^+ -ошибка, составляющая по уравнению (7.1):

$$\delta\text{H}^+ = 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{0,1} 100\% = 0,2\%. \quad \text{Следовательно, метиловый оранжевый}$$

является вполне подходящим индикатором.

При титровании Na_2CO_3 по первой ступени с фенолфталеином (рТ 9,0) будет сделана МОН-ошибка, которая рассчитывается по уравнению (7.17): $\delta\text{МОН} = 10^{9,0-10,32} \cdot 100\% = 4,8\%$. Если взять для этого титрования тимоловый синий (рТ 8,4 в щелочной области), то $\delta\text{МОН} = 10^{8,4-10,32} \cdot 100\% = 1\%$. Как видно, применение тимолового синего позволяет получить более точные результаты. Известным достоинством фенолфталеина в этом титровании является его обесцвечивание в точке эквивалентности, что позволяет использовать в этом же растворе другой индикатор для титрования по второй ступени. Если для титрования полученного гидрокарбоната взять метиловый оранжевый (рТ 4,0), то $\delta\text{H}^+ = 2(10^{-4}/0,1)100\% = 0,2\%$. Таким образом, Na_2CO_3 можно титро-

вать кислотой до NaHCO_3 с фенолфталеином и до H_2CO_3 с метиловым оранжевым. Титрование по второму скачку будет иметь более высокую точность.

Обычная погрешность титриметрического метода составляет 0,1%. Если принять, что щелочная ошибка равна или меньше этого значения, то, очевидно, $\frac{[\text{MOH}]}{[\text{M}^+]} \leq 10^{-3}$. При подстановке этого условия в уравнение (7.16) получаем

$$10^{pK^b + pT - 14} \leq 10^{-3} \quad (7.18)$$

или в логарифмической форме

$$pT < 11 - pK^b. \quad (7.19)$$

Если вместо K^b взять константу диссоциации сопряженной кислоты K_{HA} ($K_{\text{HA}} K^b = K_w$), то вместо уравнения (7.19) получим

$$pT < pK_{\text{HA}} - 3,0. \quad (7.20)$$

Соотношения (7.19) и (7.20) можно также использовать для выбора индикатора. Если pT индикатора удовлетворяет условию (7.19) или (7.20) и H^+ -ошибка не превышает заданного значения, индикатор пригоден для данного титрования. У аммиака $pK^b = 4,75$, поэтому для титрования аммиака будут пригодны индикаторы, у которых в соответствии с уравнением (7.19) $pT \leq 6,25$. Этому условию не удовлетворяют ни фенолфталеин, у которого pT 9,0, ни бромтимоловый синий, имеющий pT 7,2, и, следовательно, они для данного титрования с погрешностью 0,1% непригодны. Удовлетворяет соотношению (7.19) метиловый оранжевый, у которого pT 4,0 и H^+ -ошибка при титровании 0,1 М раствором кислоты составляет 0,2%. Таким же путем можно подобрать индикатор для титрования Na_2CO_3 и других слабых оснований.

7.2.5. Кривые титрования смеси кислот и смеси оснований

Простейшими смесями этого типа являются смеси сильных кислот, сильной и слабой кислоты и двух слабых кислот. В смеси сильных кислот методом кислотно-основного титрования можно установить только общую суммарную концентрацию кислот, раздельное определение компонентов невозможно. Кривая титрования смеси сильных кислот не отличается от кривой титрования одной сильной кислоты, изображенной на рис. 7.1. Для титрова-

ния смеси кислот используют индикаторы, пригодные для определения индивидуальных соединений этого класса.

Титрование сильной кислоты в присутствии слабой и определение обоих компонентов такой смеси возможно, если константа (константы) диссоциации слабой кислоты будет удовлетворять определенным условиям. Выясним, при каких условиях сильная кислота в присутствии слабой может быть оттитрована с относительной погрешностью не более чем 1% (слабая кислота в этот момент прореагирует со щелочью, очевидно, не более чем на 1%). Если слабая кислота HA оттитрована не более чем на 1%, то, очевидно,

$$\frac{[A^-]}{[HA]} < \frac{1}{100}.$$

Из выражения константы диссоциации следует:

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K}{[H^+]}, \quad (7.21)$$

отсюда $K < 1 \cdot 10^{-2} [H^+]$.

В момент, когда будет оттитровано 99% сильной децимолярной кислоты, концентрация ионов водорода в растворе составит $0,1 \cdot 0,01 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, т. е. в растворе будет pH 3,0. Константа диссоциации слабой кислоты, рассчитанная по уравнению (7.21), показывает верхний предел величины, при которой возможно определение сильной кислоты с относительной погрешностью не более 1%: $K < 1 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3}$, т. е. $K < 1 \cdot 10^{-5}$. Вполне понятно, что чем меньше константа диссоциации слабой кислоты и чем больше концентрация сильной, тем более точным будет определение сильной кислоты. Критерий $K < 1 \cdot 10^{-5}$ показывает, например, что относительная погрешность определения хлороводородной кислоты в присутствии уксусной ($K(CH_3COOH) = 1,74 \times 10^{-5}$) превысит 1%. В присутствии щавелевой ($K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$) или фосфорной ($K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$) кислот относительная погрешность определения HCl будет еще больше.

При титровании сильной кислоты в присутствии слабой концентрация ионов водорода в области точки эквивалентности будет определяться взаимодействием как $H^+ + OH^- = H_2O$, так и $HX + OH^- = X^- + H_2O$. Рассчитаем равновесные концентрации в области скачка титрования ($\pm 1,0\%$) смеси 0,1 М HCl + 0,1 М HAc раствором 0,1 М $NaOH$. При добавлении 99,0 мл $NaOH$ в растворе установятся следующие равновесные концентрации:

$$[OH^-] = x; [Ac^-] = y; [HAc] = 0,1 - y; [H^+] = 1 \cdot 10^{-3} + x + y.$$

Запишем выражения для констант K_{HAc} и K_w и возьмем их отношение:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}][\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-14}} = 1,76 \cdot 10^9.$$

Подставим сюда равновесные концентрации:

$$\frac{y}{(0,1 - y)x} = 1,76 \cdot 10^9 \text{ или, так как } y \ll 0,1, \text{ получим } \frac{y}{x} = 1,76 \cdot 10^8. \text{ Подставляем это соотношение в } K_w:$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = (1 \cdot 10^{-3} + x + 1,76 \cdot 10^8 x)x = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Решение этого квадратного уравнения дает:

$$x = [\text{OH}^-] = 5,21 \cdot 10^{-12}; y = [\text{Ac}^-] = 1,76 \cdot 10^8 \cdot 5,21 \cdot 10^{-12} = 9,17 \cdot 10^{-4};$$

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-3} + 5,21 \cdot 10^{-12} + 9,17 \cdot 10^{-4} = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ и pH } 2,72.$$

Разумеется тот же результат получится, если

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,21 \cdot 10^{-12}} = 1,92 \cdot 10^{-3}.$$

В точке эквивалентности $[\text{H}^+] = x + y$, а обозначения равновесных концентраций других частиц остаются без изменений.

Решение квадратного уравнения

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = (x + y)(x) = (x + 1,76 \cdot 10^8 x)x = 1 \cdot 10^{-14}$$

дает:

$$x = [\text{OH}^-] = 7,54 \cdot 10^{-12};$$

$$y = [\text{Ac}^-] = 1,76 \cdot 10^8 \cdot 7,54 \cdot 10^{-12} = 1,33 \cdot 10^{-3};$$

$$[\text{H}^+] = 1,33 \cdot 10^{-3} + 7,54 \cdot 10^{-12} = 1,33 \cdot 10^{-3}$$

или

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{7,54 \cdot 10^{-12}} = 1,33 \cdot 10^{-3}, \text{ pH } 2,88.$$

Однако если бы титровалась только HCl, то в точке эквивалентности был бы pH 7,0.

При добавлении 101,0 мл NaOH равновесные концентрации частиц становятся равными:

$$[\text{Ac}^-] = 1 \cdot 10^{-3} + [\text{H}^+]; [\text{HAc}] = 0,099 - [\text{H}^+]$$

и

$$[\text{H}^+] = 1,76 \cdot 10^{-5} \frac{0,099 - [\text{H}^+]}{1 \cdot 10^{-3} + [\text{H}^+]} = 1,76 \cdot 10^{-3}, \text{ pH } 2,75.$$

Скачок титрования составляет, как видно, всего 0,13 единицы рН. Конечно, титровать 0,1 М НСl в присутствии 0,1 М НAc с точностью $\pm 1,0\%$ невозможно. Оно оказывается практически возможным с точностью около $\pm 10,0\%$, когда рН изменяется от 2,0 (0,1 М НСl оттитрована на 90%) до 3,76 (0,1 М НAc оттитрована на 10%).

Кривая титрования смеси НСl и CH_3COOH представлена на рис. 7.7. На кривой можно видеть два скачка титрования, причем скачок, соответствующий оттитровыванию НСl, невелик.

Таким образом, смесь хлороводородной и уксусной кислот может быть проанализирована с использованием двух индикаторов: метилового оранжевого и фенолфталеина. Титрование с метиловым оранжевым позволяет рассчитать примерное, с относительной погрешностью в несколько процентов, количество хлороводородной кислоты, а по результатам титрования с фенолфталеином — более точно определить суммарное содержание обеих кислот.

Титрование смеси двух слабых кислот практически не отличается от титрования двухосновной кислоты, которое подробно рассмотрено в разделе 7.2.4. Определение более сильной кислоты в этой смеси с относительной погрешностью 1% возможно, если константы диссоциации кислот различаются на 4 порядка или

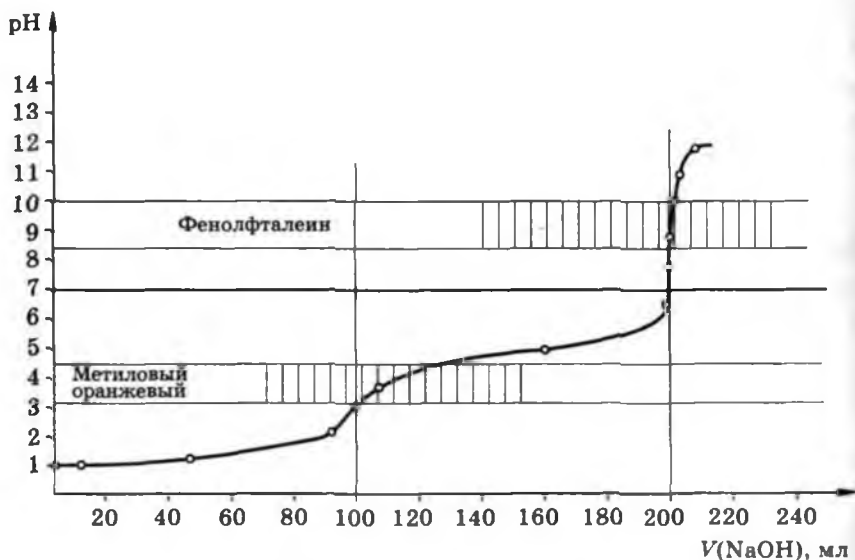
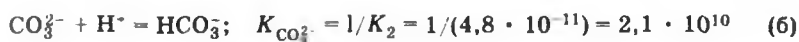
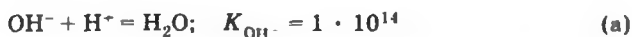


Рис. 7.7. Кривая титрования смеси 0,1М НСl и 0,1М CH_3COOH 0,1М раствором NaOH

больше. Значение рН в точке эквивалентности, соответствующей содержанию более сильной кислоты, рассчитывается по уравнению (6.56). Эти же соотношения используют при расчете кривых титрования различных смесей, содержащих сильные и слабые основания.

Практический интерес представляет кривая титрования раствора, содержащего смесь $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, раствором HCl . Пусть 100,0 мл раствора содержат 0,1 М $\text{NaOH} + 0,1$ М Na_2CO_3 . При добавлении HCl будут протекать реакции



Соотношение констант $K_{\text{OH}^-} / K_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 \cdot 10^{14} / (2,1 \cdot 10^{10}) = 4,8 \cdot 10^3$ показывает, что критерий $K_1/K_2 \geq 1 \cdot 10^4$ не выдерживается, и, следовательно, погрешность титрования будет существенно превышать $\pm 1\%$.

Рассчитаем, на сколько изменится рН при переходе раствора, недотитрованного на 5%, к раствору, перетитрованному на эту величину. При добавлении 95,0 мл 0,1 М HCl к анализируемому раствору смеси концентрация OH^- составляет $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рН 11,70), поскольку в этом растворе ион водорода с карбонатом взаимодействовать практически не будет, так как в 0,1 М Na_2CO_3 рН 11,66. Добавление 105,0 мл 0,1 М HCl приводит к

$$[\text{H}^+] = 4,8 \cdot 10^{-11} \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,095} = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ или рН } 11,60.$$

Как видно, в области точки эквивалентности оттитровывание NaOH в присутствии Na_2CO_3 с точностью $\pm 5\%$ вызывает изменение рН всего на 0,1 единицы рН, что с помощью рН-индикаторов установить не удается.

На кривой титрования Na_2CO_3 (см. рис. 7.6) имеются два скачка титрования. Следовательно, если титровать смесь, $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, то первый скачок титрования покажет общий объем HCl (V_1), израсходованный на титрование $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ до NaHCO_3 , а второй будет характеризовать объем HCl (V_2), израсходованный на титрование $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ до H_2CO_3 , т. е. разность ($V_2 - V_1$) будет соответствовать объему кислоты, израсходованному на реакцию $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$.

7.3. Физико-химические методы обнаружения точки эквивалентности

Применение цветных индикаторов является широко распространенным и наиболее простым, но не единственным методом определения точки эквивалентности. Наряду с цветными используют также флуоресцентные и хемилюминесцентные индикаторы. С большим успехом применяют также различные физико-химические методы: потенциометрию, кондуктометрию, фотометрию, термометрию и др.

Потенциометрические измерения позволяют следить за изменением рН в ходе всего процесса титрования, экспериментально получать кривую титрования и по скачку рН определять точку эквивалентности.

В ходе реакции кислотно-основного взаимодействия существенно изменяется электрическая проводимость раствора, поэтому во многих случаях для обнаружения точки эквивалентности используют кондуктометрические измерения. Эффективно применяют в кислотно-основных методах фотометрическое и термометрическое титрование и некоторые другие. Физико-химические способы фиксирования точки эквивалентности рассмотрены во второй книге учебника.

7.4. Практическое применение методов кислотно-основного титрования

Методы кислотно-основного титрования применяют в контроле производства в химической и текстильной промышленности, технологии пластмасс и волокон, удобрений, в гидро- и электрометаллургии и т. д.

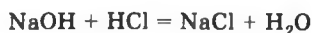
Методами кислотно-основного титрования определяют концентрацию сильных и слабых кислот, сильных и слабых оснований, в том числе многих солей, которые рассматриваются как заряженные кислоты и основания. Возможно также определение веществ, не обладающих кислотно-основными свойствами, но вступающих в реакцию с кислотами или основаниями. Объектами анализа являются неорганические и органические оксиды и кислоты — азотная, серная, хлороводородная, фтороводородная, фосфорная, уксусная, щавелевая, салициловая и другие, неорганические и органические основания — оксиды и гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, аммиак, амины, аминокислоты, аминокислоты и т. д. Анализируются карбонаты, фосфаты, пирофосфаты, цианиды, сульфиды, бораты и соли многих

других кислот. Содержание этих веществ обычно определяется методами прямого титрования, хотя в некоторых случаях используются методики обратного титрования и по замещению.

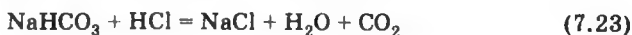
7.4.1. Анализ карбонатных и фосфатных смесей

Возможности и погрешности анализа смесей определяются в основном видом кривых титрования отдельных компонентов. Рассмотрим, например, анализ смеси NaOH и Na_2CO_3 .

Кривые титрования NaOH (см. рис. 7.2) и Na_2CO_3 (см. рис. 7.7) показывают, что обесцвечивание фенолфталеина (pT 9,0) произойдет в момент, когда NaOH будет полностью оттитрована, а Na_2CO_3 перейдет в NaHCO_3 :



На это расходуется объем кислоты V_1 (мл). При дальнейшем добавлении кислоты реакция протекает по уравнению



Окончание этой реакции устанавливается по изменению цвета метилового оранжевого. Если V_2 — общий объем кислоты, израсходованный на титрование (по метиловому оранжевому), то разность $V_2 - V_1$ равна объему кислоты, затраченному на реакцию (7.23). Так как на реакции (7.22) и (7.23) расходуется одно и то же количество кислоты, то $2(V_2 - V_1)$ равно всему объему кислоты, израсходованному на реакцию с Na_2CO_3 . Следовательно, на реакцию с NaOH приходится объем $V_2 - 2(V_2 - V_1) = 2V_1 - V_2$ (мл) HCl . По этим данным рассчитывается масса Na_2CO_3 :

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot 2(V_2 - V_1)}{1000} M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

и масса NaOH :

$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (2V_1 - V_2)}{1000} M(\text{NaOH}).$$

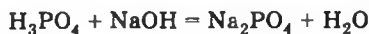
Смесь NaHCO_3 и Na_2CO_3 можно оттитровать также с применением двух индикаторов. Обесцвечивание фенолфталеина будет свидетельствовать об окончании реакции (7.22), на что расходует V_1 (мл) HCl , а изменение окраски метилового оранжевого будет говорить о конце реакции (7.23). Если V_2 — общий объем кислоты, затраченный на титрование пробы (с метиловым оранжевым),

то объем $V_2 - 2V_1$ расходуется на титрование присутствующей в исходной смеси NaHCO_3 . Отсюда:

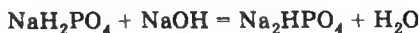
$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot 2V_1}{1000} M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3);$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{c(\text{HCl})(V_2 - 2V_1)}{1000} M(\text{NaHCO}_3).$$

Аналогично проводится определение смеси серной и фосфорной кислот, фосфатов и других композиций. При титровании смеси H_2SO_4 и H_3PO_4 с метиловым оранжевым идут реакции:



При титровании с фенолфталеином происходит еще реакция



Если V_1 — объем NaOH , израсходованный на титрование с метиловым оранжевым, а V_2 — с фенолфталеином, то разность $V_2 - V_1$ соответствует титрованию H_3PO_4 по второй ступени. Массу H_3PO_4 можно рассчитать по формуле

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{c(\text{NaOH})(V_2 - V_1)}{1000} M(\text{H}_3\text{PO}_4).$$

На титрование H_2SO_4 израсходовано $V_1 - (V_2 - V_1) = (2V_1 - V_2)$ мл щелочи и, следовательно,

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(\text{NaOH})(2V_1 - V_2)}{1000} M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4).$$

7.4.2. Определение жесткости воды

Жесткость воды характеризуют молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния ($f_{\text{экв}} = 1/2$) и выражают в ммоль/л. Различают *карбонатную*, или устранимую, жесткость и *постоянную*. Карбонатная жесткость определяется содержанием в воде гидрокарбонатов, при кипячении они разлагаются:



и жесткость воды устраняется или уменьшается. Карбонатную жесткость поэтому называют устранимой. При кипячении вместе

с карбонатами происходит соосаждение и некоторых других соединений.

Постоянная жесткость вызывается наличием в воде других солей, кроме гидрокарбонатов, и при кипячении не уменьшается. Сумма карбонатной и постоянной жесткости воды составляет общую жесткость. Карбонатную жесткость определяют титрованием воды хлороводородной кислотой в присутствии метилового оранжевого:



Если на объем воды $V(\text{H}_2\text{O})$ мл затрачено $V(\text{HCl})$ мл хлороводородной кислоты молярной концентрации $c(\text{HCl})$, то карбонатная жесткость воды равна

$$\frac{c(\text{HCl}) V(\text{HCl}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}$$

Постоянную жесткость определяют методом обратного титрования. К отмеренному объему воды добавляют титрованный раствор Na_2CO_3 и выпаривают досуха. Карбонаты кальция и магния при этом выпадают в осадок. Сухой остаток растворяют в несодержащей CO_2 воде, и в полученном растворе определяют количество Na_2CO_3 , не вошедшего в реакцию осаждения карбонатов. Если к объему воды $V(\text{H}_2\text{O})$ мл добавили $V(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ мл Na_2CO_3 молярной концентрации $c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$ и на титрование избытка Na_2CO_3 израсходовали $V(\text{HCl})$ мл хлороводородной кислоты молярной концентрации $c(\text{HCl})$, то постоянная жесткость воды равна:

$$\frac{c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) V(\text{Na}_2\text{CO}_3) - c(\text{HCl}) V(\text{HCl})}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000.$$

Этим методом определяют именно постоянную жесткость воды, а не общую, так как на осаждение карбонатов кальция и магния, присутствующих в воде в виде гидрокарбонатов, Na_2CO_3 не расходуется. Для определения жесткости воды в последнее время успешно применяют комплексонометрические методы.

7.4.3. Определение солей аммония и азота в органических соединениях по Кьельдалю

Ион аммония NH_4^+ — очень слабая кислота ($\text{p}K_{\text{NH}_4^+} = 9,24$), поэтому прямое титрование его в растворе с рН-индикатором невозможно. Определяют соли аммония обычно методом обратного титрования и титрования по замещению.

В одном из методов обратного титрования к анализируемому раствору добавляют избыток точно отмеренного титрованного раствора NaOH и нагревают до полного удаления NH₃ из раствора, после чего оставшееся количество щелочи определяют титриметрически с метиловым оранжевым. Фенолфталеин в качестве индикатора не рекомендуется, так как возможно искажение результата за счет взаимодействия щелочи с CO₂. Массу аммиака рассчитывают по формуле

$$m(\text{NH}_3) = \left[\frac{c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl}) V(\text{HCl})}{1000} \right] M(\text{NH}_3).$$

В другом методе обратного титрования к анализируемому раствору соли аммония добавляют избыток щелочи и выделившийся аммиак отгоняют в определенный заведомо избыточный объем титрованного раствора кислоты. Количество кислоты, оставшейся в растворе после взаимодействия с аммиаком, определяют титрованием щелочью по метиловому оранжевому. Применение фенолфталеина и других индикаторов с $pT > 7$ недопустимо, так как в реакцию могут вступить ионы аммония, присутствующие в растворе. Результат анализа рассчитывают по формуле обратного титрования:

$$m(\text{NH}_3) = \left[\frac{c(\text{HCl}) V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH})}{1000} \right] M(\text{NH}_3).$$

Отгонка аммиака используется в широко известном методе определения азота в органических соединениях по Кьельдалю. В простейшем варианте этого метода пробу обрабатывают при нагревании концентрированной серной кислотой в присутствии солей ртути (катализатор), в результате чего органические соединения окисляются до CO₂ и H₂O, а азот переходит в NH₄HSO₄. После охлаждения к остатку добавляют раствор щелочи и отгоняют NH₃ в отмеренный объем титрованного раствора кислоты, а затем определяют избыток кислоты, не вошедшей в реакцию с аммиаком, и рассчитывают массу азота в пробе по формуле обратного титрования. Методом Кьельдаля можно определять азот в аминах, аминокислотах, алкалоидах и многих других азотсодержащих соединениях. Некоторые соединения можно проанализировать по методу Кьельдаля только после предварительного разложения или восстановления хлоридом олова(II) или цинковой пылью (азосоединения, производные гидразина и т. д.).

Поглощать выделяющийся аммиак можно раствором борной кислоты. Образующийся борат-ион легко титруется хлороводородной кислотой (по метиловому оранжевому) в присутствии избытка борной. Этот прием можно рассматривать как титрование по замещению.

Еще одним методом определения ионов NH_4^+ является формальдегидный метод, основанный на реакции иона NH_4^+ с формальдегидом:



Количество образующейся кислоты, как показывает уравнение реакции, эквивалентно количеству солей аммония. В анализируемый нейтральный раствор вводят формальдегид и выделившуюся кислоту титруют щелочью по фенолфталеину, так как реакция ионов аммония с формальдегидом обратима, но в слабощелочном растворе идет до конца. Определяют поправку на HCOOH , присутствующую в формальдегиде, и результат рассчитывают по формуле

$$m(\text{NH}_3) = \frac{c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH})}{1000} M(\text{NH}_3).$$

7.4.4. Определение фосфора

Кривая титрования (см. рис. 7.5) показывает, что фосфорная кислота может быть оттитрована как одно- или как двухосновная. При добавлении CaCl_2 в раствор фосфорной кислоты образуется трехзамещенный малорастворимый фосфат кальция и выделяется эквивалентное количество ионов H^+ , благодаря чему фосфорная кислота титруется как трехосновная. Пирофосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ титруется как двухосновная.

Для определения фосфора в рудах, концентратах и продуктах различной технологической переработки часто используют молибдофосфатный метод с титриметрическим окончанием. В азотнокислой среде фосфор осаждается молибдатом аммония в виде желтого осадка молибдофосфата аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, который после фильтрования и промывания растворяется в избытке титрованного раствора NaOH :



Избыток щелочи оттитровывается кислотой в присутствии фенолфталеина. В реакции титрования кроме избытка NaOH принимают участие ионы PO_4^{3-} и 3NH_3 , что вызывает дополнительный расход кислоты в количестве 4H^+ на каждый атом P . Молярная масса эквивалента фосфора в этом методе будет составлять поэтому $M(1/23 \text{P})$. Малая величина эквивалентной массы в значительной степени компенсирует многие методические недостатки этого способа, связанные с неполнотой оттитровывания аммиака в точке конца титрования с фенолфталеином, улетучиванием аммиака при титровании, поглощением CO_2 из воздуха и т. д.

7.4.5. Определение спиртов

Спирты и многие другие органические вещества могут быть определены методом кислотно-основного титрования по замещению. При анализе спирта ROH к пробе добавляют определенный объем раствора уксусного ангидрида $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ в пиридине или другом подходящем растворителе, в котором легко и быстро протекает реакция между спиртом и ангидридом:



После окончания этой реакции к раствору добавляют воду для перевода оставшегося ангидрида в кислоту:



и титрованием щелочью определяют общее количество уксусной кислоты, образовавшейся в результате обеих реакций.

Вторую такую же порцию раствора уксусного ангидрида растворяют в воде и вновь определяют количество образовавшейся уксусной кислоты. При взаимодействии уксусного ангидрида со спиртом из одной молекулы ангидрида получается одна молекула уксусной кислоты, а при растворении ангидрида в воде — две молекулы кислоты. Разница в объемах щелочи, затраченной на титрование, дает возможность рассчитать массу спирта:

$$m(\text{ROH}) = \frac{c(\text{MOH})(V_2 - V_1)}{1000} M(\text{ROH}),$$

где V_1 — объем щелочи, израсходованный на титрование кислоты, которая образовалась при растворении ангидрида в воде после реакции со спиртом; V_2 — объем щелочи, израсходованный на титрование кислоты, которая образовалась при растворении ангидрида в воде.

7.4.6. Неводное титрование

Титрование в неводных и смешанных растворителях открывает возможности аналитических определений, не осуществимых в водном растворе. В неводных растворителях могут быть определены нерастворимые или разлагающиеся в воде вещества, проанализированы без предварительного разделения многие сложные смеси, оттитрованы соединения, кислотные или основные свойства которых в воде выражены очень слабо, и т. д. Например, в воде с достаточной точностью не титруются кислоты, у ко-

торых $pK_a > 7$ или основания с $pK_b > 7$, однако в соответствующих неводных растворителях эти и еще более слабые кислоты и основания могут быть оттитрованы с обычной для титриметрических методов точностью (с погрешностью 0,1—0,2%).

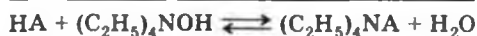
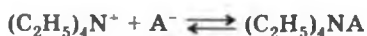
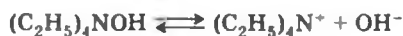
Расчет кривых титрования во многих неводных растворителях осложняется по сравнению с таким же расчетом для водных растворов неполной диссоциации растворенных веществ, образованием ионных пар и т. д. Количественные характеристики этих процессов часто отсутствуют. Сами кривые титрования имеют примерно такой же общий вид, как и кривые титрования водных растворов. Точка эквивалентности в неводных растворах устанавливается также с помощью цветных индикаторов или чаще с помощью рН-метров. Конечно, интервал перехода индикаторов и сама их окраска в неводных растворителях могут меняться по сравнению с соответствующими свойствами в водных растворах, однако механизм индикаторного действия сохраняется. В неводных титрованиях обычно применяют те же известные по анализу водных растворов индикаторы — фенолфталеин, метиловый красный и др., широко используют рН-метры, особенно при анализе смесей.

Титрование кислот в неводных растворителях. Сильные минеральные кислоты титруются в среде муравьиной, уксусной и других кислот. Для титрования слабых кислот требуются растворители, обладающие протоноакцепторными свойствами и имеющие небольшую константу автопротолиза. Желательна также высокая диэлектрическая проницаемость растворителя. Такими растворителями являются, например, этилендиамин, пиридин, диметилформамид, ацетон и др. В этих растворителях определяются карбоновые кислоты, фенолы и их смеси. Эффективно используют также для этих титрований метанол, этанол и другие спирты.

В качестве титрантов для определения кислот применяют неорганические и органические основания, ацетаты и алкоголяты щелочных металлов, амины и т. д. Наиболее сильными основными титрантами в неводных растворах являются четвертичные аммониевые основания — гидроксиды тетраметил-, тетраэтил- и тетрабутиламмония и их производные. Их достоинством, кроме того, является растворимость солей титруемых кислот в противоположность натриевым и калиевым солям, образующим осадки.

Индикаторами при определении кислот являются бромтимоловый синий, пикриновая кислота, феноловый красный, фенолфталеин и др.

Характер равновесий, возникающих при титровании кислот в неводных растворах, показывает следующая схема, где приведены уравнения реакций, протекающих при титровании кислоты НА в этиловом спирте бензолъно-метанольным раствором гидроксида тетраэтиламмония:



Таким образом, в неводных растворах могут быть оттитрованы моно- и дикарбоновые кислоты, их ангидриды и хлорангидриды, неорганические кислоты, а также соединения, обладающие слабокислыми свойствами.

Соли органических оснований, например различных аминов в среде спиртов, ацетона, зилендиаминна, уксусного ангидрида и некоторых других растворителей, проявляют кислотные свойства и также могут быть оттитрованы растворами различных оснований.

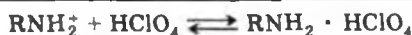
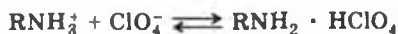
Титрование оснований в неводных растворителях. Растворители для определения слабых оснований должны обладать протонодонорными свойствами и иметь небольшую константу автопротолиза. Для титрования слабых оснований часто применяются уксусная кислота и ее смеси с уксусным ангидридом, чистый уксусный ангидрид, муравьиная кислота в смеси с уксусной, а также в смеси с нитрометаном, уксусным ангидридом и диоксаном, ацетон, метилэтилкетон и другие кетоны, метиловый, этиловый пропиловый и другие спирты, диметилсульфоксид и т. д. Широко применяются смешанные растворители, такие, как диоксан—хлороформ, диоксан—уксусная кислота—нитрометан и т. д.

Титрантами при определении оснований являются чаще всего растворы хлорной кислоты как одной из наиболее сильных в неводных растворах, хлороводородной, алкил- и арилсульфоновых кислот (*n*-толуолсульфокислота, метансульфокислота и др.), а также растворы азотной, серной, пикриновой и некоторых других кислот.

Наиболее употребительными индикаторами при титровании оснований являются бромфеноловый синий, метиловый желтый, нитрофенолы, тимолфталеин и др.

В неводных растворах могут быть определены неорганические основания и многие органические соединения, обладающие основными свойствами, — алифатические, ароматические и гетероциклические амины, диамины и их производные, амиды, имиды, аминоксиды, аминокислоты, фосфины и фосфоноксиды, витамины, антибиотики и другие фармацевтические препараты.

В процессе титрования оснований в растворе устанавливается несколько равновесий между растворенными частицами, растворителем и продуктами реакции. Например, при титровании амина RNH_2 в безводной уксусной кислоте уксуснокислым раствором хлорной кислоты протекают следующие реакции:



В среде безводной уксусной кислоты оказывается возможным титровать такие слабые основания, как мочевина и тиомочевина, проводить анализ смесей первичных, вторичных и третичных аминов и решать многие другие аналитические задачи.

Хлориды, бромиды, нитраты, сульфаты и другие соли неорганических кислот в безводной уксусной кислоте проявляют основные свойства, однако их прямое титрование затруднительно. В таких случаях действием ацетата ртути их превращают в ацетаты соответствующих металлов:



которые легко титруются в безводной уксусной кислоте раствором HClO_4 .

7.5. Общая оценка метода

Методы кислотно-основного титрования характеризуются высокой точностью: погрешность рядовых определений составляет 0,1—0,2%. Рабочие растворы устойчивы. Для индикации точки эквивалентности имеется набор разнообразных рН-индикаторов и разработаны различные физико-химические методы: потенциометрические, кондуктометрические, термометрические и др. Область практического применения методов кислотно-основного титрования весьма обширна. Интенсивно развиваются методы кислотно-основного титрования в неводных средах.

1. Какие факторы влияют на скачок титрования и положение точки эквивалентности: а) константа диссоциации кислоты или основания; б) температура; в) концентрация раствора; г) скорость титрования?
2. Какие вещества называют кислотно-основными индикаторами? Какие соединения используют в качестве кислотно-основных индикаторов?
3. Как объясняет изменение окраски индикаторов теория ионных окрасок?
4. Как объясняет изменение цвета индикаторов хромофорная теория?
5. Что называют интервалом перехода и показателем титрования pT индикатора?
6. Какие основные типы индикаторных ошибок существуют в кислотно-основном титровании?
7. При каких условиях можно провести титрование смеси кислот или многоосновных кислот?
8. Какие достоинства имеет кислотно-основное титрование в неводных средах?
9. Как выбирают индикатор в методах кислотно-основного титрования?
10. Что называют фактором эквивалентности, эквивалентом и молярной массой эквивалента?

ГЛАВА 8

Реакции комплексообразования

8.1. Основные характеристики комплексных соединений

Комплексные соединения состоят из центрального иона-комплексообразователя (атома) M и окружающих его лигандов L . Примерно с конца 50-х годов XX столетия для этих соединений чаще стало использоваться название «координационные соединения». При этом термин «комплексное соединение» и различные его производные, такие, как «комплексообразование», «комплексная частица» и т. д., остались и сохранили свое обычное значение.

Сложность строения и своеобразии физико-химических и других свойств этих соединений привели к появлению многочисленных определений самого понятия комплексное или координационное соединение. Однако общепринятого, достаточно совершенного определения создать пока не удалось. Под комплексными соединениями мы будем иметь в виду частицу, образованную двумя или большим числом частиц, способных к самостоятельному существованию в растворе (одной из частиц является ион металла). Несовершенства приведенного определения очевидны, однако оно отражает одну из наиболее характерных особенностей этой группы соединений.

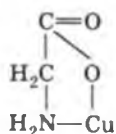
Важной характеристикой координационного соединения является *координационное число*, показывающее число атомов или атомных группировок, непосредственно связанных с центральным ионом. Наиболее часто встречаются координационные числа 6 и 4, реже — 2. Менее известны соединения с координационными числами 3 и 5, а также с более высоким, чем 6.

Лиганды характеризуются *дентатностью* (от лат. *dentatus* — зубчатый), т. е. способностью занимать определенное число координационных мест около центрального иона. Число «зубцов» показывает потенциально возможное число координационных мест, которое может занять данный лиганд.

Моно- или ододентатные лиганды занимают одно координационное место (OH^- , F^- , NH_3 и др.), би- или двудентатные — два (этилендиамин, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.) и т. д. Существуют пяти или шестидентатные лиганды и лиганды с еще более высокой дентатностью, которая не всегда реализуется в связи с ограниченной координационной емкостью центрального иона. Полидентатные лиганды при реакции с ионом металла обычно образуют координационные соединения, содержащие цикл — замкнутую группировку атомов. В простейшем случае, например, в результате реакции



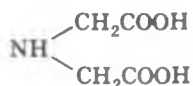
образующееся соединение содержит один пятичленный цикл



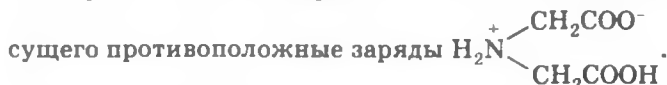
Нередко в молекуле координационного соединения насчитывается два, три и большее число циклов. Увеличение прочности координационных соединений, содержащих пяти- или шестичлен-

ные циклы, было замечено еще Л. А. Чугаевым и обобщено им в известном правиле циклов. Впоследствии координационные соединения с одним или несколькими циклами стали называть хелатами (от англ. *chelate* — клешня) или просто хелатами. В этой терминологии нашла отражение несложная аналогия полидентатного лиганда с клешней краба, прочно захватывающей ион металла при образовании координационного соединения. Типичными хелатами являются соединения ионов металлов с комплексонами, имеющие большое значение в современной аналитической химии.

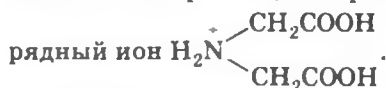
Комплексонами называют группу полиаминополикарбоновых кислот, простейшим представителем которой является иминодиуксусная кислота



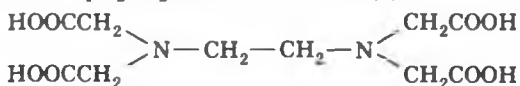
В водном растворе она имеет бетаиновую структуру, т. е. существует в виде биполярного, так называемого цвиттер-иона, не-



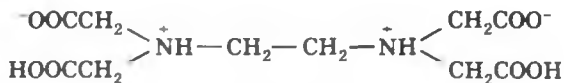
сущего противоположные заряды. В кислом растворе карбоксильная группа также протонируется и биполярный цвиттер-ион превращается в обычный одно-



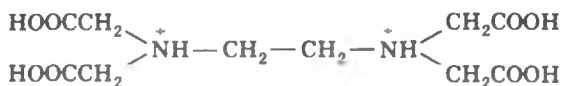
Широко известным представителем комплексонов является этилендиаминтетрауксусная кислота ЭДТА или комплексон II:



Как и иминодиуксусная, она существует в растворе в виде цвиттер-иона



который при достаточном подкислении переходит в шестиосновную кислоту



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

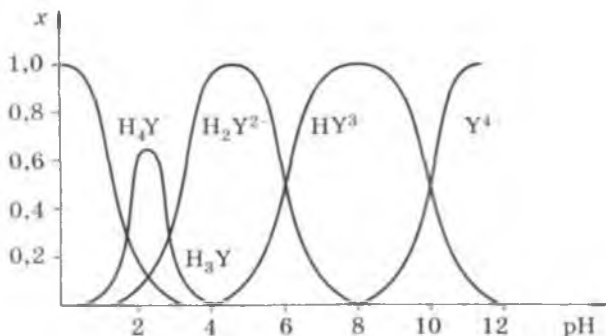


Рис. 8.1. Диаграмма равновесий в растворе ЭДТА

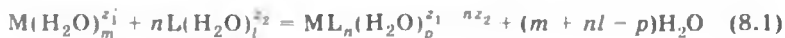
Равновесия в растворах комплексонов имеют довольно сложный характер. Для их расчета обычно используют соотношения типа (6.39)—(6.41). Рассчитанные по этим уравнениям молярные доли продуктов диссоциации H_4Y в зависимости от рН приведены на рис. 8.1. Как видно, при любом значении рН (за исключением $pH \geq 12$) в растворе в заметных количествах существует несколько частиц, однако можно выделить некоторые области рН, в которых доминируют определенные частицы: например, H_2Y^{2-} доминирует в области рН 4,0—4,5, HY^{3-} — в области рН 7,5—8,5 и т. д.

Известны также комплексоны, содержащие гетероатомы (серу, кислород и др.) и кроме карбоксильной другие кислотные группы — алкилфосфоновую, алкиларсоновую, оксигруппу и т. п.

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

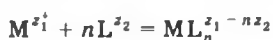
8.2. Равновесия в растворах координационных соединений

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



Эта несколько громоздкая схема показывает, что процесс комплексообразования в растворе следует рассматривать как вытеснение (полное или частичное) молекул воды из гидратных оболочек центрального иона и лигандов с последующим взаимодействием образовавшихся частиц и гидратацией полученного комплексного соединения. С этой точки зрения, энергия комплексообразования в водном растворе является разностью между энергией взаимодействия в системе ион—вода и в системе ион—лиганд. Четким проявлением правильности такого подхода является положительное изменение энтропии в реакциях комплексообразования. Действительно, энтропия при комплексообразовании должна, казалось бы, только уменьшаться, так как в результате собственно комплексообразования число частиц уменьшается и, следовательно, система упорядочивается. Однако реально наблюдаемое положительное изменение энтропии свидетельствует об увеличении беспорядка, т. е. увеличении числа частиц в результате процесса, а это можно объяснить только тем, что $(m + nl) > q$, т. е. увеличение числа частиц в системе происходит за счет молекул воды, высвобождающихся из гидратных оболочек ионов.

Однако схема (8.1) громоздка. Для удобства уравнение реакции комплексообразования обычно записывают в более простом виде:



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

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



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

Константа равновесия реакции комплексообразования (8.2) называется *константой устойчивости* комплексного соединения

$$\beta_n^0 = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n} \quad (8.3)$$

Процесс образования (и диссоциации) комплексного соединения в действительности протекает ступенчато:



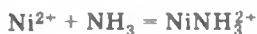
Соответствующие константы равновесия

$$x^{\circ} = \frac{a_{ML_n}}{a_{ML_{n-1}} a_L}$$

называют *ступенчатыми константами устойчивости* в отличие от *общей* или *суммарной константы устойчивости*, выражение которой дается уравнением (8.3)*. Ступенчатые константы устойчивости связаны с общей простым соотношением:

$$\beta_n^{\circ} = x_1^{\circ} x_2^{\circ} \dots x_n^{\circ} - x_n^{\circ}$$

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



$$\beta_1^{\circ} = x_1^{\circ} = \frac{a_{NiNH_3^{2+}}}{a_{Ni^{2+}} \cdot a_{NH_3}}$$

Учитывая связь активности частицы с ее концентрацией (3.7), уравнение (8.3) можно переписать:

$$\beta_n^{\circ} = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n} = \frac{[ML_n] \gamma_{ML_n}}{[M][L]^n \gamma_M \gamma_L^n} = \beta_n \frac{\gamma_{ML_n}}{\gamma_M \gamma_L^n}, \quad (8.4)$$

где β_n — концентрационная константа устойчивости, равная

$$\beta_n = \frac{ML_n}{[M][L]^n} \quad (8.5)$$

Зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора передается уравнением (3.13). При логарифмировании уравнения (8.4) и сочетании с (3.13) получаем

$$\lg \beta_n = \lg \beta_n^{\circ} + \Delta v z_i^2 A \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right), \quad (8.6)$$

где β_n° и β_n — термодинамическая и концентрационная константы устойчивости соответственно; A — коэффициент, рассчитываемый по теории Дебая—Хюккеля (для водных растворов при $25^{\circ} A = 0,509$); I — ионная сила; $\Delta v z_i^2 = z_{ML_n}^2 - z_M^2 - n z_L^2$.

* Величину, обратную константе устойчивости, называют *константой нестойкости*:

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

и, соответственно, *ступенчатой константой нестойкости*:

$$k_n^{\circ} = \frac{1}{x_n^{\circ}} = \frac{a_{ML_{n-1}} a_L}{a_{ML_n}}$$

Чем выше заряды реагирующих частиц, тем больше эффект ионной силы. Область применимости уравнения (8.6) ограничивается растворами с ионной силой 0,7—0,8. При более высоких значениях ионной силы константы устойчивости с ростом ионной силы начинают возрастать.

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

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

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

где c_L° и c_M° — общие концентрации лиганда и иона металла-комплексообразователя (центрального иона) соответственно; $[L]$ — равновесная концентрация лиганда.

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

Связь функции образования с константами устойчивости можно установить на основании следующих соображений. Концентрация лиганда, связанного в комплексы ML , ML_2 , ..., ML_n , будет равна

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

или, учитывая (8.5):

$$c_L^\circ - L = \beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \dots + n\beta_n[M][L]^n. \quad (8.7)$$

Общую концентрацию металла можно представить суммой:

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

или с учетом (8.5)

$$c_M^\circ = [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n. \quad (8.8)$$

При делении (8.7) на (8.8) получаем

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

Существует несколько методов расчета констант устойчивости по функции образования и другим экспериментальным данным. Наиболее точными являются распространенные в последнее время компьютерные методы расчета, основанные на статистическом принципе максимального правдоподобия (гл. 15).

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

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

или

$$x_{ML_m} = \frac{\beta_m[M][L]^m}{c_M^0} \quad (8.9)$$

Подставляя уравнение (8.8) в (8.9), получаем

$$x_{ML_m} = \frac{\beta_m[L]^m}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (8.10)$$

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

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

В растворе образуются хлоридные комплексы $HgCl^+$, $HgCl_2$, $HgCl_3^-$ и $HgCl_4^{2-}$, константы устойчивости которых в этих условиях равны: $\beta_{HgCl^+} = 5,50 \cdot 10^6$, $\beta_{HgCl_2} = 1,66 \cdot 10^{13}$, $\beta_{HgCl_3^-} = 1,48 \cdot 10^{14}$, $\beta_{HgCl_4^{2-}} = 1,66 \cdot 10^{15}$. Равновесная концентрация хлорид-ионов в растворе будет близка к общей концентрации этого иона, т. е. $[Cl^-] \approx 0,020$ моль/л, поскольку концентрация ионов Hg^{2+} много меньше.

Долю каждого комплекса рассчитываем по уравнению (8.10):

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

$$\frac{1,66 \cdot 10^{13}(2,0 \cdot 10^{-2})^2}{(2,0 \cdot 10^{-2})^2 + 1,66 \cdot 10^{13}(2,0 \cdot 10^{-2})^4} = 1,37 \cdot 10^{-5};$$

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

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

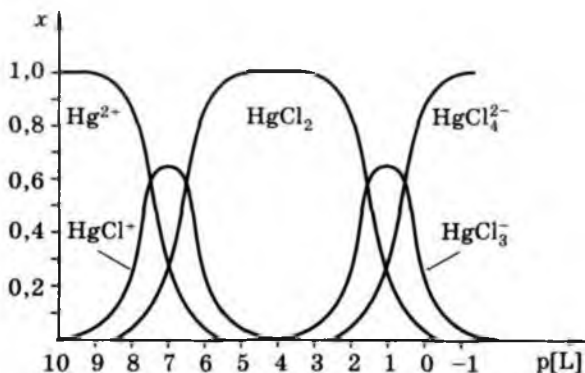


Рис. 8.2. Диаграмма равновесий в растворе хлоридных комплексов ртути(II)

Таким же образом рассчитываются молярные доли комплексов при других концентрациях хлорида.

Результаты расчета представляют графически в виде зависимости $x = f(\lg [L])$ и получают диаграмму равновесий или диаграмму распределения комплексных форм в зависимости от концентрации лиганда $L(\lg [L])$.

Диаграмма равновесий в растворе хлоридных комплексов ртути представлена на рис. 8.2. Как здесь видно, большую область доминирования имеет комплекс HgCl_2 . Максимальная доля комплексов HgCl^- и HgCl_3^- едва достигает 40—50%, и концентрационная область существования заметных количеств этих компонентов очень невелика. При равновесной концентрации хлорида, близкой к 1,0 М и выше, в растворе доминирует комплекс HgCl_4^{2-} .

Это важная и ценная особенность рассматриваемой системы, поскольку широкая концентрационная область существования частицы HgCl_2 , не осложненная образованием продуктов ступенчатого комплексообразования, открывает возможность титриметрического определения хлорид-иона. Аналогичный вид имеет диаграмма равновесий в растворе бромидных комплексов ртути(II). Таким образом, эти реакции послужили основой для разработки меркуриметрического метода определения галогенидов.

8.3. Устойчивость комплексных соединений

Устойчивость комплексных соединений в растворе определяется природой центрального иона и лигандов. Наиболее важными характеристиками центрального иона, от которых зависит ус-

тойчивость, являются его заряд, радиус и структура электронной оболочки. От этих же характеристик лиганда (заряд, радиус, электронная структура) зависит устойчивость комплексов центрального иона с одноатомным лигандом. В случае комплексов с многоатомными лигандами устойчивость зависит, кроме того, от природы атомов, непосредственно взаимодействующих с центральным ионом, от геометрических и других особенностей строения лигандов.

Устойчивость комплексов, образованных центральными ионами с благородногазовой электронной оболочкой, с увеличением заряда комплексообразователя увеличивается. Однако высокозарядные ионы легко вступают в кислотно-основное взаимодействие с водой, образуя устойчивые оксикаатионы VO_2^+ , UO_2^{2+} и т. д., доминирующие в растворе. Кроме того, в случае ионов с благородногазовой электронной оболочкой простая закономерность увеличения устойчивости с ростом заряда нарушается вследствие как поляризации ионов, так и образования σ - и π -связей (последняя часто за счет взаимодействия заполненных d -орбиталей центрального иона с вакантными p - и d -орбиталями атомов лиганда). Нельзя также не учитывать того, что константа устойчивости характеризует, в сущности, результат конкуренции между молекулами воды и лигандом за обладание центральным ионом, как это отражается схемой (8.1).

Наглядным примером этой особенности реакций комплексообразования в растворе является зависимость устойчивости комплексных соединений от радиуса центрального иона в ряду благородногазовых ионов одинакового заряда, например в ряду Mg^{2+} (0,078), Ca^{2+} (0,106), Sr^{2+} (0,127), Ba^{2+} (0,143) (в скобках указан радиус иона в нм). В связи с монотонным увеличением радиуса ионов можно было ожидать монотонного уменьшения устойчивости комплексов в этом ряду. И действительно, устойчивость гидроксидных, ацетатных, оксалатных, пиродифосфатных и ряда других комплексов в этом ряду уменьшается от Mg^{2+} к Ca^{2+} и далее к Sr^{2+} и Ba^{2+} . Однако в противоположность ожидаемому устойчивость этилендиаминтетраацетатного комплекса кальция ($\lg \beta_{\text{CaY}^{2-}} = 10,21$) оказалась даже выше, чем соответствующего комплекса магния ($\lg \beta_{\text{MgY}^{2-}} = 8,36$). Это, на первый взгляд, непонятное осложнение легко объяснить с точки зрения «конкурентной борьбы» за центральный ион между растворителем и лигандом.

В соответствии с энергией электростатического взаимодействия, которая обратно пропорциональна радиусу иона, энергия

взаимодействия центрального иона и воды будет монотонно уменьшаться в соответствии с радиусом ионов, также монотонно, как и энергия взаимодействия центральных ионов с лигандом. Однако разность этих величин совершенно необязательно или, во всяком случае, не всегда должна изменяться также монотонно, что и проявилось при сравнении устойчивости этилендиаминтетраацетатных комплексов магния и кальция ($\lg \beta_{\text{CaY}^{2-}} > \lg \beta_{\text{MgY}^{2-}}$).

По типу электронной структуры выделяют несколько групп ионов. К так называемым благородногазовым катионам, т. е. к катионам с электронной структурой инертного газа, относятся ионы щелочных и щелочно-земельных металлов, Al^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} и др. Устойчивость комплексных соединений, образованных этими ионами, определяется главным образом их зарядом и радиусом или ионным потенциалом z/r , т. е. обычно увеличивается с увеличением заряда и уменьшением радиуса, с учетом, конечно, осложняющего взаимодействия иона с растворителем.

На устойчивость комплексов, образованных неблагородногазовыми ионами, помимо заряда и радиуса влияет поляризация, а также образование σ - и π -химических связей между центральным ионом и лигандом. Вклад последних часто является решающим.

В классификации ионов металлов и лигандов по Пирсону различают «жесткие» и «мягкие» кислоты и основания. К «жестким» кислотам относятся небольшие ионы с высоким зарядом и низкой поляризуемостью (например, Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} и др.). К «мягким» — сильно поляризующиеся ионы большого размера (Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} и др.). Промежуточное положение занимают Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} и др. Понятия «жесткий» или «мягкий» относятся именно к иону, а не к элементу, так как при изменении заряда ионы одного и того же элемента меняют свою принадлежность к «жестким» или «мягким» кислотам. Например, ион Cu^{2+} при восстановлении переходит в ион Cu^+ , который обладает свойствами уже «мягкой» кислоты, ион Ti^{3+} при окислении переходит в «жесткий» Ti^{4+} и т. д.

«Жесткие» основания характеризуются небольшим размером и слабой поляризуемостью (OH^- , F^- , O_2^{2-} и др.), мягкие основания имеют большой размер и высокую поляризуемость (I^- , S^{2-} и др.). Промежуточными являются NH_3 , Cl^- и др.

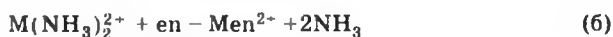
Основной вывод концепции «жестких» и «мягких» кислот и оснований состоит в том, что жесткие кислоты взаимодействуют преимущественно с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями. Ионы, являющиеся жесткими кислота-

ми, образуют прочные комплексы с лигандами, в которых донорными атомами будут O, O; N, N и N, O, а мягкие кислоты с лигандами, имеющими в качестве донорных атомов S, S; N, S. Речь здесь идет именно о преимущественном взаимодействии, т. е. вовсе не исключено взаимодействие жестких кислот с мягкими основаниями или мягких кислот с жесткими основаниями — оно также происходит, но с меньшим эффектом. Как видно, концепция жестких и мягких кислот и оснований обладает некоторой предсказательной силой. Однако она не всегда может дать однозначный ответ, особенно при обсуждении частиц, занимающих промежуточное положение.

Отмеченное еще Л. А. Чугаевым увеличение прочности комплексных соединений, образующих пяти- и шестичленные циклы, получило дальнейшее развитие в концепции хелатного эффекта, которая отражает увеличение устойчивости циклического соединения (в данном случае хелата) по сравнению с аналогичным комплексом с монодентатным лигандом. Понятие «хелатный эффект» введено Шварценбахом, который предложил в качестве характеристики эффекта увеличение константы устойчивости хелатного комплекса по сравнению с нециклическим соединением с таким же числом монодентатных лигандов такой же природы, что и донорные атомы хеланта. Так, например, хелатный эффект (β_{Chel}) в случае простейшего этилендиаминового комплекса представляет собой разность:

$$\lg \beta_{\text{Chel}} = \lg \beta_{\text{Men}^{2+}} - \lg \beta_{\text{M}(\text{NH}_3)_2^{2+}}, \quad (\text{a})$$

что, в сущности, характеризует реакцию



В табл. 8.1 приведены термодинамические характеристики реакции (б).

Т а б л и ц а 8.1. Термодинамические характеристики хелатного эффекта [реакция (б)]

M^{2+}	$\lg \beta_{\text{Chel}}$	$-\Delta H_{\text{Chel}}$ кДж/моль	ΔS_{Chel} кДж/(моль · К)
Ni^{2+}	2,49	5,9	27,8
Cu^{2+}	3,07	11,4	20,5

Как видно, при протекании реакции (б) наблюдается довольно большое увеличение энтропии, связанное, очевидно, при изозарядном характере процесса с увеличением числа частиц в рас-

творе, т. е. с ростом беспорядка. Именно это обстоятельство было привлечено в первую очередь для объяснения природы хелатного эффекта. Впоследствии было установлено, что имеет значение и энтальпия хелатного эффекта и ряд других факторов, в частности размер и число циклов и др.

8.4. Константы устойчивости и изменение стандартной энергии Гиббса

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

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \beta^\circ. \quad (8.11)$$

Величина $\Delta_r G^\circ$ может быть рассчитана по стандартным энергиям Гиббса образования каждого участника реакции комплексобразования с помощью уравнения типа (4.10). Затем по соотношению (8.11) может быть рассчитана константа устойчивости.

Например, изменение стандартной энергии Гиббса в реакции



при 298,15 К будет равно

$$\Delta_r G^\circ_{(8.12)} = \Delta_f G^\circ(\text{HgCl}_2, \text{ р-р, H}_2\text{O, станд. с., гип. недисс., 298,15 К}) - \Delta_f G^\circ(\text{Hg}^{2+}, \text{ р-р, H}_2\text{O, станд. с., 298,15 К}) - 2\Delta_f G^\circ(\text{Cl}^-, \text{ р-р, H}_2\text{O, станд. с., 298,15 К}). \quad (8.13)$$

По справочным данным находим:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{HgCl}_2, \text{ р-р, H}_2\text{O, станд. с., гип. недисс., 298,15 К}) = \\ = -177,23 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

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

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

Подставляем эти значения в уравнение (8.13):

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

По уравнению (8.11) находим логарифм константы устойчивости HgCl_2 :

$$\lg \beta^\circ_{\text{HgCl}_2} = \frac{79\,390}{2,303RT} = \frac{79\,390}{2,303 \cdot 8,313 \cdot 298,15} = \frac{79\,390}{5707,93} = 13,91.$$

8.5. Влияние температуры на равновесия в растворах координационных соединений

В соответствии с уравнением (4.11) зависимость констант устойчивости от температуры имеет вид

$$\frac{d \ln \beta}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (8.14)$$

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

Из уравнения (8.14) следует, что константы устойчивости координационных соединений при протекании экзотермических реакций с ростом температуры уменьшаются, а при протекании эндотермических — увеличиваются. Тепловой эффект образования многих важных координационных соединений не превышает 10,0—15,0 кДж/моль, что может вызвать изменение в константе устойчивости не более чем на 0,1 логарифмической единицы при изменении температуры на 10°. Во многих случаях с этими изменениями можно не считаться. Большим тепловым эффектом (40 кДж/моль и более) сопровождаются экзотермические реакции образования многих аминных и некоторых других комплексов с нейтральными лигандами. Введение температурной поправки в таких системах может иметь уже существенный практический интерес.

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

Влияние температуры на равновесия в растворах координационных соединений не ограничивается влиянием только на константы устойчивости. Равновесия комплексообразования почти всегда осложняются равновесиями кислотно-основного взаимодействия. Константы равновесия таких реакций также подчиняются уравнению (8.14), и полнота протекания любой суммарной реакции с ростом температуры будет увеличиваться, если реакция эндотермична, и уменьшаться, если реакция экзотермична. Кроме того, повышение температуры может вызвать протекание новых химических процессов; разрушение или окисление кислородом воздуха некоторых лигандов или комплексообразователей, гидролиз полифосфатов и т. д.

Ранее отмечалось своеобразие энергии комплексообразования в растворе как разности между энергией взаимодействия центрального иона с растворителем и его взаимодействия с лигандом. О разностном происхождении величины энергии комплексообразования говорит и непредсказуемый характер тепловых эффектов

комплексообразования в ряду, например, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . В связи с монотонным увеличением радиусов ионов можно было бы ожидать и монотонного изменения тепловых эффектов реакций комплексообразования в этом ряду. Однако опыт показывает, что часто такой монотонности нет. Например, реакция образования этилендиаминтетраацетатного комплекса магния эндотермична ($\Delta_r H = 14,6$ кДж/моль), а соответствующего комплекса кальция экзотермична ($\Delta_r H = -29,0$ кДж/моль), так же, как и теплот образования комплексов стронция ($\Delta_r H = -17,2$ кДж/моль) и бария ($\Delta_r H = -20,5$ кДж/моль), изменение которых в ряду не симбатно их радиусам.

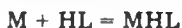
В соответствии с уравнением изобары реакции (8.14) устойчивость комплекса магния ($MgЭДТА^{2+}$) с ростом температуры будет увеличиваться, а комплекса кальция — уменьшаться. Это показывает известную условность рядов устойчивости, при составлении которых нельзя не учитывать тепловые эффекты комплексообразования, являющиеся температурным коэффициентом констант устойчивости.

8.6. Условные константы устойчивости

Реакция образования координационного соединения в реальных условиях довольно редко протекает по схеме (8.1) в связи с многообразием форм существования в растворе центрального иона M или лиганда L в зависимости от pH и состава раствора. Многие лиганды (анионы слабых кислот, амины и т. д.) обладают значительным средством к протону и в растворе могут протонироваться:



В результате этих реакций равновесная концентрация лиганда L^{z_1} уменьшается. В то же время кислая среда часто оказывается необходимой, чтобы предотвратить гидролиз иона металла. В реальных условиях протонированные частицы HL , H_2L и т. д. также могут выступать в качестве лиганда:

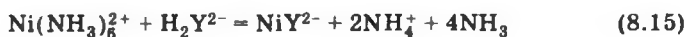


что еще более осложняет общую картину.

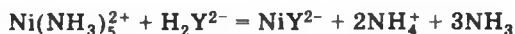
Наряду с основным в растворе может оказаться еще несколько лигандов, введенных, например, как компоненты буферной смеси. В таких системах возникают *конкурирующие равновесия* или происходит образование комплексов с *разнородными лигандами*, что также приходится учитывать. Необходимость учета большого чис-

ла равновесий в растворе значительно усложняет математический аппарат и обычно требует применения компьютера.

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



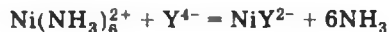
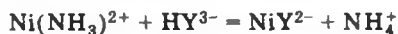
При более детальном рассмотрении этой схемы следует учитывать ступенчатые равновесия в растворе аммиачных комплексов никеля и в растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты. Вместо одного уравнения реакции (8.15) в этом случае появится несколько таких уравнений:



.....



.....



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

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

$$\beta'_{NiY^{2-}} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]}, \quad (8.16)$$

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

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

$$[Ni^{2+}]' = [Ni^{2+}] + [NiNH_3^{2+}] + [Ni(NH_3)_2^{2+}] + \dots + [Ni(NH_3)_6^{2+}]. \quad (8.17)$$

Разделим уравнение (8.17) на $[Ni^{2+}]$:

$$\frac{[Ni^{2+}]'}{[Ni^{2+}]} = 1 + \frac{[NiNH_3^{2+}]}{[Ni^{2+}]} + \frac{[Ni(NH_3)_2^{2+}]}{[Ni^{2+}]} + \dots + \frac{[Ni(NH_3)_6^{2+}]}{[Ni^{2+}]} \quad (8.18)$$

Но

$$\frac{[Ni(NH_3)_n^{2+}]}{[Ni^{2+}]} = \beta_n [NH_3]^n \quad (8.19)$$

При подстановке уравнения (8.19) в (8.18) получаем

$$\frac{[Ni^{2+}]'}{[Ni^{2+}]} = 1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 + \dots + \beta_6 [NH_3]^6 = \alpha_{Ni^{2+}(NH_3)} \quad (8.20)$$

Величину $\alpha_{Ni^{2+}(NH_3)}$ или, в более общей форме, α_{NiL} называют коэффициентом побочной реакции или α -коэффициентом. Если побочных реакций нет, то $[L] = 0$ и $[M]' = [M]$.

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

$$[Y^4]' = [Y^4] + [HY^3] + [H_2Y^2] + [H_3Y] + [H_4Y]$$

Разделим эту величину на $[Y^4]$:

$$\frac{[Y^4]'}{[Y^4]} = 1 + \frac{[HY^3]}{[Y^4]} + \frac{[H_2Y^2]}{[Y^4]} + \frac{[H_3Y]}{[Y^4]} + \frac{[H_4Y]}{[Y^4]} \quad (8.21)$$

Слагаемые правой части уравнения (8.21) можно выразить через константы диссоциации кислоты и равновесную концентрацию ионов водорода:

$$\frac{[HY^3]}{[Y^4]} = \frac{[H^+]}{K_4}; \quad \frac{[H_2Y^2]}{[Y^4]} = \frac{[H^+]^2}{K_3 K_4} \text{ и т. д.}$$

Подставляем эти величины в уравнение (8.21) и находим коэффициент побочной реакции лиганда:

$$\frac{[Y^4]'}{[Y^4]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3 K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{[H^+]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4} = \alpha_{Y^4(H^+)} \quad (8.22)$$

Выражения (8.20) и (8.22) подставляем в уравнение (8.16):

$$\beta'_{\text{NiY}^{2-}} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}] \alpha_{\text{Ni}^{2+}(\text{NH}_3)} [\text{Y}^{4-}] \alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)}} = \frac{\beta_{\text{NiY}^{2-}}}{\alpha_{\text{Ni}^{2+}(\text{NH}_3)} \alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)}} \quad (8.23)$$

Соотношение (8.23) связывает условную константу устойчивости $\beta'_{\text{NiY}^{2-}}$ с концентрационной $\beta_{\text{NiY}^{2-}}$ и коэффициентами побочных реакций. При фиксированном pH и постоянной концентрации дополнительного лиганда, в данном случае NH_3 , условная константа устойчивости является величиной постоянной.

Результаты некоторых расчетов по приведенной формуле приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2. α -Коэффициенты и условная константа устойчивости NiY^{2-}

[NH_3]	$\alpha_{\text{Ni}^{2+}(\text{NH}_3)}$	pH	$\alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)}$	$\beta'_{\text{NiY}^{2-}}$		
				pH	при [NH_3] = 0,2	при [NH_3] = 0,4
0,1	$7,49 \cdot 10^3$	7,0	$12,1 \cdot 10^3$	9,0	$1,9 \cdot 10^{12}$	$8,3 \cdot 10^{10}$
0,2	$1,17 \cdot 10^5$	8,0	$1,9 \cdot 10^2$			
0,4	$2,63 \cdot 10^6$	9,0	19,2	10,0	$1,3 \cdot 10^{13}$	$5,7 \cdot 10^{11}$
0,8	$8,15 \cdot 10^7$	10,0	2,5			

Как видно, с ростом концентрации аммиака и уменьшением pH раствора α -коэффициенты увеличиваются и условная константа устойчивости уменьшается.

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

8.7. Скорость реакции комплексообразования в растворе

В зависимости от концентрации реагентов, температуры, растворителя и индивидуальных свойств системы скорость комплексообразования изменяется в очень широких пределах. Реакции образования и диссоциации многих комплексов с неоргани-

ническими и органическими лигандами протекают очень быстро. Это так называемые *лабильные комплексы*. Примером лабильного комплекса является тетрааммин меди $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, образующийся при смешении растворов соли меди и аммиака очень быстро и также быстро разлагающийся при подкислении раствора.

Комплексные соединения, внутренняя сфера которых реагирует очень медленно или вообще не реагирует, называют *инертными*. Инертными являются, например, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и другие, не разлагающиеся даже в очень кислом растворе. Деление комплексов на лабильные и инертные несколько условно, так как резкую границу между этими группами достаточно обоснованно провести нельзя. По Таубе комплексное соединение лабильно, если реакция с участием его 0,1 М раствора заканчивается при комнатной температуре за 1 мин. Однако такой критерий остается произвольным.

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

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

С ростом температуры скорость реакции комплексообразования увеличивается.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие факторы влияют на концентрационную и термодинамическую константы устойчивости HgCl_2 ?
2. Какие соединения называют комплексонами? К какому классу соединений они относятся и каковы их свойства?
3. Какие факторы влияют на концентрационную и термодинамическую константы устойчивости комплекса Fe^{3+} с Y (ЭДТА)?
4. Что называют коэффициентом побочной реакции? Какой вид имеет выражение для $\alpha_{\text{M}(\text{NH}_3)_n}$ и $\alpha_{\text{H}(\text{Y})}$, где Y — анион ЭДТА?
5. Как связаны истинная и условная константы устойчивости комплекса CuY^{2-} в аммиачной среде при фиксированном pH?
6. Как зависит константа устойчивости комплексного соединения от ионной силы, от температуры?

Комплексометрическое титрование

9.1. Меркуриметрия

Среди реакций комплексообразования, используемых в титриметрических методах, наибольшее значение имеют реакции взаимодействия ионов металлов с комплексоном III — динатриевой солью этилендиамина тетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (комплексометрия). Известное практическое значение сохранили методы меркуриметрии, основанные на образовании комплексов Hg^{2+} с Cl^- , Br^- и некоторыми другими ионами или молекулами.

Основной реакцией меркуриметрии является реакция



где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN}$ и некоторые другие.

Наряду с образованием HgX_2 в растворе в зависимости от концентрации X^- могут образовываться также HgX^+ , HgX_3^- , HgX_4^{2-} . Однако в условиях титрования практическое значение имеет лишь процесс (9.1). Это подтверждается выполненным далее расчетом.

Наиболее часто применяемым рабочим раствором в методе меркуриметрии является раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, точную концентрацию которого устанавливают по титрованному раствору NaCl в результате титрования по реакции



Равновесие при титровании хлорида раствором нитрата ртути(II) будет определяться концентрациями реагентов и константой устойчивости HgCl_2 :

$$\beta_{\text{HgCl}_2} = \frac{[\text{HgCl}_2]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2} = 1,7 \cdot 10^{13}. \quad (9.2)$$

Найдем, как будут изменяться концентрации ионов Hg^{2+} и Cl^- при титровании 100,0 мл 0,1 М NaCl раствором 0,05 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Для простоты расчета будем считать, что объем раствора остается постоянным и равным 100,0 мл. Нитрат ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в растворе будем считать диссоциированным нацело, так же как и NaCl .

В первой точке кривой титрования, когда титрант еще не добавлен, $[Cl^-] = 0,10$ моль/л и $pCl = -\lg [Cl^-] = 1,0$. Добавим к этому раствору 10,0 мл 0,05 М $Hg(NO_3)_2$. При расчете кривой титрования ограничимся учетом только процесса (9.1), поскольку это равновесие в условиях титрования является доминирующим. Если равновесную концентрацию ионов Hg^{2+} при $V(Hg(NO_3)_2) = 10,0$ мл обозначить через x , то равновесная концентрация $HgCl_2$ будет $\frac{0,05 \cdot 10,0}{100,0} - x = 0,005 - x$, а хлорид-ионов составит $[Cl^-] = 0,1 - 2(0,005 - x) = 0,09 + 2x$. Подставляем равновесные концентрации в выражение константы устойчивости $HgCl_2$ (9.2): $\beta_{HgCl_2} = \frac{5 \cdot 10^{-3} - x}{(0,09 + 2x)^2 x} = 1,7 \times 10^{13}$ и находим $x = [Hg^{2+}] = 3,6 \cdot 10^{-14}$ моль/л. Таким же путем рассчитываются другие точки на кривой титрования (табл. 9.1).

В точке эквивалентности в растворе существуют только $HgCl_2$ и продукты ее ступенчатой диссоциации:

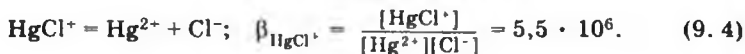
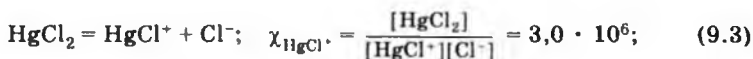


Таблица 9.1. Изменение pHg при добавлении 0,05 М $Hg(NO_3)_2$ к 100,0 мл 0,1 М NaCl

Добавлено $Hg(NO_3)_2$, мл	$[Cl^-]$	pCl	$[HgCl_2]$	$[Hg^{2+}]$	pHg
50,0	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,3	0,025	$5,9 \cdot 10^{-13}$	12,23
90,0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,0	0,045	$2,6 \cdot 10^{-11}$	10,58
99,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,0	0,0495	$2,9 \cdot 10^{-9}$	8,54
99,9	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,0	0,04995	$2,9 \cdot 10^{-7}$	6,54

При расчете равновесия (9.3) обозначим $x = [Cl^-] = HgCl^+$, а $[HgCl_2] = 0,05 - x$ и подставим эти значения в выражение ступенчатой константы устойчивости $HgCl_2$:

$$\frac{0,05 - x}{x^2} = 3,0 \cdot 10^6, \text{ откуда } x = 1,3 \cdot 10^{-4}.$$

В равновесии (9.4) обозначим $x = [Hg^{2+}]$; $[Cl^-] = 1,3 \cdot 10^{-4} + x$ и $[HgCl^+] = 1,3 \cdot 10^{-4} - x$ и подставим в выражение константы устойчивости $HgCl^+$:

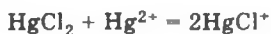
$$\frac{1,3 \cdot 10^{-4} - x}{x(1,3 \cdot 10^{-4} + x)} = 5,5 \cdot 10^6,$$

откуда

$$x = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль /л, } \text{pHg} = 6,74.$$

Как видно, концентрация $[\text{HgCl}^+]$ за счет процесса (9.4) практически не изменилась, поэтому пересчитывать равновесие (9.3) нет необходимости.

При дальнейшем добавлении 0,1 мл $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ происходит реакция



в результате которой равновесная концентрация ионов Hg^{2+} уменьшается по сравнению с $5,0 \cdot 10^{-5}$, рассчитанной по простому разбавлению.

Точные расчеты показывают, что только в самом начале титрования концентрации комплексов HgCl_4^{2-} , HgCl_3^- и HgCl_2 являются величинами одного порядка. В дальнейшем доля HgCl_4^{2-} , HgCl_3^- резко уменьшается, а доля HgCl_2 растет и вблизи точки эквивалентности она уже превышает 99,01%. Таким образом, расчет кривой титрования на основе равновесий (9.1) – (9.4) является вполне правомерным.

Кривая титрования, построенная по этим данным, представлена на рис. 9.1. Как видно, в области точки эквивалентности происходит резкое изменение концентрации ионов ртути, т. е. наблюдается скачок титрования.

Величина скачка титрования зависит от константы устойчивости образующегося комплекса и концентрации реагентов. Реакция образования HgCl_2 экзотермична, поэтому с ростом температуры константа устойчивости HgCl_2 будет уменьшаться и, следовательно, будет уменьшаться скачок титрования. Устойчивость бромидных комплексов ртути намного выше, чем хлоридных ($\lg \beta_{\text{HgBr}^+} = 9,05$; $\lg \beta_{\text{HgBr}_2} = 17,33$), поэтому скачок титрования при меркуриметрическом определении бромид-ионов будет больше, чем при определении хлорид-ионов.

С уменьшением концентрации хлорида или бромида скачок титрования уменьшается. Точку эквивалентности можно определить с помощью индикаторов.

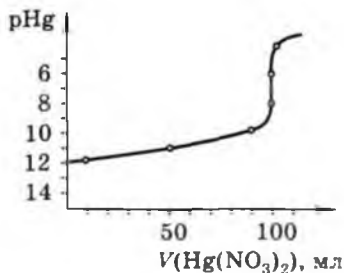
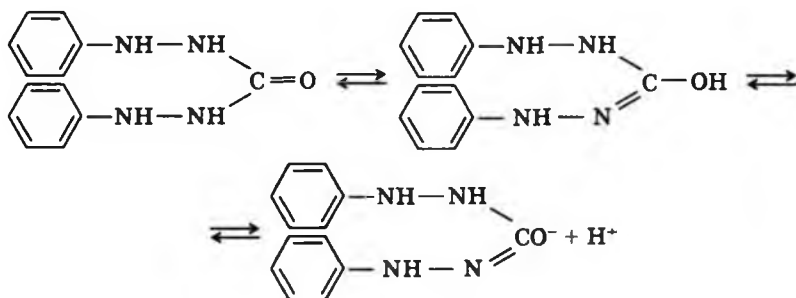


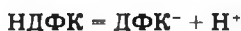
Рис. 9.1. Кривая титрования 100,0 мл 0,1М NaCl 0,5М раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

Метод меркуриметрии стал широко применяться в аналитической практике после введения в качестве индикатора нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, который с ионом ртути(II) образует белый мелкокристаллический осадок $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$: ($\text{ПР} = 1,0 \cdot 10^{-9}$). Существенным достоинством нитропруссида остается возможность прямого определения хлорида с этим индикатором в сильноокислых средах.

Эффективными индикаторами меркуриметрии оказались дифенилкарбазид и дифенилкарбазон. Эти вещества являются слабыми кислотами и ведут себя в растворе как кислотно-основные индикаторы. В растворе дифенилкарбазида существует равновесие



или схематично:

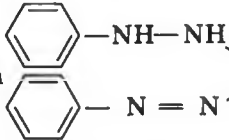


где ДФК^- — анион дифенилкарбазида.

Ионы Hg^{2+} в нейтральной или слабокислой среде образуют с этим индикатором сине-фиолетовое соединение:



Примерно такие же равновесия существуют в растворе дифе-

нилкарбазона . Хорошие результаты с этим

индикатором получаются при титровании в области $\text{pH} 1,5-2,0$. Известны и другие индикаторы — дифенилкарбазиддисульфат, флороглюцин, азопроизводные 8-оксихинолина и т. д.

Одним из наиболее важных практических применений меркуриметрии является определение хлорид-иона в природных и сточных водах, а также анализ различных кристаллических хлоридов металлов и композиций, содержащих хлорид-ион.

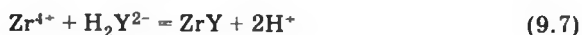
Успешно используется этот метод при анализе биологических жидкостей, медицинских проб и т. п. объектов. Хлор в органических соединениях можно определить меркуриметрически после соответствующей обработки пробы (сжигания в кислороде или сплавления). Этим методом можно определять также бромиды, тиоцианаты и цианиды различных металлов, используя дифенилкарбазон в качестве индикатора.

Прямые меркуриметрические определения хлорид- и бромид-ионов выполняются с погрешностью, не превышающей 0,1%; погрешность других меркуриметрических методов составляет 0,3—0,5%.

9.2. Комплексометрия (хелатометрия)

Хотя число различных комплексонов в настоящее время составляет не одну сотню, под термином «комплексометрия», или «хелатометрия», обычно имеют в виду реакции титрования солями этилендиаминтетрауксусной кислоты, чаще всего раствором ее двухзамещенной натриевой соли $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (комплексон III), широко известной под торговым названием трилон Б. Четырехзарядный анион этилендиаминтетрауксусной кислоты принято обозначать Y^{4-} или ЭДТА.

Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе протекают по уравнениям



Как видно, независимо от заряда катиона в реакции комплексообразования принимает участие один анион и происходит выделение двух ионов водорода.

Образование в результате реакции титрования только соединения состава 1 : 1 (MY) и отсутствие в условиях титрования продуктов ступенчатого комплексообразования являются существенным достоинством комплексометрии, упрощая, в частности, теоретическое обоснование различных практических методик определения индивидуальных элементов и их смесей без предварительного химического разделения компонентов.

Молярные массы эквивалента титранта и определяемого катиона равны их молярным массам.

Соотношения (9.5)—(9.7) показывают, что степень протекающей реакции зависит от рН раствора. Влияние кислотности раствора особенно заметно при титровании катионов, образующих сравнительно малоустойчивые комплексы (Mg^{2+} , Ca^{2+} и др.): их можно оттитровать лишь в щелочной среде. Многие катионы титруются в аммиачном буферном растворе (Zn^{2+} , Cd^{2+} и др.). Катионы, образующие очень устойчивые комплексы, как, например, Fe^{3+} , могут быть оттитрованы в довольно кислом растворе.

9.2.1. Рабочие растворы

Основным рабочим раствором комплексонометрии является раствор $Na_2H_2ЭДТА \cdot 2H_2O$. Эта соль легко получается в чистом виде, хорошо растворима в воде, растворы устойчивы при хранении. В обычных условиях препарат содержит примерно 0,3% влаги, поэтому титрованные растворы ЭДТА можно готовить по точной навеске (с учетом 0,3% H_2O). Однако обычно его титр устанавливают по раствору соли цинка, полученному растворением точной навески металлического цинка в хлороводородной кислоте. Применяемые для титрования растворы ЭДТА имеют концентрацию 0,01—0,05 моль/л и реже 0,1 моль/л.

9.2.2. Кривые титрования

Как показывают уравнения реакций (9.5)—(9.7), при титровании комплексоном III происходит выделение ионов водорода, для связывания которых в анализируемый раствор вводят аммиачный буферный раствор или гидроксид щелочного металла. Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,01 М $Zn(NO_3)_2$ раствором 0,01 ЭДТА (Na_2H_2Y) в присутствии аммонийного буферного раствора с рН 10,0 и концентрацией аммиака 0,1 моль/л, считая, что объем раствора при титровании остается постоянным и равным 100,0 мл, а концентрация аммиака, рН и ионная сила раствора также неизменны. Реакция титрования будет протекать по схеме



Однако использование условных констант устойчивости и соответствующих условных равновесных концентраций реагирующих частиц позволяет записать уравнение реакции титрования еще более простой схемой:



где $(Zn^{2+})'$ — условная равновесная концентрация всех ионов цинка, не связанных в комплекс ZnY^{2-} ; $(Y^{4-})'$ — условная равновесная концентрация ионов Y^{4-} , не связанных в комплекс ZnY^{2-} .

По уравнениям (8.20) и (8.21) находим α -коэффициенты в условиях титрования, т. е. при pH 10,0 и равновесной концентрации аммиака 0,1 моль/л:

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2} = 1 + 1,6 \cdot 10^2 \cdot 0,1 + 1,8 \cdot 10^4 \cdot 10^{-2} + 6,5 \cdot 10^6 \cdot 10^{-3} + 7,8 \times 10^8 \cdot 10^{-4} = 8,5 \cdot 10^4;$$

$$\alpha_{\text{Y}(\text{H}^+)} = 1 + \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{6,8 \cdot 10^{-11}} + \frac{1,0 \cdot 10^{-20}}{6,8 \cdot 10^{-11} \cdot 7,8 \cdot 10^{-7}} + \frac{1,0 \cdot 10^{-30}}{6,8 \cdot 10^{-11} \cdot 7,8 \cdot 10^{-7} \cdot 2,1 \cdot 10^{-3}} + \frac{1,0 \cdot 10^{-40}}{6,8 \cdot 10^{-11} \cdot 7,8 \cdot 10^{-7} \cdot 2,1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}} = 2,5.$$

Подставляем эти значения в уравнение (8.16) и находим:

$$\beta_{\text{ZnY}^2} = \frac{2,7 \cdot 10^{16}}{8,5 \cdot 10^4 \cdot 2,5} = 1,3 \cdot 10^{11}. \quad (9.8)$$

В первой точке кривой титрования, когда титрант еще не добавлялся, концентрация ионов цинка равна $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $p\text{Zn}' = 2,00$. При добавлении 10,0 мл 0,01 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ концентрация образовавшегося комплекса ZnY^{2-} будет равна 0,001 - x , где x — концентрация лиганда, не связанного в ZnY^{2-} ; концентрация ионов цинка, не связанных в этот комплекс, составит 0,010 - $(1,0 \cdot 10^{-3} - x) = 0,009 + x$. Подставляем эти концентрации в выражение условной константы устойчивости (8.16):

$$\frac{1,00 \cdot 10^{-3} - x}{(9,0 \cdot 10^{-2} + x)x} = 1,3 \cdot 10^{11}$$

и находим $x = 8,5 \cdot 10^{-13}$, т. е. $[\text{Zn}^{2+}]' = 0,009$ моль/л и $p\text{Zn}' = 2,05$. Концентрации участников реакции титрования, рассчитанные таким же путем при разном количестве добавленного титранта, приведены в табл. 9.2.

Таблица 9.2. Изменение $p\text{Zn}'$ при добавлении 0,01 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ к 100,0 мл 0,01 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ при pH 10,0 и $c_{\text{NH}_3} = 0,1$ моль/л

Добавлено $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, мл	$[\text{ZnY}^{2-}]$	$[\text{Y}^{4-}]$	$[\text{Zn}^{2+}]'$	$p\text{Zn}'$
50,0	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
90,0	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,00
99,0	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,00
99,9	$9,99 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	5,00

В точке эквивалентности $[Zn^{2+}]' = [Y^{4-}]' = x$, поэтому $\frac{1,0 \cdot 10^{-2} - x}{x^2} = 1,3 \cdot 10^{11}$, откуда $x = 2,8 \cdot 10^{-7}$, т. е. $pZn' = 6,55$.

Добавление после точки эквивалентности избытка в 0,1 мл Na_2H_2Y создает в растворе концентрацию $[Y^{4-}]' = 1,0 \cdot 10^{-5}$, а содержание ионов цинка в этом растворе будет равно:

$$[Zn^{2+}]' = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 1,3 \cdot 10^{11}} = 7,7 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л или } pZn' = 8,11.$$

При избытке титранта в 1,0 мл, очевидно, $[Y^{4-}]' = 1,0 \cdot 10^{-4}$ и $[Zn^{2+}]' = 7,7 \cdot 10^{-10}$, а $pZn' = 9,11$.

Построенная по этим данным кривая титрования представлена на рис. 9.2. Как видно, в области точки эквивалентности происходит резкое изменение концентрации ионов цинка (скачок титрования), которое можно заметить с помощью соответствующих индикаторов.

Этот скачок титрования, как и вся кривая, характеризует изменение условной концентрации иона цинка $[Zn^{2+}]'$ в ходе титрования. Истинная концентрация ионов цинка $[Zn^{2+}]$ в растворе в любой точке кривой титрования, включая и область скачка, может быть рассчитана с помощью коэффициента $\alpha_{Zn^{2+}(NH_3)}$.

Скачок титрования зависит от констант устойчивости образующихся комплексов в растворе и концентрации реагентов. Суммарный эффект устойчивости комплексов и концентрации «вспомогательного» лиганда (в данном случае аммиака) отражается условной константой устойчивости. Чем меньше условная константа устойчивости, тем меньше скачок титрования. Числовое значение условной константы устойчивости определяется истинной константой устойчивости комплекса, образующегося при титровании, константами устойчивости с «вспомогательными» лигандами и рН раствора. В данном случае чем больше концентрация аммиака и выше устойчивость аммиачных комплексов, тем меньше будет условная константа устойчивости и тем меньше будет скачок титрования. На

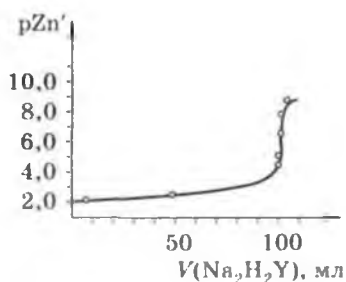


Рис. 9.2. Кривая титрования 100,0 мл 0,01M $Zn(NO_3)_2$ при рН10 в присутствии $NH_3 \cdot NH_4Cl$ 0,01M раствором Na_2H_2Y

пример, при концентрации аммиака в 1 моль/л α -коэффициент иона цинка будет равен:

$$\alpha_{Zn^{2+}(NH_3)} = 1 + 1,6 \cdot 10^2 + 1,8 \cdot 10^4 + 6,5 \cdot 10^6 + 7,8 \cdot 10^8 = 7,9 \cdot 10^8.$$

Условная константа устойчивости при том же рН раствора (рН 10,0) по уравнению (8.23) будет равна:

$$\beta_{ZnY^2} = \frac{2,7 \cdot 10^{16}}{7,9 \cdot 10^8 \cdot 2,5} = 1,4 \cdot 10^7.$$

В присутствии 1 М NH_3 скачок титрования резко уменьшится, так как условная константа устойчивости уменьшилась на четыре порядка по сравнению с этой величиной в 0,1 М NH_3 .

Высокая устойчивость комплекса FeY^- ($\lg \beta_{FeY} = 24,23$) давала основание ожидать, что титрование $Fe(III)$ может быть проведено и при более низких значениях рН. Рассчитаем область скачка при титровании 0,01 М $Fe(NO_3)_3$ раствором 0,01 М Na_2H_2Y при рН 2,0. Коэффициент побочной реакции, рассчитанный по уравнению (8.22), составляет $\alpha_{Y'(H^+)}$ = $2,7 \cdot 10^{13}$, и, следовательно, условная константа устойчивости FeY^- в этих условиях будет равна

$$\beta'_{FeY} = \frac{\beta_{FeY}}{\alpha_{Y'(H^+)}} = \frac{1,7 \cdot 10^{24}}{2,7 \cdot 10^{13}} = 6,3 \cdot 10^{10}.$$

При оттитровывании $Fe(NO_3)_3$ на 99,9% в растворе останется 0,1% первоначального количества (несвязанное в комплекс), т. е. его концентрация будет $1 \cdot 10^{-5}$ и $pFe = 5,0$. В точке эквивалентности $[FeY^-] = 0,01 - x$; $[Fe^{3+}] = [Y^{4-}] = x$, и, следовательно $\beta'_{FeY} = \frac{0,01 - x}{x^2} = 6,3 \cdot 10^{10}$. Откуда $x = [Fe^{3+}] = 4 \cdot 10^{-7}$ и $pFe = 6,40$.

При добавлении избытка Na_2H_2Y в количестве 0,1% его концентрация в растворе будет $[Y^{4-}] = 1 \cdot 10^{-5}$, а $[Fe^{3+}] = 1,6 \cdot 10^{-8}$, т. е. $pFe = 7,80$.

Как видно, скачок титрования составляет $\Delta pFe = 2,80$, т. е. величину, вполне достаточную для фиксирования точки эквивалентности. В качестве одного из выводов проведенного расчета можно отметить возможность прямого комплексонометрического определения $Fe(III)$ в присутствии большинства двухзарядных ионов, которые при рН 2,0 с ЭДТА практически не реагируют. Регулирование рН остается одним из наиболее удобных методов повышения селективности при титриметрическом определении двух (или нескольких) ионов, константы устойчивости которых отличаются по меньшей мере на 4—5 порядков.

9.2.3. Индикаторы

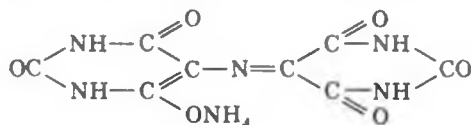
В первых титриметрических методиках с применением ЭДТА использовались обычные кислотно-основные индикаторы. К нейтральному раствору соли металла добавлялся избыток титрованного раствора $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$:



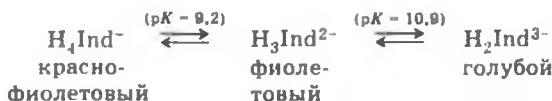
Выделившиеся ионы водорода оттитровывались щелочью. Вполне понятно, что такие методики могли быть применены к очень небольшому кругу металлов. Этот метод сохранил некоторое практическое значение до настоящего времени.

Бурное развитие комплексонометрии связано с открытием так называемых *металлоиндикаторов* — веществ, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные соединения. Первым индикатором этого типа был мурексид, открытие которого было основано на случайном наблюдении в лаборатории Шварценбаха. Было замечено, что если после работы с урамилдиуксусной кислотой колбу мыли водопроводной водой, происходило резкое изменение окраски. Оказалось, что изменение окраски вызывается реакцией ионов кальция, содержащихся в водопроводной воде, с мурексидом, который образовывался при окислении урамилдиуксусной кислоты кислородом воздуха.

Мурексид — аммонийная соль пурпуровой кислоты — изменяет свою окраску в зависимости от pH раствора и в присутствии некоторых катионов. Структурную формулу индикатора



можно обозначить как NH_4Ind , и равновесия в растворе мурексида представить схемой:

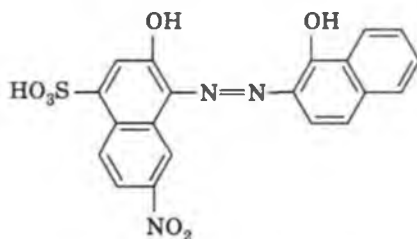


С ионами Ca^{2+} мурексид образует соединение красного цвета, с ионами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} — желтого.

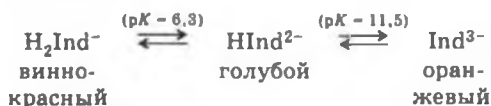
При комплексонометрическом определении с мурексидом, например никеля, титрование в аммиачной среде ведут до изменения желтой окраски комплекса NiH_4Ind^+ в фиолетово-голубую,

присущую свободному индикатору при этом pH. Для ускорения реакции титрования процесс проводят при нагревании до -40°C .

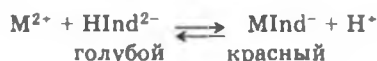
Одним из наиболее широко применяемых в комплекснометрии индикаторов является эриохром червый Т, относящийся к азокрасителям и имеющий в молекуле хелатообразующие OH-группы:



Протон сульфогруппы в растворе диссоциирует практически нацело. Последующее отщепление протонов от OH⁻-групп приводит к изменению цвета индикатора. Окраска эриохром черного Т зависит от pH раствора:



Доминирующий в аммиачном растворе анион HInd²⁻ взаимодействует с ионами металла, образуя окрашенное в красный или фиолетовый цвет соединение:



При титровании катиона M²⁺ комплексом III (Y) в аммиачном буферном растворе в присутствии эриохром черного Т вблизи точки эквивалентности процесс протекает по уравнению



Без ущерба для строгости изложения уравнение (9.9) можно заменить на (9.10):



Константа этого равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[\text{MY}^{2-}][\text{HInd}^{2-}]}{[\text{MInd}^-][\text{HY}^{3-}]} = \frac{\beta_{\text{MY}^{2-}} K_4}{\beta_{\text{MInd}^-} K_{\text{HInd}^{2-}}}, \quad (9.11)$$

где β — константы устойчивости MY²⁻ и MInd⁻, соответственно; K₄ — четвертая константа диссоциации H₄Y; K_{HInd²⁻} — третья константа диссоциации индикатора.

Уравнение (9.11) можно записать как

$$\frac{[\text{HInd}^{2-}]}{[\text{MInd}^-]} = K \frac{[\text{HY}^{2-}]}{[\text{MY}^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HInd}^{2-}} \beta_{\text{MInd}^-} [\text{M}^{2+}]} \quad (9.12)$$

После логарифмирования уравнения (9.12) получаем:

$$\lg \frac{[\text{HInd}^{2-}]}{[\text{MInd}^-]} = \lg \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HInd}^{2-}}} - \lg \beta_{\text{MInd}^-} + \text{pM} \quad (9.13)$$

Уравнение (9.13) может быть использовано для выбора индикатора или оценки его пригодности для данного титрования.

В аналитической литературе обычно отмечается ограниченная способность человеческого глаза различать цвета. Известно, в частности, что если концентрация одной из окрашенных форм в растворе существенно, например в 10 раз, превышает концентрацию другой окрашенной частицы, то на глаз цвет такого раствора будет восприниматься как цвет этой концентрационно преобладающей частицы. В данном случае при отношении $[\text{HInd}^{2-}]/[\text{MInd}^-] > 10/1$ раствор будет иметь цвет собственно индикатора при данном значении pH. При отношении $[\text{HInd}^{2-}]/[\text{MInd}^-] < 1/10$ раствор будет иметь цвет, свойственный цвету MInd. Использование приведенных соотношений позволяет определить цвет раствора или изменение цвета при титровании. Наибольший интерес будет представлять, естественно, область скачка титрования.

Оценим, например, пригодность эриохром черного Т для титрования катиона M^{2+} в аммиачном буферном растворе при концентрации аммиака 0,1 моль/л и pH 10,0. Интервал перехода индикатора будет равен:

$$\begin{aligned} \text{pM} &= -\lg \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HInd}^{2-}}} + \lg \beta_{\text{MInd}^-} + \lg \frac{[\text{HInd}^{2-}]}{[\text{MInd}^-]} = \\ &= \left[-\lg \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HInd}^{2-}}} + \lg \beta_{\text{MInd}^-} \right] \pm 1,0. \end{aligned} \quad (9.14)$$

При pH 10 и $\text{p}K_{\text{HInd}^{2-}} = 11,5$ это составит для CoInd — $18,5 \pm 1$; для CuInd — $19,9 \pm 1$; для ZnInd — $10,8 \pm 1$; для CdInd — $10,8 \pm 1$; для PbInd — $11,7 \pm 1$; для MgInd — $5,5 \pm 1$; для CaInd — $3,9 \pm 1$.

У правильно выбранного индикатора интервал перехода должен полностью или частично совпадать со скачком титрования.

На с. 190 была рассчитана кривая титрования иона Zn^{2+} в аммиачном буферном растворе при pH 10. Уточним область скачка

титрования, учтя двукратное увеличение объема раствора в области точки эквивалентности.

При добавлении 99,0 мл титранта условная равновесная концентрация ионов Zn^{2+} составит $[Zn^{2+}]' = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а истинная концентрация будет равна $[Zn^{2+}] = [Zn^{2+}]'/\alpha_{Zn(NH_3)} = 5 \cdot 10^{-5}/8,5 \cdot 10^4 = 5,9 \cdot 10^{-10}$ моль/л и $pZn = 9,23$. Добавление 99,9 мл трилона Б уменьшает концентрацию $[Zn^{2+}]'$ до $5 \cdot 10^{-6}$, а $[Zn^{2+}]$ до $5 \cdot 10^{-6}/8,5 \cdot 10^4 = 5,9 \cdot 10^{-11}$ и $pZn = 10,23$. В точке эквивалентности $[Zn^{2+}]' = [Y^{4-}]' = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-3}}{1,3 \cdot 10^{11}}} = 2,0 \cdot 10^{-7}$, а $[Zn^{2+}] = 2 \cdot 10^{-7}/8,5 \cdot 10^4 = 2,4 \cdot 10^{-12}$ и $pZn = 11,62$.

Результаты аналогичных расчетов приведены в табл. 9.3.

Таблица 9.3. Условные и истинные равновесные концентрации ионов в области скачка титрования: $[ZnY^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Добавлено Na_2H_2Y , мл	$[Zn^{2+}]'$	$[Zn^{2+}]$	pZn	$[Y^{4-}]$
99,9	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-11}$	10,23	$7,7 \cdot 10^{-9}$
100,0	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	11,62	$2,0 \cdot 10^{-7}$
100,1	$7,7 \cdot 10^{-9}$	$9,1 \cdot 10^{-14}$	13,04	$5,0 \cdot 10^{-6}$
101,0	$7,7 \cdot 10^{-10}$	$9,1 \cdot 10^{-15}$	14,04	$5,0 \cdot 10^{-5}$

Скачок титрования захватывает область pZn от 10,23 до 13,04, а интервал перехода эриохром черного Т в этих же единицах составляет $10,8 \pm 1,0$ (т. е. от 9,8 до 11,8), что перекрывает скачок титрования и тем самым показывает применимость индикатора для определения цинка в рассмотренных условиях ($pH = 10,0 \cdot c_{NH_3} = 0,1$ моль/л). Этот же результат будет получен и при титровании Cd^{2+} ($lg\beta_{CdY^{2-}} = 12,34$).

Рассчитаем скачок при титровании иона Cu^{2+} в тех же условиях. Находим коэффициент побочной реакции:

$$\alpha_{Cu(NH_3)} = 1,1 \cdot 10^4 + 0,1 + 2,9 \cdot 10^7 \cdot 10^{-2} + 1,9 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-3} + 5,6 \cdot 10^{11} \cdot 10^{-4} = 7,5 \cdot 10^7$$

и рассчитываем условную константу устойчивости CuY^{2-} :

$$\beta_{CuY^{2-}} = \frac{5 \cdot 10^{-18}}{7,5 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5} = 2,7 \cdot 10^{-10}$$

Рассчитываем область скачка титрования (табл. 9.4).

Таблица 9.4. Условные и истинные равновесные концентрации ионов в области скачка титрования: $[CuY^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Добавлено Na_2H_2Y , мл	$[Cu^{2+}]'$	$[Cu^{2+}]$	pCu	$[Y^{4-}]$
99,9	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-14}$	13,17	$3,7 \cdot 10^{-10}$
100,0	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-15}$	14,24	$4,3 \cdot 10^{-8}$
100,1	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$4,9 \cdot 10^{-16}$	15,31	$5,0 \cdot 10^{-6}$
101,0	$3,7 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-17}$	16,31	$5,0 \cdot 10^{-5}$

Скачок титрования находится в пределах pCu от 13,17 до 15,31, а интервал перехода эриохром черного Т в единицах pCu составляет $(19,9 \pm 1,0)$, что говорит о непригодности эриохром черного Т в качестве индикатора при титровании меди. Изменения цвета не происходит и в растворе, перетитрованном на 1% и более. Индикатор прочно «блокирует» определяемый катион.

С мурексидом медь образует менее прочное соединение ($\lg \beta_{CuH_2Ind} = 15,0$).

Интервал перехода в этом случае находится в пределах pCu от 14,0 до 16,0 (при $[H^+]/K_{HInd^-} = 10^{-10}/10^{-10}$), совпадая со скачком титрования ионов меди в аммиачном буферном растворе. Титрование меди с мурексидом в качестве индикатора дает хорошие результаты.

Известный теоретический и практический интерес представляет комплексометрическое титрование ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} при совместном присутствии (определение жесткости воды, анализ технологических растворов, почв и других объектов сельскохозяйственного производства и т. д.).

Устойчивость комплекса магния с ЭДТА при 25 °C ($\lg \beta_{MgY^{2-}} = 8,83$) ниже устойчивости комплекса кальция ($\lg \beta_{CaY^{2-}} = 10,61$). Коэффициент побочной реакции комплексообразования, учитывающий образование гидроксидных комплексов у обоих ионов, близок к 1, $\alpha_{Mg(NH_3)} = 1,18$ и $\alpha_{Y(H)} = 2,5$.

Условные константы устойчивости будут равны:

$$\beta'_{MgY^{2-}} = \frac{\beta_{MgY^{2-}}}{\alpha_{Mg(NH_3)} \alpha_{Y(H)}} = \frac{6,8 \cdot 10^8}{1,2 \cdot 2,5} = 2,3 \cdot 10^8 \quad (\lg \beta'_{MgY^{2-}} = 8,36);$$

$$\beta'_{CaY^{2-}} = \frac{4,1 \cdot 10^{10}}{2,5} = 1,6 \cdot 10^{10} \quad (\lg \beta'_{CaY^{2-}} = 10,21).$$

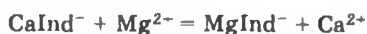
Таким образом, при титровании трилоном Б смеси ионов первым будет титроваться ион Ca^{2+} , образующий более прочный комплекс с ЭДТА, а затем и менее прочный комплекс Mg^{2+} .

Рассчитаем рМ в области скачка при титровании 100,0 мл 0,01 М растворов этих катионов 0,01 М раствором трилона Б при $[\text{NH}_3] = 0,1$ моль/л и рН 10,0, учитывая двукратное увеличение объема раствора в области точки эквивалентности (табл. 9.5).

Т а б л и ц а 9.5. Область скачка титрования

Добавлено $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, мл	Титрование Ca^{2+}		Титрование Mg^{2+}		
	$[\text{Ca}^{2+}]$	рСа	$[\text{Mg}^{2+}]$	$[\text{Mg}^{2-}]$	рMg
99,0	$5,0 \cdot 10^{-5}$	4,30	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	4,38
99,9	$5,0 \cdot 10^{-6}$	5,30	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	5,38
100,0	$5,6 \cdot 10^{-7}$	6,25	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	5,41
100,1	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,20	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	5,43
101,0	$6,3 \cdot 10^{-9}$	8,20	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,43

Интервал перехода эриохром черного Т при титровании ионов Ca^{2+} находится в пределах $3,9 \pm 1,0$, т. е. занимает область рСа от 2,9 до 4,9, изменяя цвет до точки эквивалентности. Однако в присутствии магния цвет раствора не изменяется, поскольку выделяющийся индикатор связывается ионом магния, образуя красного цвета комплекс MgInd :



Константа этого равновесия:

$$K = \frac{[\text{MgInd}^-][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CaInd}^-][\text{Mg}^{2+}]} = \frac{\beta_{\text{MgInd}}}{\beta_{\text{CaInd}}} = \frac{10^7}{10^{5,4}} = 10^{1,6} \quad (\text{т. е. } K = 40).$$

показывает, что равновесие смещено вправо, чему способствует также многократное превышение концентрации ионов магния в растворе по сравнению с концентрацией иона кальция в области скачка титрования. Интервал перехода эриохром черного Т при титровании магния составляет $\Delta\text{pMg} = 5,5 \pm 1,0$, т. е. находится в пределах рМ от 4,5 до 6,5. Скачок титрования, как показывает табл. 9.5, совпадает с интервалом перехода индикатора, показывая пригодность эриохром черного Т для титрования ионов магния.

Скачок при титровании кальция, как это видно из данных табл. 9.5, занимает область от 5,3 до 7,2, что совпадает с интервалом перехода мурексида в этой области ($\Delta\text{pCaInd}^- = 5,0 \pm 1,0$). В щелочной области в соответствии с уравнением (9.14) $\text{pCa} = [-\lg 10^{-13,5}] / [10^{-13,5} + 5,0] \pm 1 = 5 \pm 1$.

Таким образом, анализ смеси ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} сводится к определению их суммы по титрованию с эриохром черным Т в аммиачной среде, а затем определению кальция с мурексидом в щелочной. Содержание магния рассчитывается по разности.

В точке конца титрования общие концентрации определяемого иона $c(M)$ и титранта $c(Y)$ будут равны (заряды ионов для простоты опущены):

$$c(M) = [M]' + [MY];$$

$$c(Y) = [Y]' + [MY].$$

Или с учетом условных констант устойчивости

$$c(M) = [M]' + \beta' [M]' [Y]' \quad (9.15)$$

и

$$[Y]' = \frac{[MY]}{[M]'\beta'} = \frac{c(M) - [M]'}{[M]'\beta'} \quad (9.16)$$

Выражение для относительной погрешности титрования Δ имеет вид

$$\Delta = \frac{c(Y) - c(M)}{c(M)} = \frac{[Y]' - [M]'}{c(M)} \quad (9.17)$$

Подставляем в уравнение (9.12) соотношения (9.15) и (9.16):

$$\Delta = \frac{\frac{c(M) - [M]'}{[M]'\beta'} - [M]'}{c(M)} = \frac{c(M) - [M]'}{c(M)[M]'\beta'} - \frac{[M]'}{c(M)}$$

Вблизи точки эквивалентности $c(M) \gg [M]'$, поэтому $c(M) - [M]' = c(M)$ и, следовательно,

$$\Delta = \frac{1}{[M]'\beta'} - \frac{[M]'}{c(M)} \quad (9.18)$$

Уравнение (9.18) показывает, что чем меньше условная константа устойчивости β' и концентрация определяемого иона $c(M)$, тем больше погрешность титрования. Можно подсчитать, например, какое минимальное значение должна иметь условная константа устойчивости, чтобы катион M концентрации 10^{-2} моль/л можно было оттитровать с погрешностью, не превышающей $\pm 1\%$. Подстановка цифр в уравнение (9.18) дает: $0,01 = \frac{1}{10^{-4}\beta'} - \frac{10^{-4}}{10^{-2}}$, откуда $\beta' = 5,0 \cdot 10^5$.

9.2.4. Практическое применение

Высокая устойчивость координационных соединений ионов металлов с Y^{4-} открывает принципиальную возможность титриметрического определения большой группы катионов. В зависимости от устойчивости координационных соединений с титран-

том и с индикатором, а также от других особенностей реагирующей системы применяют методы как прямого титрования, так и титрования по остатку и по замещению. Прямым титрованием с различными индикаторами определяют Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} и другие элементы. Однако, несмотря на кажущуюся простоту реакции образования координационного соединения с комплексонами, многие элементы не могли быть определены прямым титрованием. Причиной являлось или отсутствие подходящего индикатора в тех условиях, в которых ион существует в растворе, или недостаточная скорость реакции комплексообразования при обычной температуре, или «блокирование» индикатора в результате слишком высокой прочности комплекса катион-индикатор по сравнению с комплексом катион-комплексон, или еще какие-либо особенности.

Довольно широкое распространение получили различные методики с использованием комплексоната магния. Устойчивость MgY^{2-} сравнительно невелика ($\lg \beta = 8,83$), поэтому при титровании почти любой смеси катионов магний будет титроваться последним. Изменение окраски при титровании магния с эриохром черным Т фиксируется очень четко. Сочетание этих свойств было использовано для разработки нескольких методик.

В одной из них к раствору определяемого элемента перед титрованием добавляют небольшое и известное количество соли магния. Так как магний титруется последним, индикатор эриохром черный Т не изменит окраски, пока не будут оттитрованы все другие катионы, образующие более устойчивые комплексы. В другом варианте этой методики к анализируемому раствору перед титрованием добавляют некоторое количество комплексоната магния. Присутствующие катионы вытесняют магний из его комплекса, и титрование будет закончено лишь после того, как будут оттитрованы все катионы и последним — магний. Расход титранта в этом случае будет связан только с количеством определяемых элементов и не будет зависеть от количества введенного комплексоната магния. Логическим развитием этой методики является титрование по замещению при определении катионов, образующих очень устойчивые комплексы с индикатором (таких, как, например, Hg^{2+} и др. с эриохром черным Т) и тем самым блокирующих индикатор. При анализе таких катионов к раствору добавляют заведомый избыток комплексоната магния и выделившийся магний титруют обычным путем:



Своеобразна методика определения бария, устойчивость комплекса которого с ЭДТА меньше, чем устойчивость комплекса магния ($\lg \beta(\text{BaY}^{2-}) = 7,78$; $\lg \beta(\text{MgY}^{2-}) = 8,83$). Судя по этим константам, первым должен был бы титроваться магний. Однако необходимо учесть, что вблизи точки эквивалентности уравнение реакции титрования может быть представлено упрощенной схемой, учитывающей комплекс с индикатором:



$$K_M = \frac{[\text{MY}][\text{Ind}]}{[\text{MInd}][\text{Y}]} = \frac{\beta_{\text{MY}}}{\beta_{\text{MInd}}}$$

(Заряды для простоты опущены.)

С индикатором эриохром черным Т их константы устойчивости составляют: $\lg \beta(\text{BaInd}) = 2,0$; $\lg \beta(\text{MgInd}) = 7,0$.

Отсюда константы равновесия реакции титрования будут равны:

$$K_{\text{Ba}} = \frac{10^{7,78}}{10^{2,0}} = 10^{5,78};$$

$$K_{\text{Mg}} = \frac{10^{8,83}}{10^{7,0}} = 10^{1,83}.$$

В соответствии с более высоким значением константы равновесия в первую очередь будет титроваться барий. Однако прямое комплексометрическое титрование бария не дает удовлетворительных результатов из-за нечеткости перехода окраски индикатора. Для определения бария в анализируемый раствор добавляют известное небольшое количество соли магния и титруют с эриохром черным Т в обычных условиях. Индикатор изменит свою окраску только после того, как будут оттитрованы оба катиона и последним из них будет магний с четким изменением окраски индикатора.

Широко используется в комплексометрии и обратное титрование. К анализируемому раствору добавляют избыток титрованного раствора ЭДТА, и не вступивший в реакцию избыток определяют титрованием солью магния или цинка. Методом обратного титрования определяют, например, Hg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и др. Чаще всего это элементы, блокирующие индикатор или реагирующие с ЭДТА при обычной температуре слишком медленно. При определении медленно реагирующих с ЭДТА ионов алюминия, хрома и некоторых других после добавления к пробе избытка комплексона раствор нагревают для более быстрого протекания реакции комплексообразования и после охлаждения избыток ЭДТА оттитровывают в аммонийном буфере солью цинка с эриохром черным Т.

В настоящее время комплексонометрические методики разработаны для анализа очень многих объектов. Для определения одного и того же элемента предложены десятки методик, различающихся способом выделения определяемого элемента или маскировки мешающих, условиями и способом собственно комплексонометрического титрования и другими особенностями.

Определение жесткости воды. Определение жесткости воды было первым практически важным применением ЭДТА в аналитической химии. Жесткость воды, как уже отмечалось ранее, характеризуют молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния ($f_{\text{зкв}} = 1/2$) и выражают в ммоль/л. Содержание этих элементов определяют прямым титрованием пробы воды в аммонийном буфере 0,01 М раствором ЭДТА в присутствии эриохром черного Т как индикатора и рассчитывают по формуле

$$\frac{c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})2 \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})},$$

где $V(\text{H}_2\text{O})$ — объем воды, взятый для титрования, мл.

Тяжелые металлы предварительно осаждают в виде сульфидов или маскируют цианидом. Жесткость воды, обусловленную содержанием солей кальция, можно определить титрованием пробы с мурексидом в щелочной среде и далее по разности рассчитать жесткость, связанную с присутствием солей магния. Титрованию Mg^{2+} и Ca^{2+} не мешает большое содержание NaCl , поэтому эти элементы можно комплексонометрически определять в морской воде.

Определение Mg^{2+} и Ca^{2+} в различных растворах и материалах. На результаты комплексонометрического титрования Mg^{2+} и Ca^{2+} в аммонийном буферном растворе с эриохром черным Т не влияет содержание сахара, поэтому метод используют для определения этих элементов в различных соках на сахароваренных заводах и предприятиях пищевой промышленности. Комплексонометрически определяют кальций и магний в технологическом контроле на предприятиях бумажной промышленности (анализ сульфитных и других щелоков). При анализе известняка, доломита, магнезита, силикатов, цементов, руд и т. д. комплексонометрическое определение кальция и магния проводят, как и обычно, после отделения кремниевой кислоты и полуторных оксидов. Большое практическое значение имеют быстрые комплексонометрические методы определения Ca^{2+} и Mg^{2+} в почвах, удобрениях, растительных и животных тканях, молоке, крови и т. д. Кальций в случае необходимости определяют титрованием в щелочной среде с мурексидом, а содержание магния рассчитывают по разности.

Анализ смеси катионов. Разработан ряд комплексометрических методик определения смеси катионов без предварительного химического разделения путем повышения селективности титрования за счет изменения рН раствора и введения маскирующих соединений. Например, селективное определение цинка в присутствии щелочно-земельных элементов повышается, если титрование проводить в слабокислой среде, в которой комплексы щелочно-земельных металлов с ЭДТА не образуются.

Многие маскирующие реагенты образуют с катионами в растворе более прочные комплексы, чем с ЭДТА, и поэтому титрованию других катионов не мешают. Например, цианид образует прочные комплексы с Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ag, Au и др., поэтому в присутствии цианида и ионов этих металлов можно титровать свинец, марганец, щелочно-земельные катионы. Достоинством KCN является возможность демаскирования, т. е. выделение катиона в раствор в результате взаимодействия цианидного комплекса с формальдегидом после титрования металлов, не маскируемых цианидом. Демаскирование протекает в соответствии со схемой



Для маскирования алюминия, железа и марганца применяется триэтанолламин $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, в присутствии которого можно титровать Ca и Ni с мурексидом в качестве индикатора. Эффективными маскирующими реагентами являются также фторид, тартрат, тиомочевина и многие другие вещества. Имеющийся экспериментальный материал по такого рода методикам чрезвычайно обширен.

Комплексометрический анализ различных сплавов, руд и концентратов. При комплексометрическом анализе сложных объектов используют обычные приемы химического разделения (осаждение, ионный обмен, экстракция и т. д.) и маскировки (цианидом, фторидом, триэтанолламином, оксикислотами и другими реагентами), но почти все компоненты определяют комплексометрическим титрованием. Например, при анализе сплавов цветных металлов, содержащих медь, свинец, цинк и алюминий (бронзы, латуни и т. д.), медь определяют иодометрически, а свинец и цинк — комплексометрически после оттитровывания меди. Перед определением свинца цинк маскируют цианидом, алюминий — фторидом и титрование производят в присутствии соли магния. Затем демаскируют цинк, связанный в цианидный комплекс, раствором формалина и титруют ЭДТА.

Определение сульфата, фосфата и других анионов. Определение многих анионов основано на осаждении их малорастворимых соединений титрованным раствором какого-либо катиона,

избыток которого затем оттитровывается ЭДТА. Сульфат по этой методике определяют осаждением $BaSO_4$ хлоридом бария и последующим комплексонометрическим титрованием избытка ионов Ba^{2+} по специальной методике. Фосфат осаждают в виде $MgNH_4PO_4$, и оставшееся в растворе количество магния определяют комплексонометрически. Можно, разумеется, растворить осадок $MgNH_4PO_4$ в кислоте и после, например, ионообменного отделения фосфата определить магний с помощью ЭДТА.

Анализ органических соединений. Общая идея комплексонометрического определения органических соединений состоит в количественном выделении анализируемого вещества в виде соединения с цинком или кадмием. После выделения можно комплексонометрически определить не вошедшее в реакцию количество ионов цинка или кадмия или найти их содержание в осадке. Например, 8-оксихинолин и его производные можно количественно осадить в виде цинковой соли, и избыток ионов цинка в растворе определить комплексонометрически. Гексаметилентетрамин $(CH_2)_6N_4$ в различных препаратах определяют осаждением координационного соединения состава $[Cd_2(CH_2)_6N_4](SCN)_4$ при добавлении к пробе тиоцианата кадмия. В фильтрате после отделения осадка определяют содержание кадмия с помощью комплексона.

Физико-химические методы установления точки эквивалентности в комплексонометрии. Различные физико-химические методы обычно используют для установления оптимальных условий титрования. Кроме того, с помощью физико-химических методов можно проводить определения элементов, для которых еще не найдены цветные индикаторы, а также определять несколько элементов в одном растворе без предварительного химического разделения. Потенциометрическое титрование комплексом выполняют с помощью ионоселективных электродов или используют инертные электроды из благородных металлов (Pt, Au), реагирующие на изменения окислительно-восстановительного потенциала систем. Например, в системе Fe^{3+}/Fe^{2+} резкое изменение концентрации ионов Fe^{3+} в точке эквивалентности вызывает скачок потенциала, легко фиксируемый экспериментально. С помощью биметаллической пары электродов платина—вольфрам можно титриметрически определять свинец, медь, цинк, никель, кадмий и другие элементы. Широко применяют амперометрическое титрование ЭДТА для определения Ni^{2-} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и др. Используют кондуктометрическое, фотометрическое, термометрическое и некоторые другие виды титрования комплексом с физико-химической индикацией точки эквивалентности.

9.2.5. Общая оценка метода

Среди титриметрических методов, основанных на реакциях комплексообразования, наибольшее значение имеют реакции с применением комплексонов. Устойчивые координационные соединения с комплексонами образуют почти все катионы, поэтому методы комплексонометрии универсальны и применимы к анализу широкого круга разнообразных объектов. Рабочие растворы устойчивы. Для установления точки эквивалентности имеется набор цветных индикаторов и разработаны физико-химические методы индикации: потенциометрические, амперометрические, фотометрические, термометрические и др. Точность титриметрических определений составляет $\sim 0,2-0,3\%$. Методы комплексонометрического титрования непрерывно совершенствуются. Синтезируются новые типы комплексонов, обладающих повышенной селективностью, и новые индикаторы. Расширяются области применения комплексонометрии.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем сущность метода меркуриметрии?
2. Что называют блокированием индикатора?
3. Каков механизм действия эриохром черного Т при титровании цинка в аммиачном буферном растворе?
4. Как зависит скачок при титровании цинка комплексоном III от концентрации NH_3 и рН раствора?
5. Каковы особенности комплексонометрического титрования по замещению и по остатку?
6. Каковы особенности применения комплексоната магния (MgY^{2-}) в комплексонометрии? Какие металлы можно определить с его помощью?
7. Какие требования предъявляются к реакциям комплексообразования в титриметрических методах?
8. От чего зависит скачок титрования в методах комплексонометрии?
9. От чего зависит интервал перехода металлохромного индикатора, например, эриохром черного Т?
10. Как провести стандартизацию раствора трилона Б?
11. Почему комплексонометрическое определение ионов Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} проводят в среде аммиачного буферного раствора?
12. В чем сущность комплексонометрического определения сульфат- и фосфат-ионов?
13. Каким образом можно установить оптимальные условия комплексонометрического определения кадмия (рН, концентрация аммиака)?

14. Как проводят комплексонометрическое определение ионов магния и кальция при совместном присутствии?
15. Какие ионы можно определить методом комплексонометрического титрования в кислой среде?
16. Каков механизм действия индикаторов меркуриметрии: а) нитропруссид; б) дифенилкарбазона?

Г Л А В А 10

Реакции окисления—восстановления

10.1. Уравнения окислительно-восстановительных реакций

Характерной особенностью реакций окисления—восстановления является переход электронов между реагирующими частицами. Частицу, принимающую электрон, называют *окислителем*, а отдающую электрон — *восстановителем*. Например, в реакции



электроны от Fe^{2+} переходят к Ce^{4+} , в результате чего степень окисления (и положительный заряд) иона церия уменьшается, а иона железа увеличивается. Ион Ce^{4+} в данном случае является окислителем, а ион Fe^{2+} — восстановителем. Таким образом, процесс окисления одного вещества оказывается неразрывно связанным с восстановлением другого, поэтому реакции этого типа называются *окислительно-восстановительными*.

Каждую окислительно-восстановительную реакцию можно представить как сумму двух полуреакций, одна из которых отражает превращение окислителя, а другая — восстановителя. Например, в реакции (10.1) уравнение полуреакции с окислителем имеет вид



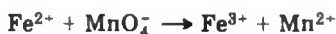
а с восстановителем



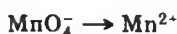
Суммирование (10.2) и (10.3) дает уравнение химической реакции (10.1). Вполне понятно, что при суммировании необходи-

мо предусмотреть, чтобы в соответствии с законом электронейтральности раствора число электронов, отдаваемых восстановителем, было точно равно числу электронов, принимаемых окислителем. На этом основан, в частности, *электронно-ионный метод* подбора коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях, наиболее наглядный и универсальный. Если в результате реакции происходит перестройка сложной многоатомной частицы, содержащей, например, атомы кислорода (MnO_4^- , H_2O_2 и т. д.), для уравнивания числа атомов в уравнение полуреакции в качестве участника процесса могут быть включены ионы водорода, гидроксид-ионы или молекулы воды. Если реакция происходит в кислой среде, в уравнение полуреакции можно включать ионы H^+ , если в щелочной — OH^- -ионы.

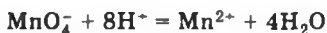
Найдем стехиометрические коэффициенты уравнения реакции окисления Fe^{2+} в кислой среде перманганатом:



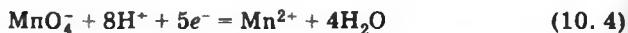
Окислитель MnO_4^- в результате реакции превращается в ион Mn^{2+} :



Чтобы уравнивать число атомов в обеих частях уравнения, в левую часть полуреакции вводим $8H^+$, тогда в правой части следует записать $4H_2O$:



Для уравнивания числа зарядов в левую часть следует ввести 5 электронов



Как видно, для определения числа принятых электронов не потребовалось никаких сведений о степени окисления, валентности и т. п. характеристиках реагирующих частиц. Полуреакция с Fe^{2+} в данном случае не отличается от (10.3). Чтобы уравнивать число отдаваемых и принимаемых электронов, коэффициенты полуреакции (10.3) необходимо умножить на 5:

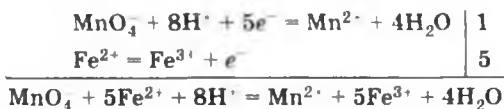


При суммировании (10.4) и (10.5) получаем



Обычно уравнения полуреакции записывают непосредственно одно под другим, и справа от уравнений за вертикальной чертой указывают поправочный множитель, на который следует ум-

ножить стехиометрические коэффициенты полуреакции, чтобы уравнивать число отдаваемых и принимаемых электронов. В рассмотренном примере эта запись будет иметь вид



10.2. Окислительно-восстановительные потенциалы

Разделение окислительно-восстановительной реакции на полуреакции является не только формальным приемом, облегчающим толкование процесса передачи электронов или подбора стехиометрических коэффициентов, но имеет вполне определенный физический смысл. Компоненты каждой полуреакции можно поместить в разные сосуды и соединить их *солевым мостиком* (полоской фильтровальной бумаги, смоченной раствором KCl, или стеклянной трубкой, заполненной раствором KCl). Если теперь в каждый сосуд опустить инертные электроды (платиновые проволочки или пластинки) и замкнуть их на гальванометр или подключить к потенциометру, то прибор покажет наличие тока (рис. 10.1). Во внешней цепи через платиновые проволочки и гальванометр будут переходить электроны от Fe^{2+} к Ce^{4+} и начнется реакция (10.1). Через некоторое время в сосуде с Fe^{2+} можно обнаружить ионы Fe^{3+} как результат реакции (10.1).

Устройство, схематически изображенное на рис. 10.1, называют *гальваническим элементом*, а каждый из сосудов, содержащий

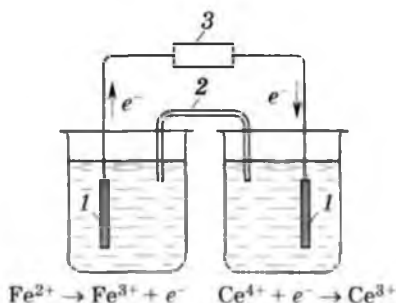


Рис. 10.1. Схема гальванического элемента:

1 — платиновые электроды; 2 — электролитический ключ; 3 — потенциометр

щий раствор и платиновую пластину, — электродом или *полуэлементом*, хотя собственно «электродом» часто называют платиновую или другую пластину, служащую проводником электронов. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента может быть измерена с помощью *потенциометра*. Она непосредственно характеризует способность электронов данного восстановителя переходить к данному окислителю. ЭДС является разностью потенциалов двух электродов:

$$\text{ЭДС} = E_1 - E_2, \quad (10.7)$$

где E_1 — потенциал окислителя; E_2 — потенциал восстановителя.

Каждый электрод или полуэлемент представляет собой систему из окисленной и восстановленной форм данного вещества (редокс-систему). Эту систему называют также *окислительно-восстановительной* или *редокс-парой*. Примерами таких редокс-пар являются $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ и т. д. Термин «редокс» произошел в результате сочетания латинских слов *reductio* (восстановление) и *oxydatio* (окисление). Потенциал отдельной окислительно-восстановительной пары измерить невозможно. Однако относительные характеристики пар (потенциалы электродов или электродные потенциалы) можно легко получить, если каждый электрод комбинировать с одним и тем же электродом, условно выбранным за стандарт. В качестве такого электрода по международному соглашению выбран *стандартный водородный электрод*. Это электрод из платинированной платины, омываемый газообразным водородом при давлении в $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм) и погруженный в раствор кислоты с активностью ионов водорода, равной единице. Платинированная платина поглощает газообразный водород, и электрод действует так, как будто он состоит из газообразного водорода, находящегося в равновесии с ионами H^+ в растворе:



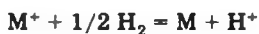
Потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю при всех температурах. Следовательно, если в уравнении (10.7) принять $E_2 = 0$, то получим

$$\text{ЭДС} = E_1.$$

Таким образом,

┌ потенциал данного электрода — это ЭДС элемента, состоящего из
└ данного и стандартного водородного электродов.

Если на данном электроде происходит восстановление $M^+ + e^- = M$, т. е. в системе протекает процесс



электрод считается положительным. В противном случае ($M = M^+ + e^-$) электрод отрицателен ($M + H^+ = M^+ + 1/2 H_2$). Ясно, что растворяться в кислотах с выделением газообразного водорода могут лишь элементы с отрицательным потенциалом.

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала E от концентрации и температуры передается уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \quad (10.8)$$

где E° — стандартный окислительно-восстановительный потенциал; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/ (моль · К); T — абсолютная температура; F — постоянная Фарадея, равная 96 485 Кл; n — число электронов, принимающих участие в электродном процессе; a_{ox} , a_{red} — активности соответственно окисленной и восстановленной форм вещества*.

Если все участники полуреакции находятся в стандартном состоянии (при активности, равной единице), т. е. растворенные вещества находятся в гипотетическом одномольном растворе, в котором их коэффициенты активности равны единице, а чистые вещества в наиболее устойчивом физическом состоянии при данной температуре и нормальном атмосферном давлении, то

$$\ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = \ln \frac{[ox] \gamma_{ox}}{[red] \gamma_{red}} = \ln 1 = 0. \quad (10.9)$$

Из соотношения (10.8) следует, что при этих условиях $E = E^\circ$. В уравнении (10.9) учтена связь активности и концентрации:

$$a = \gamma c, \quad (10.10)$$

где γ — коэффициент активности.

* Строго говоря, a_{ox} и a_{red} должны быть возведены в степень, равную стехиометрическому коэффициенту этих веществ в уравнении полуреакции. Однако у большинства химико-аналитических полуреакций стехиометрические коэффициенты равны единице и только в некоторых отдельных случаях, таких, как $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$, эти коэффициенты отличаются от единицы. В таких случаях, разумеется, стехиометрические коэффициенты должны быть учтены.

Таким образом,

стандартным окислительно-восстановительным потенциалом называется потенциал системы, в которой все участники полуреакции находятся в стандартном состоянии, а растворенные вещества — в стандартном растворе.

Если в уравнение полуреакции входят H^+ -, OH^- -ионы или какие-либо другие, то их активности также следует включить в уравнение Нернста. Например, потенциал редокс-пары окислителя в реакции (10.4) вычисляется по уравнению

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-][H^+]^8 \gamma_{MnO_4^-} \gamma_{H^+}^8}{[Mn^{2+}] \gamma_{Mn^{2+}}}. \quad (10.11)$$

Здесь также использовано соотношение (10.10). Равенство $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ}$ реализуется, когда $[MnO_4^-] = 1$, $[Mn^{2+}] = 1$ и $[H^+] = 1$ моль/л и коэффициенты активности всех частиц равны единице.

При подстановке числовых значений констант в уравнение (10.8) и переходе к десятичным логарифмам и температуре 25 °С получаем

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox] \gamma_{ox}}{[red] \gamma_{red}} \quad (10.12)$$

или

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}}. \quad (10.13)$$

Уравнение (10.13) можно переписать:

$$E = E^{\circ'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]},$$

где

$$E^{\circ'} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}}. \quad (10.14)$$

Величину $E^{\circ'}$ называют *формальным потенциалом*. Как видно, $E = E^{\circ'}$, если $[ox] = 1,0$ и $[red] = 1,0$.

Формальный потенциал характеризует систему, в которой концентрации всех участников (а не активности) равны 1,0 моль/л.

Уравнение (10.14) показывает, что формальный потенциал зависит от коэффициента активности, т. е. от ионной силы раствора. Если эффектом ионной силы пренебречь, то $E^{\circ'} = E^{\circ}$, т. е. формальный потенциал совпадает со стандартным. Для многих

химико-аналитических расчетов точность такого приближения оказывается достаточной.

Стандартный потенциал редокс-системы является объективной характеристикой «силы» данного окислителя или восстановителя. Чем больше положительное значение потенциала, тем более сильным является окислитель. Например, стандартный потенциал редокс-пар, образованных системой галоген/галогенид ($X_2/2X^-$), уменьшается от 2,87 В у $F_2/2F^-$ до 1,36 В у $Cl_2/2Cl^-$; 1,07 В у $Br_2/2Br^-$ и 0,54 В у $I_2/2I^-$. Наиболее сильным окислителем в этом ряду, как известно, является фтор, и $E_{F_2/2F^-}^\circ = 2,87$ В является объективной характеристикой этой силы. Стандартный потенциал иода $E_{I_2/2I^-}^\circ = 0,54$ В показывает, что это наименее сильный окислитель среди галогенов.

Восстановленная форма сильного окислителя обладает очень слабо выраженными восстановительными свойствами, и, например, у фторид-иона F^- их практически нет. В свою очередь, у окисленной формы сильного восстановителя практически отсутствуют окислительные свойства. Например, металлические алюминий и цинк являются довольно сильными восстановителями ($E_{Al^{3+}/Al}^\circ = -1,70$ В; $E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ = -0,76$ В), но ни ион Al^{3+} , ни ион Zn^{2+} восстановительными свойствами в растворе не обладают. Редокс-пары, не являющиеся сильными окислителями или восстановителями, могут проявлять в зависимости от партнера реакции или окислительные, или восстановительные свойства. Например, I_2 окисляет сильные восстановители



но I^- легко окисляется до I_2 :



Пары с более высоким стандартным потенциалом могут окислять системы, обладающие меньшим стандартным потенциалом. Эта зависимость может быть использована для предсказания направления реакции. Однако оценки по этому правилу не всегда реализуются на практике, так как стандартные потенциалы характеризуют направление реакций в системах, где активность каждого участника составляет 1 моль/л. При изменении концентрации реагентов, рН раствора и других факторов направление реакции может меняться. Существенное влияние на редокс-потенциал системы оказывают также процессы образования координационных соединений, осадков и т. д.

10.3. Влияние кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования и образования малорастворимых соединений на редокс-потенциал

Влияние концентрации веществ, участвующих в электродной реакции, на редокс-потенциал передается уравнением Нернста (10.12). Изменение концентрации H^+ - или OH^- -ионов вызывает изменение потенциала так же, как изменение концентрации других ионов, входящих в уравнение полуреакции. Например, потенциал системы MnO_4^-/Mn^{2+} , как показывает уравнение (10.11), зависит от концентрации ионов H^+ .

Иногда кислотность раствора оказывает влияние на потенциал, хотя концентрации H^+ - или OH^- -ионов не входят в уравнение Нернста. Это связано с тем, что кислотность раствора влияет на формы существования ионов, подавляя или усиливая гидролитические процессы или другие химические равновесия в растворе. Например, потенциал системы Fe^{3+}/Fe при увеличении кислотности увеличивается, так как введение кислоты подавляет диссоциацию акваиона железа(III):



увеличивая равновесную концентрацию ионов Fe^{3+} , которая входит в уравнение Нернста:

$$E_{Fe^{3+}/Fe} = E_{Fe^{3+}/Fe}^0 + \frac{RT}{3F} \ln [Fe^{3+}] \gamma_{Fe^{3+}}.$$

Таких примеров довольно много, поэтому расчету редокс-потенциала по уравнению Нернста должен предшествовать расчет равновесных концентраций ионов с учетом кислотно-основных и других равновесий в растворе. Из других равновесий наибольшее практическое значение имеет образование координационных и малорастворимых соединений.

Рассмотрим эффект комплексообразования. Потенциал редокс-пары, например M^{3+}/M^{2+} , в отсутствие комплексообразования при 25 °C будет равен

$$E_{M^{3+}/M^{2+}} = E_{M^{3+}/M^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{M^{3+}}}{a_{M^{2+}}}. \quad (10.15)$$

При комплексообразовании с лигандом L активность иона M^{3+} уменьшается



и становится равной:

$$a_{M^{3+}} = \frac{a_{ML^{3-2}}}{a_{L'} \beta_{ML}}$$

где β_{ML} — константа устойчивости ML^{3-2} .

Комплексообразованием M^{2+} с L^{2-} пренебрегаем. При подстановке $a_{M^{3+}}$ в уравнение (10.15) получаем:

$$\begin{aligned} E_{M^{3+}/M^{2+}} &= E_{M^{3+}/M^{2+}}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{a_{ML^{3-2}}}{a_{M^{3+}} a_{L'} \beta_{ML}} = \\ &= E_{ML^{3-2}/M^{2+}} + 0,059 \lg \frac{a_{ML^{3-2}}}{a_{M^{2+}} a_{L'}}, \end{aligned}$$

где

$$E_{ML^{3-2}/M^{2+}}^{\circ} = E_{M^{3+}/M^{2+}}^{\circ} - 0,059 \lg \beta_{ML}. \quad (10.16)$$

Уравнение (10.16) показывает, что чем выше устойчивость комплекса, тем больше изменяется стандартный потенциал. Для пары Fe^{3+}/Fe^{2+} в присутствии фтороводородной кислоты подстановка числовых значений в (10.16) дает

$$E_{FeF^{2+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0,77 - 0,059 \cdot 6,04 = 0,41 \text{ В.}$$

Образование фторидного комплекса вызывает резкое снижение стандартного потенциала пары Fe^{3+}/Fe^{2+} . Можно сказать, что в результате комплексообразования в растворе вместо Fe^{3+}/Fe^{2+} появилась новая редокс-пара FeF^{2+}/Fe^{2+} , стандартный потенциал которой связан с соответствующей величиной пары Fe^{3+}/Fe^{2+} уравнением (10.16).

Другим примером является изменение стандартного потенциала пары Hg^{2+}/Hg в присутствии иодида. Стандартный потенциал пары Hg^{2+}/Hg составляет 0,85 В, поэтому растворения металлической ртути в минеральной кислоте с выделением водорода не происходит. В избытке иодид-ионов ртуть образует устойчивый ион HgI_4^{2-} ($\lg \beta_{HgI_4^{2-}} = 30,0$).

Подставляем числовые значения в уравнение (10.16):

$$E_{HgI_4^{2-}/Hg}^{\circ} = 0,85 - 0,029 \cdot 30,0 = -0,02 \text{ В.}$$

Стандартный потенциал пары HgI_4^{2-}/Hg стал меньше нуля, поэтому в присутствии иодида металлическая ртуть растворяется в минеральных кислотах с выделением газообразного водорода:



Существенное влияние на потенциал и направление реакции в редокс-системах оказывает образование малорастворимого соединения. Типичным примером является взаимодействие ионов Cu^{2+} и I^- . Стандартный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ составляет 0,159 В, а пары $\text{I}_2/2\text{I}^-$ равен 0,536 В. Сравнение этих цифр показывает, что ионы Cu^{2+} не могут окислить I^- в растворе. Однако Cu^+ и I^- образуют малорастворимое соединение CuI , что резко снижает концентрацию ионов Cu^+ (произведение растворимости CuI равно $1,1 \cdot 10^{-12}$). Активность ионов Cu^+ становится равной:

$$a_{\text{Cu}^+} = \frac{\text{PP}_{\text{CuI}}}{a_1}$$

Подставляем эту величину в уравнение Нернста:

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_1}{\text{PP}_{\text{CuI}}} = \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} - 0,059 \lg \text{PP}_{\text{CuI}} + 0,059 \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_1 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^{\circ} + \\ &+ 0,059 \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_1, \end{aligned}$$

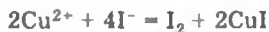
где

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} - 0,059 \lg \text{PP}_{\text{CuI}}$$

Числовое значение $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^{\circ}$ составляет:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^{\circ} = 0,159 + 0,059 \cdot 11,96 = 0,865 \text{ В.}$$

Это число намного превышает стандартный потенциал пары I_2/I^- , поэтому ионы Cu^{2+} легко окисляют иодид:



Новая редокс-пара $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ обладает существенно иным потенциалом по сравнению с потенциалом пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

10.4. Окислительно-восстановительные свойства воды

Характеристика окислительно-восстановительных свойств воды очень важна для понимания многих окислительно-восстановительных реакций в водном растворе, суждения об устойчивости различных окислителей и восстановителей в водном растворе и т. д. Потенциал стандартного водородного электрода условно принят за нуль, поэтому уравнение Нернста для водородного электрода



имеет вид

$$E_{2H^+/H_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}}$$

$E_{2H^+/H_2}^0 = 0$ при условии $a_{H^+} = 1$. В чистой воде $a_{H^+} = 1,00 \cdot 10^{-7}$ и потенциал водородного электрода в воде при 25°C и $p_{H_2} = 1$ равен:

$$E_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg 1,00 \cdot 10^{-7} = -0,413 \text{ В.}$$

Следовательно, восстановители, имеющие $E^\circ < -0,413 \text{ В}$, могут разлагать воду с выделением водорода.

Вода обладает также восстановительными свойствами:



Стандартный потенциал этой пары при 25°C равен $1,23 \text{ В}$, т. е.

$$E_{O_2/H_2O} = 1,23 + 0,059 \lg a_{H^+} \cdot p_{O_2}$$

В чистой воде $[H^+] = 1,00 \cdot 10^{-7}$ моль/л. При этой активности ионов водорода

$$E_{O_2/H_2O} = 1,23 + 0,059(-7,0) = 0,82 \text{ В.}$$

Окислители, у которых $E^\circ > 0,82 \text{ В}$, могут окислять воду с выделением кислорода.

Таким образом, в водном растворе устойчивы редокс-системы, потенциалы которых находятся в интервале от $-0,41$ до $0,82 \text{ В}$. При этом активность ионов водорода или гидроксида в уравнении Нернста должна быть равна $1,00 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Окислительно-восстановительные системы, потенциалы которых выходят за указанные пределы, могут разлагать воду с выделением водорода или кислорода, хотя и такие системы нередко в течение длительного времени остаются устойчивыми в связи с малой скоростью реакции взаимодействия и некоторыми другими причинами.

10.5. Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций

Установить направление реакции можно по окислительно-восстановительным потенциалам пары. Однако для расчета равновесий удобнее пользоваться значениями констант равновесия. Уравнение окислительно-восстановительной реакции можно представить схемой



Константа равновесия этой реакции имеет вид

$$K = \frac{a_{\text{ox}_1}^{v_1} a_{\text{red}_2}^{v_2}}{a_{\text{red}_1}^{v_1} a_{\text{ox}_2}^{v_2}} \quad (10.18)$$

Окислительно-восстановительные потенциалы пар, участвующих в реакции (10.17), определяются уравнением Нернста:

$$E_{\text{ox}_2/\text{red}_2} = E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}_2}^{v_2}}{a_{\text{red}_2}^{v_2}}; \quad (10.19)$$

$$E_{\text{ox}_1/\text{red}_1} = E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}_1}^{v_1}}{a_{\text{red}_1}^{v_1}}. \quad (10.20)$$

В этих уравнениях n — общее число электронов, участвующих в реакции окисления—восстановления, поскольку v — стехиометрические коэффициенты в уравнении этой реакции, учитывающие и электронеutralность раствора.

В состоянии равновесия потенциалы обеих пар равны:

$$E_{\text{ox}_2/\text{red}_2} = E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}. \quad (10.21)$$

Подставляем в соотношение (10.21) уравнения (10.19) и (10.20):

$$E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}_2}^{v_2}}{a_{\text{red}_2}^{v_2}} = E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}_1}^{v_1}}{a_{\text{red}_1}^{v_1}}. \quad (10.22)$$

После несложного преобразования (10.22) получаем

$$n(E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^{\circ} - E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^{\circ}) = \frac{RT}{F} 2,303 \lg \frac{a_{\text{ox}_1}^{v_1} a_{\text{red}_2}^{v_2}}{a_{\text{red}_1}^{v_1} a_{\text{ox}_2}^{v_2}}.$$

Сравнение с (10.18) показывает, что под знаком логарифма находится выражение константы равновесия, поэтому можно записать

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^{\circ} - E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^{\circ})nF}{2,303RT}. \quad (10.23)$$

Или для 25 °С:

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^{\circ} - E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^{\circ})n}{0,059}. \quad (10.24)$$

Уравнения (10.23) и (10.24) можно записать в виде

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ox}}^{\circ} - E_{\text{red}}^{\circ})nF}{2,303RT}; \quad (10.25)$$

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ox}}^{\circ} - E_{\text{red}}^{\circ})n}{0,059}, \quad (10.26)$$

где E_{ox}° и E_{red}° — стандартный потенциал пары, выступающей в данной реакции в качестве окислителя (E_{ox}°) и в качестве восстановителя (E_{red}°); n — наименьшее общее кратное из числа отданных и принятых электронов.

Уравнение (10.26) показывает, что чем больше разность стандартных потенциалов исходных окислителя и восстановителя, тем больше константа равновесия и, следовательно, тем полнее будет протекать реакция слева направо при прочих равных условиях. Однако большое числовое значение константы равновесия еще не гарантирует высокой скорости реакции. Константа равновесия дает возможность рассчитать концентрации веществ при наступлении равновесия, но не позволяет предвидеть, как скоро оно наступит.

10.6. Скорость и механизм реакций окисления—восстановления

Стехиометрические уравнения реакций окисления—восстановления не отражают истинного механизма их протекания. Так, например, уравнение (10.6) показывает, что протекание реакции обусловлено столкновением шести реагирующих частиц, не считая ионов водорода ($MnO_4^- + 5Fe^{2+}$). Однако согласно кинетической теории активных соударений вероятность одновременного столкновения даже трех частиц крайне мала, а четырех, пяти и более — близка к нулю. Обычно происходит столкновение двух или, реже, трех частиц, в результате чего образуется так называемый активированный комплекс и затем — продукты реакции. В ходе реакции происходит образование различных промежуточных соединений, радикалов и т. д., обладающих нередко довольно большой продолжительностью жизни. Химическая активность многих промежуточных соединений бывает выше, чем исходных веществ, что нередко является причиной различных побочных реакций. Стехиометрическая реакция типа (10.6) является суммой отдельных стадий, и скорость суммарной реакции будет определяться самой медленной стадией.

Сложный механизм протекания окислительно-восстановительных реакций, наличие длительно существующих промежуточных продуктов и другие особенности этих реакций открывают широкие возможности воздействия на их скорость изменением условий проведения: концентрации реагентов, температуры раствора, введения катализаторов и ингибиторов.

Увеличение концентрации раствора ускоряет реакцию, и это используют, например, при растворении пробы и в других аналогичных случаях.

Повышение температуры приводит к увеличению скорости реакции, причем установлено, что рост температуры на 10° уско-

рует реакцию в 2—4 раза. Например, реакция взаимодействия перманганата калия с щавелевой кислотой или оксалатом при обычной температуре идет очень медленно, и для ускорения реакции раствор оксалата перед титрованием нагревают. Иногда нагревание раствора нежелательно, поскольку это вызывает окисление кислородом воздуха [например, соединений Fe(II)], или увеличивает потери в результате улетучивания компонентов (например, иода или брома) из раствора.

Очень большое влияние на скорость окислительно-восстановительных реакций оказывает введение *катализаторов* — веществ, способных в десятки и сотни раз увеличивать скорость реакций. Примеров каталитического ускорения химико-аналитических реакций известно очень много. Например, пероксид водорода окисляет иодид в растворе с очень небольшой скоростью:



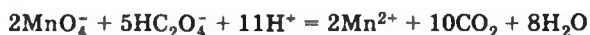
Введение незначительных добавок соединений молибдена и некоторых других элементов увеличивает скорость реакции в сотни раз.

Очень медленно протекает реакция окисления арсенита церием:



но в присутствии самых малых добавок осмиевой кислоты она резко ускоряется.

Катализатором может быть продукт реакции. Исследования показали, например, Mn^{2+} является катализатором реакции

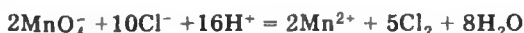


Это так называемая *автокаталитическая реакция* — катализатор появляется в ходе реакции как ее продукт — реакция сама себе поставляет катализатор.

Использование каталитического эффекта составляет важный раздел *кинетических методов анализа*.

Существенные осложнения в анализе может вызвать образование в ходе реакции промежуточных соединений, обладающих повышенной химической активностью и могущих вступать в побочные реакции. Типичным примером является перманганатометрическое определение железа по реакции (10.6). При проведении этой реакции в солянокислом растворе наблюдается повышенный расход перманганата по сравнению с реакцией в сернокислом рас-

творе. Оказалось, что часть перманганата расходуется на окисление хлорида:



причем в отсутствие железа(II) окисления хлорида не происходит, хотя разность стандартных потенциалов делает эту реакцию возможной. Реакции такого типа Н. А. Шилов назвал *сопряженными* или *индуцированными*. При взаимодействии перманганата и железа(II) образуются неустойчивые соединения марганца промежуточных степеней окисления: Mn(VI), Mn(V), Mn(IV), Mn(III), которые окисляют ионы Fe^{2+} и, обладая высокой химической активностью, также реагируют с хлоридом, превращая его в свободный хлор. Образовавшийся Cl_2 частично улетучивается из раствора, что объясняет повышенный расход перманганата на реакцию в солянокислом растворе.

Ионы Mn^{2+} окисляются неустойчивыми соединениями марганца легче, чем хлорид-ионы Cl^- , и образовавшаяся окисленная форма марганца реагирует с ионом Fe^{2+} , окисляя его эквивалентное количество. Поэтому для предотвращения индуцированного окисления хлорид-ионов Cl^- в присутствии железа(II) в раствор рекомендуется вводить MnSO_4 .

10.7. Редокс и другие индикаторы

Окислительно-восстановительными или редокс-индикаторами называются вещества, которые изменяют свою окраску в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала системы.

Под действием окислителя или восстановителя в структуре редокс-индикатора происходят изменения, вызывающие изменение окраски. Таким образом, в растворе редокс-индикатора существует равновесие между окисленной и восстановленной формами, имеющими разную окраску, которое сдвигается при изменении потенциала системы:



где Ind_{ox} — окисленная, а Ind_{red} — восстановленная формы индикатора; n — число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе.

Потенциал индикаторной системы (10.27) может быть рассчитан по уравнению Нернста:

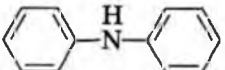
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]} \quad (10.28)$$

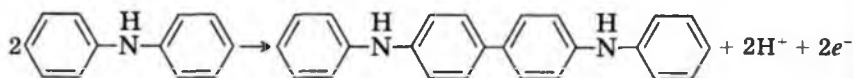
Принимая, что изменение цвета раствора замечается на глаз, если концентрация одной из окрашенных форм в 10 раз и более превышает концентрацию другой формы, получаем *интервал перехода*

$$10 > \frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]} > 0,1 \text{ или } 1 > \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]} > -1. \quad (10.29)$$

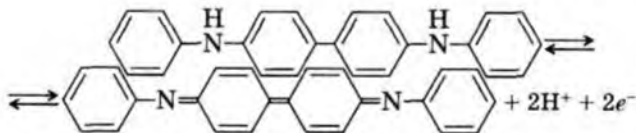
Подставляя соотношение (10.29) в уравнение (10.28), находим интервал перехода индикатора в вольтах:

$$E = E^\circ \pm \frac{0,059}{n}.$$

Одним из наиболее широко известных редокс-индикаторов является дифениламин . Под действием окислителей дифениламин по необратимой реакции сначала образует дифенилбензидин



Далее бесцветный дифенилбензидин обратимо окисляется до окрашенного в интенсивный сине-фиолетовый цвет дифенилбензидинфиолетового:



Стандартный потенциал, характеризующий последний процесс, равен 0,76 В, и интервал перехода дифениламина при $[\text{H}^+] = 1,0$ моль/л составляет $\Delta E = 0,76 \pm 0,029$ В. Если потенциал в растворе не превышает 0,73 В, индикатор бесцветен, при $E \geq 0,79$ В раствор приобретает интенсивную сине-фиолетовую окраску.

Свойствами редокс-индикаторов обладают также фенилантраниловая кислота, ферроин и другие вещества. Менее удобны в работе так называемые *необратимые индикаторы*, разрушающиеся и обесцвечивающиеся под действием избытка окислителя. В качестве таких необратимых редокс-индикаторов используют, например, метиловый оранжевый, метиловый красный и др. Известное значение в редокс-методах сохранили цветные реакции и использование собственной окраски титранта (иодкрахмальная реакция в иодометрии, собственная окраска KMnO_4 и др.)

10.8. Влияние ионной силы и температуры на протекание реакций окисления—восстановления

Многие реакции окисления—восстановления проводят в солянокислых или сернокислых растворах, имеющих достаточно высокую концентрацию кислоты, поэтому в ходе реакции изменения ионной силы практически не происходит. Для строгого расчета равновесий в таких системах следует использовать формальные (реальные) потенциалы и соответствующие константы равновесия. Однако и приближенные расчеты, опирающиеся на значения стандартных потенциалов, обычно дают вполне достаточную точность.

Влияние ионной силы на окислительно-восстановительный потенциал при не слишком большой ионной силе можно учесть с помощью уравнения (8.13). Подставляя (3.13) и (10.10) в (10.8), получаем

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^{v_1}}{[\text{red}]^{v_2}} - \frac{RT}{nF} 2,303 \Delta v z_i^2 A \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right)$$

или для 25 °С:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]^{v_1}}{[\text{red}]^{v_2}} - \frac{0,059}{n} \Delta v z_i^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right).$$

Здесь $\Delta v z_i^2$ равен разности квадратов зарядов ионов окисленной и восстановленной форм редокс-системы. Например, в уравнении (10.4)

$$\Delta v z_i^2 = z_{\text{MnO}_4}^2 + 8z_{\text{H}^+}^2 - z_{\text{Mn}^{2+}}^2 = 1 \cdot 1^2 + 8 \cdot 1^2 - 1 \cdot 2^2 = 5.$$

Влияние температуры на протекание окислительно-восстановительных реакций частично уже рассматривалось при обсуждении скорости этих реакций. Температура существенно влияет и на состояние равновесия в окислительно-восстановительных системах. В общем виде эта зависимость выражается уравнением (4.11). Тепловые эффекты ΔH реакций окисления—восстановления довольно велики, и температурный коэффициент констант равновесия значителен. Так, например, тепловой эффект реакции (10.6) составляет $\Delta H = -630$ кДж/моль. При подстановке этого значения в уравнение (4.12) получаем, что производная $\frac{d \ln K}{dT} = -0,36$. Это означает, что с повышением температуры на 1° логарифм константы равновесия уменьшается примерно на 0,4. Уменьшение весьма существенное, однако в данном случае оно не вызывает практических изменений в полноте протекания реакции (10.6) даже при изменении температуры на десятки градусов, поскольку числовое значение константы равновесия достаточно велико ($\lg K = 62$).

10.9. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции. ЭДС и изменение стандартной энергии Гиббса

Изменение стандартной энергии Гиббса связано с константой равновесия окислительно-восстановительной реакции уравнением (4.7). Можно найти также связь между стандартной ЭДС и изменением стандартной энергии Гиббса. Для этого объединим уравнения (4.5) и (10.25):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \frac{(E_{\text{ок}}^\circ - E_{\text{ред}}^\circ)nF}{RT} = -E^\circ nF, \quad (10.30)$$

где E° — стандартная ЭДС элемента, равная разности стандартных потенциалов окислителя и восстановителя; n — число электронов.

Уравнение (10.30) широко применяют для проведения различных расчетов. Например, можно рассчитать константу равновесия и стандартную ЭДС элемента, если известны стандартные энергии Гиббса образования участников реакции.

Рассчитаем по термодинамическим данным константу равновесия реакции



и стандартную ЭДС.

Изменение стандартной энергии Гиббса ($\Delta_r G^\circ$) в этой реакции будет равно:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= 5\Delta_f G^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}) + \Delta_f G^\circ(\text{Mn}^{2+}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}) + \\ &+ 4\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - 5\Delta_f G^\circ(\text{Fe}^{2+}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}) - \\ &- \Delta_f G^\circ(\text{MnO}_4^-, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}); \\ \Delta_r G^\circ(\text{H}^+, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}) &= 0. \end{aligned}$$

При подстановке справочных данных получаем:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= 5(-4,52) + (-231,0) + 4(-237,25) - 5(-78,91) - (-445,30) = \\ &= -362,25 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Откуда в соответствии с уравнением (10.30):

$$\lg K = -\frac{(362,25) \cdot 1000}{5707,94} = 63,55$$

и

$$E^\circ = -\frac{(362,25) \cdot 1000}{nF} = \frac{362250}{5 \cdot 96500} = 0,7519 \text{ В.}$$

1. Каков смысл величин, входящих в уравнение Нернста?
2. Что называют стандартным и что формальным окислительно-восстановительным потенциалом?
3. Как влияет рН на окислительно-восстановительный потенциал:
а) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$; б) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$?
4. Почему ртуть не растворяется в H_2SO_4 , но растворяется в HI с выделением водорода?
5. Какие требования предъявляют к титриметрическим окислительно-восстановительным реакциям?
6. Каков принцип действия редокс-индикаторов?
7. От каких факторов зависит скорость окислительно-восстановительных реакций?
8. Каким требованиям должны удовлетворять основные реагенты для предварительного восстановления определяемых веществ (ионов)?
9. В чем состоит различие между редокс-индикаторами и специфическими индикаторами, применяемыми в методах окисления—восстановления?

ГЛАВА 11

Окислительно-восстановительное титрование

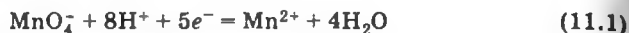
11.1. Молярная масса эквивалента в реакциях окисления—восстановления

Молярная масса эквивалента окислителя или восстановителя зависит от числа принимаемых или отдаваемых электронов в данной реакции и численно равна отношению молярной массы вещества к числу принятых или отданных электронов:

$$M(f_{\text{эkv}}(\text{X})\text{X}) = \frac{M(\text{X})}{n},$$

где $M(f_{\text{эkv}}(\text{X})\text{X})$ — молярная масса эквивалента, а $M(\text{X})$ — молярная масса вещества X ; n — число принятых или отданных электронов в данной реакции.

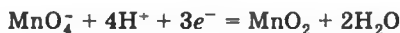
В кислой среде MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} :



поэтому молярная масса эквивалента KMnO_4 в этой реакции

$$M(f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5}.$$

В слабокислой, нейтральной и щелочной средах восстановление происходит до MnO_2 :



и в этом случае

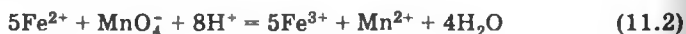
$$M(f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{3}.$$

Составление уравнений полуреакций, подбор коэффициентов и другие особенности окислительно-восстановительных реакций рассмотрены в гл. 10, а расчет молярной массы эквивалента, фактора эквивалентности и других величин — в гл. 5.

11.2. Кривые титрования

Кривые титрования окислительно-восстановительных реакций могут быть построены или в координатах ионный показатель как функция объема добавленного титранта, или в координатах окислительно-восстановительный потенциал как функция объема добавленного рабочего раствора. На практике обычно применяют второй способ.

Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,1 н. FeSO_4 раствором 0,1 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$) в кислой среде при $[\text{H}^+] = 1,0$ в соответствии с уравнением реакции



Константа равновесия этой реакции по уравнению (10.25) равна:

$$\lg K = \frac{(1,51 - 0,77) \cdot 5}{0,06} = 62 \text{ и } K = 10^{62}. \text{ Очень большое числовое}$$

значение константы равновесия показывает, что равновесие реакции, протекающей при титровании, практически целиком сдвинуто вправо.

После добавления первых же капель перманганата калия в растворе образуются две окислительно-восстановительные пары:

$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, потенциал каждой из которых можно вычислить по уравнению Нернста:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + 0,012 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}; \quad (11.3)$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,06 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}. \quad (11.4)$$

При расчете по любому из этих уравнений получится одно и то же значение потенциала. Однако из соображений простоты расчета до точки эквивалентности потенциал целесообразно рассчитывать по уравнению (11.4), а после точки эквивалентности — по уравнению (11.3). Количество вещества Fe^{3+} до точки эквивалентности будет равно количеству вещества эквивалентов добавленного KMnO_4 , поскольку высокое числовое значение константы равновесия говорит о практически полном сдвиге равновесия вправо.

Если к 100,0 мл 0,1 н. FeSO_4 добавить 1,0 мл 0,1 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$), то в результате реакции (11.2) образуется эквивалентное количество вещества Fe^{3+} , концентрация которого в растворе будет равна $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{0,1 \cdot 1,0}{100,0} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а концентрация ионов Fe^{2+} составит 0,099 моль/л. Окислительно-восстановительный потенциал раствора рассчитывается по уравнению (11.4): $E = 0,77 + 0,06 \lg \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{0,099} = 0,65$ В. Остальная часть кривой титрования до точки эквивалентности рассчитывается аналогично (табл. 11.1).

Таблица 11.1. Изменение E при добавлении 0,1 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$) к 100,0 мл 0,1 н. FeSO_4 при $c(\text{H}^+) = 1$ моль/л

Добавлено KMnO_4 , мл	$[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{Fe}^{2+}]$	$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	E , В
50,0	0,05	0,05	1,0	0,77
91,0	0,091	0,009	10,0	0,83
99,0	0,099	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^2$	0,89
99,9	0,0999	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^3$	0,95

В точке эквивалентности концентрация вещества рассчитывается с помощью константы равновесия

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}. \quad (11.5)$$

Равновесную концентрацию MnO_4^- в точке эквивалентности обозначим как x , тогда $[\text{Fe}^{2+}] = 5x$ и концентрации остальных ионов составят: $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 - 5x = 5(0,02 - x)$ и $[\text{Mn}^{2+}] = 0,02 - x$, примем также, что $[\text{H}^+] = 1$. Подставляем равновесные концентрации в уравнение (11.5) и вычисляем x :

$$x = \frac{5^5(0,02 - x)^5(0,02 - x)}{5^5 x^5} = 10^{62}.$$

При расчете получаем $x = \frac{0,02}{10^{10}} = 2,0 \cdot 10^{-12}$, следовательно,

$[\text{MnO}_4^-] = 2,0 \cdot 10^{-12}$ моль/л; $[\text{Fe}^{2+}] = 5x = 1,0 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

По уравнению (11.5) получаем $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + 0,012 \times$

$\times \lg \frac{2 \cdot 10^{-12} \cdot 1^8}{2,0 \cdot 10^{-2}} = 1,39$ В, а по уравнению (11.4): $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} =$

$= 0,77 + 0,06 \lg \frac{0,1}{1,0 \cdot 10^{11}} = 1,37$ В. Небольшое расхождение в величине E вполне объяснимо округлением при расчете равновесных концентраций. Потенциал в точке эквивалентности можно

рассчитать при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л также по уравнению

$$E_{\text{т.э.}} = \frac{E_1^\circ n_1 + E_2^\circ n_2}{n_1 + n_2}, E_{\text{т.э.}} = \frac{1,51 \cdot 5 + 0,77 \cdot 1}{5 + 1} = 1,39 \text{ В,}$$

где E_1° и E_2° — стандартные потенциалы; n_1 и n_2 — число принятых или отданных электронов в полуреакции.

Избыток KMnO_4 в 0,1 мл при разбавлении до 100,0 мл создаст в растворе концентрацию перманганата $[\text{MnO}_4^-] =$

$= \frac{0,02 \cdot 0,1}{100} = 2 \cdot 10^{-5}$, а концентрация $[\text{Mn}^{2+}] = 0,02$ моль/л останется практически без изменений такой же, какой она была в

точке эквивалентности. Подстановка этих значений в уравнение

(11.3) дает $E = 1,51 + 0,012 \lg \frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{2,0 \cdot 10^{-2}} = 1,47$ В. Если перетит-

ровать на 1,0 мл, то $[\text{MnO}_4^-] = \frac{0,02 \cdot 1,0}{100} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $E =$

$= 1,51 + 0,012 \lg \frac{2,0 \cdot 10^{-4}}{2,0 \cdot 10^{-2}} = 1,49$ В, а если на 10,0 мл, то $[\text{MnO}_4^-] =$

$= \frac{0,02 \cdot 10}{100} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $E = 1,51 + 0,012 \lg \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{2,0 \cdot 10^{-2}} =$

= 1,50 В. Кривая титрования Fe^{2+} перманганатом калия представлена на рис. 11.1.

В области точки эквивалентности при переходе от раствора, недотитрованного на 0,1%, к раствору, перетитрованному на 0,1%, потенциал изменяется больше чем на 0,5 В. Резкий скачок потенциала позволяет использовать для обнаружения точки эквивалентности непосредственно потенциометрические измерения или окислительно-восстановительные (редокс) индикаторы, окраска которых изменяется при изменении потенциала. Ввиду необратимости системы

$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ в условиях титриметрического анализа реально наблюдаемый скачок титрования будет несколько меньше, чем рассчитанный. Равновесные концентрации веществ в точке эквивалентности и в других точках кривой титрования зависят от константы равновесия, которая, в свою очередь, определяется разностью стандартных потенциалов, как это можно видеть из уравнения (10.25). Чем больше разность стандартных потенциалов, тем больше константа равновесия и тем больше скачок титрования. Если хотя бы один из компонентов пары связать в прочный комплекс, перевести в малорастворимое соединение и т. д., то образуется новая пара, стандартный потенциал которой связан с потенциалом исходной пары и логарифмом константы соответствующей химической реакции.

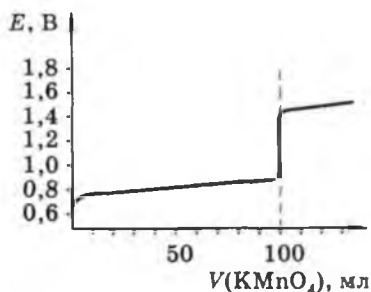


Рис. 11.1. Кривая титрования 100,0 мл 0,1М FeSO_4 0,1н. раствором KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$) при $[\text{H}^+] = 1,0$

11.3. Индикаторы

В титриметрических окислительно-восстановительных методах используют индикаторы двух типов. Индикаторы первого типа образуют окрашенные соединения с определяемым веществом или титрантом. Точку эквивалентности с помощью индикаторов этого типа определяют по исчезновению окраски раствора, если окрашенное соединение было образовано определяемым веществом с индикатором, или по появлению окраски, если окрашенное соединение возникает при взаимодействии индикатора с титрантом. Например, при различных иодометрических определениях, когда в качестве титранта используют раствор иода, точку эквивалентности определяют по появлению синей окраски иодкрах-

мала. Если иод титруют тиосульфатом натрия, то точку эквивалентности фиксируют по исчезновению синей окраски. К этому же типу индикаторов можно отнести и интенсивно окрашенные титранты, например KMnO_4 . В этом случае конец титрования определяют по неисчезающему розовому окрашиванию раствора, вызванному добавлением избыточной капли перманганата.

Индикаторами второго типа являются так называемые *окислительно-восстановительные* или *редокс-индикаторы*. Эти вещества изменяют свою окраску при изменении потенциала системы. Принцип действия и основные характеристики индикаторов этого типа рассмотрены в гл. 10 (раздел 10.7).

11.4. Перманганатометрия

Перманганатометрический метод анализа основан на реакции перманганата калия с восстановителями преимущественно в кислой среде по схеме (11.1).

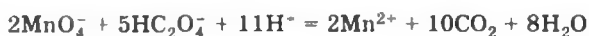
В анализе некоторых органических соединений используется восстановление в сильнощелочной среде по уравнению



11.4.1. Рабочие растворы

Титрованный раствор перманганата калия по точной навеске кристаллического препарата приготовить невозможно, так как в нем всегда содержится некоторое количество MnO_2 и другие продукты разложения. Перед установлением точной концентрации раствор KMnO_4 выдерживают в темной склянке в течение 7—10 дней. За это время происходит окисление восстановителей, присутствие которых в дистиллированной воде полностью исключить не удастся (пыль, следы органических соединений и т. д.). Для ускорения этих процессов раствор перманганата калия иногда кипятят. Необходимо учитывать, что вода обладает окислительно-восстановительными свойствами и может восстанавливать перманганат. Эта реакция идет медленно, но MnO_2 и прямой солнечный свет катализируют процесс разложения KMnO_4 , поэтому через 7—10 дней осадок MnO_2 необходимо удалить. Раствор KMnO_4 обычно осторожно сливают с осадка или фильтруют через стеклянный фильтр. Приготовленный таким образом раствор KMnO_4 не слишком низкой концентрации (0,05 н.) и выше

($f_{\text{экр}} = 1/5$) не изменяет титр продолжительное время. Титр раствора перманганата калия устанавливают по безводному оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или дигидрату щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Реакция взаимодействия перманганата калия со щавелевой кислотой относится к типу автокаталитических:



Она катализируется ионами Mn^{2+} . Первые капли перманганата даже в горячем растворе обесцвечиваются очень медленно. В ходе титрования концентрация ионов Mn^{2+} возрастает и скорость реакции увеличивается: реакция сама себе предоставляет катализатор.

Титр перманганата калия можно установить также по оксиду мышьяка(III) или металлическому железу. Использование для установки титра металлического железа особенно целесообразно, если в дальнейшем предполагается перманганатометрическое определение этого элемента.

В перманганатометрии применяют также растворы восстановителей — соли Fe(II) , щавелевую кислоту и некоторые другие — для определения окислителей методом обратного титрования. Соединения Fe(II) на воздухе медленно окисляются, особенно в нейтральном растворе. Подкисление замедляет процесс окисления, однако обычно рекомендуется перед применением раствора Fe(II) в анализе проверить его титр. Оксалаты и щавелевая кислота в растворе медленно разлагаются:



Этот процесс ускоряется на свету, поэтому растворы оксалатов рекомендуется хранить в темных склянках. Подкисленные растворы оксалатов более устойчивы, чем нейтральные или щелочные.

11.4.2. Индикаторы

В перманганатометрии часто обходятся без применения специального индикатора, так как сам перманганат имеет интенсивную окраску и избыточная капля реагента легко обнаруживается по собственной окраске. Титрование раствора до бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 с, — обычный способ фиксирования точки эквивалентности в перманганатометрии. При титровании разбавленными растворами применяют редокс-индикаторы, такие, как дифениламинсульфокислота или ферроин (координационное соединение Fe(II) с 1,10-фенантролином).

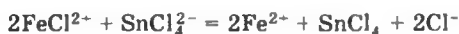
11.4.3. Практическое применение

Практическое применение перманганометрии весьма многообразно. Перманганометрически определяют восстановители методом прямого титрования, окислители — методом обратного титрования и некоторые вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, — титрованием по замещению.

Определение восстановителей (прямое титрование). Перманганометрический метод используют для определения железа, олова, урана, оксалатов, нитритов и других веществ.

Одним из наиболее важных практических применений перманганометрии является определение железа. На анализ обычно поступают пробы, содержащие железо(III), поэтому перед титрованием его необходимо восстановить до железа(II). Пробу, содержащую только железо(II), титруют в сернистом растворе в соответствии с уравнением (11.2) до появления бледно-розового окрашивания раствора, вызванного избыточной каплей перманганата калия. Ионы Fe(III), образующиеся при титровании, имеют желтый цвет, что несколько затрудняет фиксирование точки эквивалентности. Для более четкого обнаружения точки эквивалентности в пробу вводят фосфорную кислоту, образующую с ионами Fe(III) бесцветный комплекс. Для восстановления Fe(III) до Fe(II) можно использовать различные восстановители, необходимо лишь, чтобы восстановление шло достаточно быстро, никаких других продуктов восстановления, кроме Fe(II), в растворе не было, а избыток восстановителя мог быть количественно удален перед титрованием раствора.

Широкое практическое применение нашел способ восстановления Fe(III) с помощью SnCl₂. Восстановление Fe(III) раствором SnCl₂ в солянокислой среде происходит по уравнению



Избыток Sn(II) удаляется с помощью раствора сулемы:



Железо(II) титруется перманганатом калия без отфильтровывания осадка Hg₂Cl₂.

В ходе анализа следует учитывать возможность осложнений за счет индуцированного окисления хлорида перманганатом и за счет того, что осадок Hg₂Cl₂ способен окисляться перманганатом.

Ошибки за счет взаимодействия титранта с осадком каломели можно избежать, если при восстановлении Fe(III) ограничиться минимальным избытком Sn(II). Тогда незначительный осадок каломели не сможет оказать заметного влияния на результат анализа. При большом избытке Sn(II) и последующем взаимодействии его с Hg₂Cl₂ возможно образование металлической ртути, что приводит к значительному ускорению реакции Hg₂Cl₂ с перманганатом и вызывает большую погрешность определения. Индуцированное окисление хлорида предотвращается введением в анализируемый раствор защитной смеси Циммермана—Рейнгарда, состоящей из раствора MnSO₄, фосфорной и серной кислот. Сульфат марганца предотвращает окисление хлорида, фосфорная кислота образует бесцветный комплекс с Fe(III), что приводит к более четкому установлению точки эквивалентности, серная кислота обеспечивает необходимую кислотность раствора.

Другим распространенным приемом восстановления Fe(III) является использование редутора Джонса, заполненного амальгамой цинка. Устройство редутора схематично изображено на рис. 11.2. В нижней части стеклянной трубки 1 находится фарфоровая пластинка 3 с отверстиями, на которую положен слой асбеста. Трубка заполняется амальгамой цинка 2. При пропускании анализируемого раствора Fe(III) через редутор Джонса, наполненный амальгамой цинка, происходит восстановление:



Полнота восстановления контролируется тиоцианатной реакцией на ионы Fe³⁺. Восстановленный раствор титруется перманганатом калия. Железо(III) можно восстанавливать также сероводородом, разными металлами и другими восстановителями, однако практически всегда восстанавливают хлоридом олова(II) или с помощью редутора Джонса.

По аналогичной методике с использованием редутора Джонса определяют уран, восстанавливая его до U(IV), и другие элементы. Прямым перманганатометрическим методом анализируют олово(II), сурьму(III), нитриты, пероксид водорода и другие соединения.

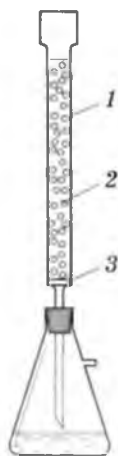


Рис. 11.2. Редутор Джонса:

- 1 — стеклянная трубка;
- 2 — амальгама цинка;
- 3 — фарфоровая пластинка

Определение окислителей (обратное титрование или титрование по остатку). Окислители восстанавливают титрованным раствором щавелевой кислоты или арсенита натрия, и избыток восстановителя оттитровывают перманганатом калия. Например, при анализе пиролюзита пробу растворяют в сернокислом растворе щавелевой кислоты:



и избыток щавелевой кислоты оттитровывают перманганатом калия. Аналогично анализируют диоксид свинца, сурик и другие окислители.

Определение ионов, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами (титрование по замещению). Этим методом могут быть определены, например, катионы кальция, стронция, бария, свинца, цинка и др., которые образуют малорастворимые оксалаты. При определении кальция осаждают оксалат кальция, затем после фильтрования и тщательного промывания растворяют осадок в серной кислоте и выделившуюся щавелевую кислоту титруют перманганатом калия.

Анализ органических соединений. Окисление органических соединений перманганатом калия происходит с небольшой скоростью, что сдерживает практическое применение этого метода для анализа органических веществ. Тем не менее некоторые органические вещества можно с успехом определять этим методом, используя восстановление MnO_4^- в щелочной среде по схеме (11.6). Органические соединения при этом обычно окисляются до карбоната. По окончании реакции восстановления перманганата в щелочной среде раствор подкисляют и титруют избыток MnO_4^- раствором железа(II) или другого подходящего восстановителя. Так определяют, например, метанол, который в щелочной среде окисляется перманганатом калия по схеме



Для осаждения манганат-иона в раствор заранее вводят BaCl_2 . Этим методом можно определить также муравьиную, винную, лимонную, салициловую и другие кислоты, глицерин, фенол, формальдегид и другие органические соединения.

11.5. Иодометрия

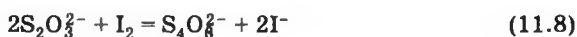
Основу иодометрических методов составляет полуреакция:



Уравнение (11.7) записано схематично, так как в практике для увеличения растворимости I_2 используют растворы иода в KI , а в

этой системе образуются иодидные комплексы типа I_3^- . Однако для простоты обычно оставляют схему записи (11.7), тем более что образование I_3^- лишь незначительно сказывается на величине стандартного потенциала. Судя по числовому значению стандартного потенциала пары I_2/I^- — (0,545 В), свободный иод (или I_3^-) в растворе является окислителем средней силы, а иодид-ион I^- — средним по силе восстановителем. В титриметрических методах используют и окислительные свойства иода и восстановительные иодида. Методы, основанные на прямом окислении веществ раствором иода, иногда называют иодиметрическими, а методы, в которых окисляется иодид с последующим титрованием выделившегося иода, — иодометрическими. Однако эта терминология соблюдается не строго и обе группы методов часто называют иодометрическими.

Иод, выделившийся в результате окисления иодид-иона I^- , титруют обычно тиосульфатом натрия:



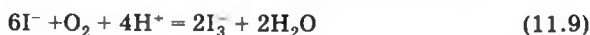
Реакция (11.8) относится в иодометрии к числу важнейших.

11.5.1. Рабочие растворы

Растворимость иода в воде невелика (около 0,2 г/л или примерно $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), поэтому его титрованные растворы готовят растворением точной навески свободного иода в концентрированном растворе KI. В растворе при этом образуется комплексный ион I_3^- , что существенно увеличивает растворимость иода, не сказываясь практически на величине стандартного потенциала этой редокс-системы. Иногда титр раствора иода устанавливают по As_2O_3 .

Хотя иод даже в растворе KI обладает заметной летучестью, при правильном хранении в склянках с притертой пробкой убыли концентрации иода практически не происходит.

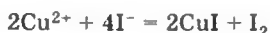
Титр раствора иода при хранении может даже возрастать за счет окисления иодида растворенным в воде кислородом:



В нейтральном растворе окисление происходит очень медленно. В кислом растворе, на свету и при нагревании, а также в присутствии тяжелых металлов процесс (11.9) ускоряется, поэтому необходимо соблюдать соответствующие меры предосторожности при хранении (раствор необходимо хранить в темной склянке в прохладном месте). Титр раствора иода рекомендуется контролировать по реакции с тиосульфатом или арсенитом каждые несколько дней.

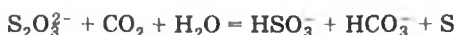
Рабочие растворы тиосульфата натрия готовят из перекристаллизованного препарата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с последующим установлением точной концентрации по иоду, дихромату, металлической меди или другому веществу.

При стандартизации по меди точную навеску химически чистой металлической меди растворяют в азотной кислоте, удаляют оксиды азота и после добавления KI выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом:

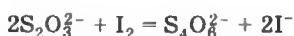
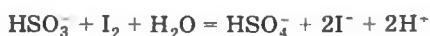


По точной навеске твердой соли титрованный раствор, как правило, не готовят, поскольку кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ без разложения можно хранить только в специальных условиях (например, над насыщенным раствором CaCl_2). Точную концентрацию раствора тиосульфата натрия устанавливают через 1—2 дня после приготовления. Растворы тиосульфата натрия при хранении претерпевают различные сложные химические превращения, часть которых ведет к кажущемуся увеличению титра, а часть — к его уменьшению.

Кажущееся возрастание титра тиосульфата натрия по иоду в первое время после приготовления раствора происходит за счет частичного превращения тиосульфата в сульфит под действием кислоты, даже такой слабой, как угольная:

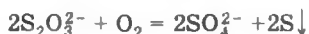


На окисление моля сульфита расходуется в 2 раза больше иода, чем на окисление тиосульфата:



С этим и связано некоторое возрастание титра тиосульфата по иоду.

Уменьшение титра тиосульфата натрия при хранении происходит за счет его окисления кислородом воздуха:



Процесс окисления катализируется ничтожными концентрациями солей меди(II). Для стабилизации раствора тиосульфата в него рекомендуется вводить небольшие добавки карбоната натрия. Частично эффект стабилизации, по-видимому, связан с тем, что карбонат связывает ионы меди и тем самым устраняет их каталитическое действие, а частично с увеличением pH раствора.

Другой причиной уменьшения титра является разложение растворенного тиосульфата микроорганизмами (тиобактериями), которые всегда находятся в воздухе и легко попадают в раствор. При рН 9—10 деятельность бактерий ослабляется, поэтому введение небольших добавок карбоната натрия в раствор тиосульфата и с этой точки зрения является желательным. Положительный эффект вызывает также введение в раствор тиосульфата дезинфицирующих реагентов, подавляющих действие микроорганизмов (хлороформа, иодида ртути(II) и др.), и защита раствора от действия прямого солнечного света (хранение раствора в темных или оранжевых склянках при рассеянном свете или в темноте).

Продукты разложения тиосульфата натрия могут реагировать также между собой, что еще больше осложняет общую картину превращений и равновесий в растворе. Титр разбавленных растворов тиосульфата рекомендуется проверять еженедельно. Если раствор помутнел, его выливают, так как выпадение серы свидетельствует о существенном и прогрессирующем разложении тиосульфата.

11.5.2. Индикаторы

Собственная желтая (до янтарно-коричневой) окраска иода в растворе достаточно интенсивна и при титровании бесцветных растворов позволяет обходиться без индикатора. В 100,0 мл раствора одна капля 0,1 М иода вызывает уже достаточно заметную на глаз желтую окраску. При титровании разбавленных или окрашенных растворов в качестве индикатора используют соединение иода с крахмалом, окрашивающее раствор в интенсивно синий цвет. Чувствительность реакции очень высока и позволяет фиксировать концентрации иода на порядок меньше, чем по собственной окраске иода. С повышением температуры чувствительность реакции уменьшается.

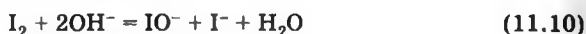
Растворы крахмала разрушаются при хранении в течение нескольких дней под действием бактерий. Хлороформ и иодид ртути(II) подавляют действие бактерий, скорость разложения крахмала в их присутствии резко снижается, и раствор может храниться более продолжительное время. К анализируемому раствору, содержащему иод, крахмал добавляют в конце титрования, когда раствор приобретает слабую соломенно-желтую окраску, так как большие концентрации иода разрушают крахмал.

Интенсивную синюю окраску с иодом наряду с крахмалом дают многие соединения в состоянии коллоидного раствора: ацетаты некоторых редкоземельных элементов, кумарин, флавоны, α -нафтафлавоны, вариамин синий, иодид трифенилметиларсония и дру-

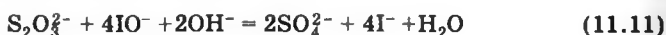
гие вещества. Иногда эти индикаторы более резко показывают конечную точку титрования, однако высокая чувствительность и другие достоинства иодкрахмальной реакции делают ее наиболее широко применяемой в анализе самых различных объектов.

11.5.3. Основные условия проведения реакции иода с тиосульфатом

Заключительным этапом многих иодометрических определений является реакция титрования иода тиосульфатом натрия. Иодометрические титрования выполняют на холоду, так как при нагревании становятся заметными потери иода за счет улетучивания из раствора и, кроме того, с повышением температуры существенно уменьшается чувствительность индикаторной иодкрахмальной реакции. Титрование нельзя проводить в щелочном растворе, так как в щелочной среде иод образует гипоиодит и некоторые другие продукты реакции:



Полнота протекания реакции (11.10) зависит от концентрации OH^- -ионов, увеличиваясь с повышением рН. Гипоиодит может окислить тиосульфат до сульфата:



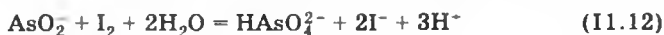
Степень протекания реакции (11.11) также зависит от рН раствора. Таким образом, при титровании в щелочной среде наряду с реакцией (11.8) возможно взаимодействие по схеме (11.11). Неопределенность вклада каждой из этих реакций делает невозможным расчет результатов анализа. Иодометрические титрования рекомендуется поэтому проводить при рН < 8,0, а разбавленные (0,01 М) растворы титровать при рН < 7,0. При титровании сильноокислых растворов возникает опасность окисления I^- кислородом воздуха. При рН от 0,0 до 7,0 реакция титрования по схеме (11.8) протекает быстро и точно по стехиометрии.

11.5.4. Практическое применение

Иодометрия является весьма универсальным методом. Иодометрически можно определять восстановители, окислители, кислоты и вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, но взаимодействующие с окислительно-восстановительными системами.

Определение восстановителей. Растворами иода можно непосредственно титровать соединения As(III), Sb(III), Sn(II), сульфит, сероводород и некоторые другие восстановители.

Иодометрическое титрование арсенита протекает по уравнению



Для полноты протекания реакции (11.12) ее проводят в растворе при pH - 7 в присутствии NaHCO_3 для связывания выделяющихся ионов водорода. Стандартные потенциалы пар $\text{I}_2/2\text{I}^-$ (0,545 В) и As(V)/As(III) (0,56 В) очень близки, поэтому направление реакции (11.12) можно легко изменять путем изменения концентрации ионов водорода. Действительно, в сильноокислой среде реакция (11.12) протекает справа налево, т. е. As(V) окисляет иодид.

Иодометрическое определение олова проводят в солянокислой среде, в атмосфере CO_2 для предотвращения окисления кислородом воздуха:



Перед титрованием олово восстанавливают металлическим свинцом или никелем.

Сульфиды цинка, кадмия и некоторых других элементов можно определить, растворяя их в хлороводородной кислоте, содержащей титрованный раствор иода, который окисляет сероводород до свободной серы, и титруя избыточное количество иода тиосульфатом натрия.

Иодометрические методы широко применяют для определения многих органических веществ: формальдегида, сахаров, ацетона, спиртов, азот- и серосодержащих соединений (семикарбазид, тиомочевина и т. д.) и др. В большинстве методик окисление органического вещества проводят в щелочном растворе, после окончания реакции раствор подкисляют и избыток иода оттитровывают тиосульфатом. Так определяют, например, формальдегид:



Ацетон в щелочном растворе под действием иода образует иодоформ:

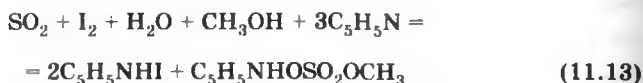


Тиомочевину можно титровать в кислом растворе, однако более хорошие результаты дает окисление в щелочной среде:



Определение заканчивается обратным титрованием иода в кислом растворе.

Своеобразно иодометрическое определение воды в органических растворителях и других материалах с помощью реактива Фишера, состоящего из иода, диоксида серы и пиридина в метаноле. Анализируемую пробу помещают в метиловый спирт и определяют воду титрованием указанным реактивом. Реакция титрования проходит в две стадии. Упрощенно она может быть представлена схемой



Стехиометрические соотношения уравнение (11.13) передает правильно. Конец титрования можно заметить визуально по появлению коричневой окраски комплекса иода с пиридином.

Устойчивость реактива Фишера невелика, поэтому в практике применяют различные модифицированные варианты с более устойчивыми растворами. Применяется, например, методика с двумя растворами.

В первом, содержащем диоксид серы, пиридин и метанол, пробу растворяют, а титруют вторым, которым является метанольный раствор иода. Каждый из этих растворов более устойчив и менее гигроскопичен, чем их смесь. Титр реактива Фишера устанавливают по раствору воды в метаноле, по чистой воде, по различным устойчивым кристаллогидратам, наиболее подходящим из которых является дигидрат тартрата натрия.

Реактив Фишера применяют для определения воды в органических соединениях почти всех классов. Исключение составляют соединения, вступающие в реакцию с тем или иным компонентом реактива. Используют реактив Фишера также для определения воды в неорганических веществах, хотя мешающие соединения здесь встречаются чаще, чем при анализе органических веществ. Мешают определению сильные окислители и восстановители, которые реагируют с иодом или иодидом. Перхлораты вообще нельзя анализировать реактивом Фишера, так как при этом образуется взрывоопасная композиция.

Определение окислителей. Иодометрическое определение окислителей основано на окислении иодид-иона и титровании выделившегося иода тиосульфатом натрия. Одной из наиболее важных реакций этого типа является реакция иодида с дихроматом:



Реакция (11.14) используется для установления титра тиосульфата по количеству выделившегося иода, для определения

хрома в сталях и других материалах с предварительным окислением хрома до Cr(VI), а также для определения катионов, образующих малорастворимые хроматы (Pb^{2+} , Ba^{2+} и др.).

Реакция (11.14) идет в кислом растворе и избытке KI, причем рекомендуется выдерживать реагирующую смесь в темноте в течение 10—15 мин для полноты протекания процесса. Наилучшие результаты получаются, когда кислотность раствора находится в пределах 0,2—0,4 моль/л. При более высокой концентрации кислоты происходит заметное окисление иодида кислородом воздуха, а при более низкой кислотности реакция существенно замедляется. Выдерживание реагирующей смеси в темноте до окончания реакции необходимо еще и потому, что ионы Cr^{3+} , появляющиеся при восстановлении дихромата, образуют с тиосульфатом прочное комплексное соединение, что вызывает дополнительный расход тиосульфата натрия, так как связанный в комплекс $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ реагирует с иодом очень медленно. Если титрование тиосульфатом натрия проводить после окончания реакции (11.14), то это осложнение не возникает, так как обычно при смешении ионов Cr^{3+} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ комплексного соединения не образуется — комплексообразование происходит лишь тогда, когда реакция (11.14) происходит в присутствии тиосульфата. Медь(II) оказывает сильный каталитический эффект и реакция (11.14) даже в уксуснокислой среде заканчивается мгновенно, а образующийся ацетатный комплекс хрома уменьшает интенсивность окраски и способствует, таким образом, более четкому установлению точки эквивалентности.

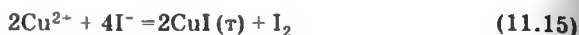
Одним из практически важных применений реакции (11.14) является использование ее для иодометрического определения катионов, образующих малорастворимые хроматы (барий, свинец и др.). В этом методе анализируемый катион осаждают в виде хромата, который затем растворяют в кислоте:



Дихромат в растворе определяют иодометрически по реакции (11.14). Можно также осадить хромат бария избытком титрованного раствора дихромата калия и иодометрически определить не вошедшее в реакцию количество дихромата.

Определение меди. Стандартный потенциал пары $\text{I}_2/2\text{I}^-$ (0,545 В) заметно превышает соответствующее числовое значение пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (0,159 В), поэтому окисление иодида ионами меди(II) представляется нереальным. Сопоставление стандартных потенциалов показывает, что скорее можно говорить об окисле-

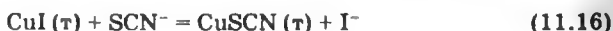
нии иодом, чем об окислении иодида. Однако на самом деле реакция окисления иодида ионами Cu^{2+} происходит количественно:



В результате взаимодействия Cu^{2+} и I^- происходит не только восстановление меди до Cu^+ , но и образуется малорастворимый CuI , что существенно повышает потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. В разделе (10.3) было показано, что стандартный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ становится равным 0,865 В, что намного превышает стандартный потенциал пары $\text{I}_2/2\text{I}^-$. Выделившийся I_2 титруют тиосульфатом натрия.

Существенное значение для протекания реакции (11.15) имеет концентрация иодида, которая в 4—5 раз должна превышать требуемую по стехиометрии, и кислотность раствора, хотя концентрация иона водорода и не входит в явном виде в уравнение реакции. Необходимо создание слабокислой среды, так как в нейтральных растворах ионы Cu^{2+} гидролизуются, а продукты гидролиза реагируют с иодидом очень медленно, что удлиняет процесс титрования и затрудняет фиксирование точки эквивалентности. Установлено, что при иодометрическом определении меди в растворе должен быть $\text{pH} < 4$. В сильноокислых растворах ($[\text{H}^+] > 0,3$ моль/л) происходит индуцированное медью окисление иодида кислородом воздуха, что приводит к получению завышенных результатов.

К снижению результатов приводит адсорбция ионов I_3^- осадком CuI . Влияние этого фактора можно значительно уменьшить, если в раствор ввести тиоцианат калия, который реагирует с CuI :



Растворимость тиоцианата меди(I) в 10 с лишним раз меньше растворимости CuI , что обеспечивает протекание реакции (11.16) по крайней мере на поверхности осадка. Тиоцианат меди CuSCN уже не адсорбирует I_3^- и, кроме того, введение тиоцианата увеличивает скачок титрования. Однако добавлять тиоцианат в начале титрования не следует, так как он может окисляться иодом.

Иодометрическое определение меди имеет большое практическое значение. Оно используется при анализе бронз, латуней, медных руд и т. д. Мешающего влияния Fe(III) избегают введением в раствор фторид- или пиррофосфат-ионов, образующих с Fe^{3+} прочные комплексы, которые уже не окисляются иодидом. При соблюдении всех условий иодометрический метод определения

меди по точности не уступает электрогравиметрическому, но намного превосходит его по экспрессности.

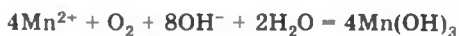
Определение железа. Ионы Fe^{3+} окисляют I^- в кислом растворе:



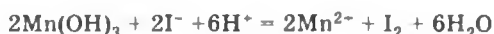
Окисление происходит количественно. Реакция (11.17) составляет основу иодометрического определения железа(III). Раствор должен быть довольно кислым ($\sim 0,1 \text{ M HCl}$) для подавления гидролиза иона Fe^{3+} , однако сильноокислый раствор создавать нельзя, чтобы не вызвать окисление иодида кислородом воздуха. Серная кислота для подкисления нежелательна из-за образования сульфатных комплексов железа, препятствующих реакции (11.17). Наличие в растворе фосфат-, пиррофосфат- и фторид-ионов вообще недопустимо, так как железо с этими анионами образует комплексные соединения, которые иодид уже не окисляет. Большого избытка HCl также следует избегать, так как хлоридные комплексы железа затрудняют протекание реакции (11.17).

Способность пиррофосфата и некоторых других анионов связывать железо в комплекс, не реагирующий с иодидом, используют в практике для определения железа в смеси с другими окислителями, такими, как $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ или Cu^{2+} . Анализ смеси окислителей производится путем титрования двух порций раствора (обычно двух аликвот). К первой части раствора добавляют KI , и по количеству выделившегося иода определяют сумму окислителей. К другой порции добавляют пиррофосфат натрия или калия для связывания железа(III) и затем KI . В этой части раствора количество выделившегося иода пропорционально содержанию только второго окислителя. Концентрация железа рассчитывается по разности объемов тиосульфата, затраченного на титрование первой и второй порций анализируемого раствора.

Определение растворенного кислорода в воде. Классический метод Винклера определения растворенного кислорода в воде основан на окислении марганца(II) в щелочной среде растворенным кислородом и последующем окислении иодида гидроксидами марганца(III) и марганца(IV) при подкислении раствора. Практически поступают следующим образом. К пробе воды, содержащей растворенный кислород, добавляют сульфат марганца и щелочной раствор иодида калия. В щелочной среде ионы Mn^{2+} быстро окисляются растворенным кислородом:



При подкислении раствора гидроксида марганца(III) и марганца(IV) окисляют иодид и растворяются:



Выделяющийся иод титруют тиосульфатом натрия и рассчитывают содержание кислорода в воде. Хотя в результате окисления марганца(II) кислородом получается смесь гидроксидов $\text{Mn}(\text{OH})_3$ и $\text{MnO}(\text{OH})_2$ с неизвестным соотношением компонентов, это не осложняет анализ, так как количество выделившегося иода остается эквивалентным количеству растворенного кислорода.

Основным источником ошибок в определении кислорода методом Винклера является наличие в растворе окислителей, помимо кислорода, способных окислять Mn^{2+} , или восстановителей, реагирующих с гидроксидами марганца(III) или марганца(IV) или иодом в подкисленном растворе. Трудно также учесть растворенный кислород, вносимый с реактивами. Погрешность за счет этих источников существенно снижается в различных модификациях метода Винклера, предусматривающих предварительную обработку пробы и постановку холостых опытов.

Определение пероксидов. Пероксид водорода, а также неорганические и органические пероксиды восстанавливаются иодидом в кислой среде:



Иод, как обычно, титруют тиосульфатом натрия.

Пероксид водорода с иодидом реагирует медленно. Скорость реакции (11.18) резко возрастает в присутствии катализаторов: соединений молибдена, вольфрама и некоторых других элементов, которые необходимо вводить в реакционную смесь для повышения скорости реакции. Для определения пероксидов в жирах и маслах в качестве растворителя используют ледяную уксусную кислоту или ее смесь с хлороформом или тетрахлоридом углерода. Титрование обычно проводят в атмосфере инертного газа, чтобы не допустить окисления иодида кислородом воздуха.

Определение кислот. Основной иодометрического определения кислот является реакция



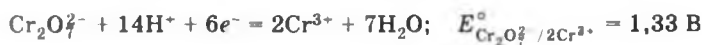
Как видно, количество вещества иода, выделившегося в результате реакции, равно количеству вещества водорода, вступившему в реакцию. Для определения кислоты к анализируемому раствору

добавляют нейтральный раствор, содержащий KIO_3 и KI , и выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия. При анализе сильных кислот метод дает очень хорошие результаты даже при титровании разбавленных растворов (10^{-3} моль/л). Титрование слабых кислот сложнее, так как они по схеме (11.19) реагируют не полностью. Например, такие кислоты, как уксусная, щавелевая, винная и другие, в обычных условиях даже за 24 ч реагируют не полностью. Однако эти и другие кислоты с константой диссоциации порядка 10^{-6} и больше можно определить методом обратного титрования. К анализируемому раствору кислоты добавляют смесь KIO_3 и KI и избыток титрованного раствора тиосульфата натрия, который через 20—30 мин оттитровывают иодом.

Винную, лимонную и некоторые другие оксикислоты можно оттитровывать иодометрическим методом в присутствии ионов кальция, бария, магния или других катионов, образующих с оксикислотами устойчивые комплексные соединения. В таких условиях оксикислоты титруют так же, как обычные сильные кислоты.

11.6. Хроматометрия

Основной реакцией хроматометрии является реакция окисления дихроматом калия в кислой среде:



По основному реактиву эту группу методов иногда называют дихроматометрией. Как показывает величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала, дихромат является менее сильным окислителем, чем перманганат, и его практическая применимость поэтому не столь широка.

Рабочим раствором хроматометрии является раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Кристаллический препарат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ легко приготовить достаточно чистым, он устойчив при хранении на воздухе, поэтому титрованные растворы дихромата калия готовят по точной навеске кристаллической соли. Титр раствора дихромата калия сохраняется неизменным длительное, неопределенно долгое время, раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ можно кипятить без разложения. Железо(II) титруется дихроматом в солянокислой среде без каких-либо побочных процессов и осложнений. Недостатком реактива является образование в результате реакции окрашенных ионов Cr^{3+} , затрудняющих своей окраской фиксирование точки эквивалентности. В качестве индикаторов используют дифениламин, а также дифениламинсульфоновую кислоту, фенилантраниловую и др.

Наиболее важными практическими применениями хроматометрии являются определение железа в различных пробах после предварительного восстановления его до Fe(II), а также урана, который предварительно переводят в U(IV). Кроме того, реакция титрования железа(II) дихроматом является заключительным этапом различных аналитических методик, основанных на реакциях взаимодействия Fe(III) или Fe(II) с определяемым веществом. Восстановители анализируют по методу замещения. Например, Cu(I) реагирует с Fe(III):



В результате реакции в растворе появляется количество ионов Fe^{2+} , эквивалентное количеству CuCl в исходной пробе. Окислители титруют по остатку. Например, хром в сталях окисляют до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, добавляют избыток титрованного раствора соли Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и не вошедшее в реакцию количество оттитровывают дихроматом.

Нитраты в растворе определяют, обрабатывая пробу раствором соли Мора при кипячении в инертной атмосфере в присутствии молибдата как катализатора:



По охлаждении раствор титруют дихроматом.

Некоторые катионы титруют дихроматом непосредственно [Sn(II), Sb(III) и др.].

Хроматометрическое определение органических веществ широкого практического применения не получило в связи с неполнотой протекания многих реакций и появлением побочных продуктов (CO наряду с CO_2 и др.), количество которых контролировать не удавалось. Ряд веществ, однако, легко окисляется дихроматом до CO_2 и H_2O , и их хроматометрическое определение имеет практическое значение. Это метанол, глицерин и некоторые другие вещества.

11.7. Броматометрия

Броматометрические определения основаны на реакции



Первая же избыточная капля бромата окисляет бромид-ион с образованием свободного брома:



Реакция (11.20) в нейтральных растворах не протекает, поэтому нейтральный раствор, содержащий KBrO_3 и KBr , может храниться длительное время. При подкислении такого раствора немедленно протекает реакция (11.20) и выделяется свободный бром, являющийся также довольно сильным окислителем ($E^\circ_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,087 \text{ В}$). В броматометрических определениях используется способность свободного брома вступать в реакцию с некоторыми органическими соединениями по точному стехиометрическому уравнению без образования каких-либо побочных продуктов. Таким образом, можно отметить два основных типа броматометрических определений. В реакциях первого типа непосредственно используется реакция бромата с определяемым восстановителем, а в реакциях второго типа участвует свободный бром, выделяющийся по схеме (11.20) при взаимодействии бромата с бромидом. В реакциях первого типа также не исключается образование свободного брома как промежуточного продукта реакции, однако в таких реакциях бромид калия в реагирующую систему не вводят.

Рабочий раствор броматометрии — бромат калия — обычно готовят по точной навеске его кристаллической соли. Препарат KBrO_3 получается достаточно чистым после перекристаллизации из воды и высушивания при $150\text{—}180^\circ\text{C}$. Титр раствора бромата иногда проверяют иодометрическим методом, добавляя KI к отмеренному объему бромата и титруя выделившийся иод тиосульфатом натрия. Водные растворы бромата калия устойчивы неопределенно долго. В практике используют также бромат-бромидные нейтральные растворы, содержащие бромат калия точно известной концентрации и примерно пятикратный избыток бромида калия. При подкислении такой раствор выделяет свободный бром в количестве, эквивалентном взятому количеству бромата.

Индикаторами броматометрии являются азокрасители, такие, как метиловый оранжевый или метиловый красный. В точке эквивалентности происходит необратимое окисление индикатора с образованием бесцветных продуктов. Азокрасители могут окисляться непосредственно броматом, поэтому перед точкой эквивалентности обычно вновь добавляют несколько капель индикатора, который обесцвечивается в точке эквивалентности. Обратимо изменяют свою окраску при проведении броматометрических определений *п*-этоксихризоидин, α -нафтофлавон, хинолиновый желтый и др.

Броматометрически определяют многие неорганические и органические восстановители и окислители. Одним из важных применений броматометрии является определение сурьмы. Тит-

рование Sb(III) происходит при 70°C в солянокислом растворе по уравнению реакции



Титрование ведут до обесцвечивания метилового оранжевого.

Также при нагревании в солянокислом растворе определяют мышьяк(III):



Сурьма(III) и мышьяк(III) могут быть определены в одном растворе без предварительного разделения. Сначала титруют оба восстановителя вместе, а затем сурьму(V) в этом растворе восстанавливают металлической ртутью до Sb(III) и снова титруют броматом калия. Мышьяк(V) ртутью не восстанавливается, поэтому второму титрованию не мешает. Прямым взаимодействием с броматом определяют олово(II), медь(I), таллий(I), пероксид водорода, гидразин и другие соединения. Интересно броматометрическое определение висмута, основанное на реакции окисления металлической меди в солянокислом растворе:

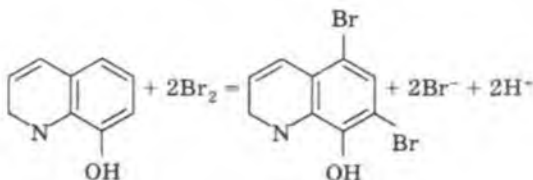


Полученный раствор меди(I) титруют броматом калия в присутствии метилового оранжевого. В точке эквивалентности индикатор разрушается и раствор приобретает голубую окраску, вызванную ионами Cu^{2+} . Определение селенитов, гидроксилamina и некоторых других восстановителей проводят методом своеобразного двойного обратного титрования: к анализируемому раствору добавляют некоторый избыток бромата, затем к нему — избыток арсенита, который и оттитровывают броматом. При броматометрическом определении окислителей (перманганата, пероксидов, гипохлоритов и т. д.) к анализируемому раствору добавляют избыток арсенита, который затем оттитровывают броматом калия.

Большое практическое значение имеет броматометрический метод определения металлов, которые осаждаются 8-оксихинолином:



Осадок 8-оксихинолината металла отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте и титруют бромат-бромидным раствором:



Из уравнения видно, что на каждый моль 8-оксихинолина расходуется 2 моль Br_2 , т. е. четыре электрона ($\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$).

Броматометрическим методом определяют алюминий, кадмий, кобальт, медь, свинец, уран, цинк и другие элементы.

Аналогичную методику применяют с использованием антрапиновой кислоты. Антрапилаты металлов после отделения растворяют в хлороводородной кислоте и добавляют избыток бромат-бромидного раствора, который затем оттитровывают иодометрическим методом. Так определяют цинк, кобальт, медь и другие элементы. Броматометрический метод используют также в анализе органических соединений. Непосредственно броматом можно титровать тиомочевину, тиозфиры, щавелевую кислоту и другие соединения. Еще более широкое применение в анализе органических веществ находит бромат-бромидный раствор, с помощью которого проводят бромирование многих органических соединений. Например, бромирование фенола происходит по схеме



Избыток бромата титруют иодометрически. Этим методом определяют фенол и его производные, салициловую кислоту, антипирин и многие другие соединения.

11.8. Цериметрия

Основной реакцией цериметрии является превращение:



Как видно, Ce^{4+} является достаточно сильным окислителем. Потенциал пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ существенно зависит от кислотности раствора и природы кислоты. В хлорной или азотной кислоте потенциал пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ на 0,3—0,4В выше, чем в серной или хлороводородной. Зависимость от концентрации кислоты связана с ярко выраженной гидролизуемостью иона Ce^{4+} , вследствие чего растворы Ce^{4+} готовят в присутствии кислоты и цериметрические титрования проводят в кислой среде. Зависимость потенциала пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ от природы кислоты вызывается, по-видимому, образованием соответствующих комплексов, связывающих Ce^{4+} и понижающих, таким образом, потенциал пары.

Для приготовления рабочих растворов церия(IV) используют препараты $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или

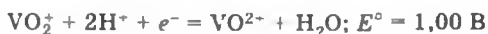
CeO_2 . Титрованный раствор нитрата церия можно приготовить по точной навеске. В остальных случаях точную концентрацию раствора церия(IV) устанавливают по оксиду мышьяка(III), оксалату натрия или соли Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и некоторым другим веществам. В отсутствие катализатора реакция с мышьяком(III) протекает очень медленно: следы осмиевой кислоты вызывают резкое увеличение скорости процесса.

Собственная желтая окраска иона Ce^{4+} позволяет проводить титрование некоторых веществ без применения специального индикатора, особенно в горячих растворах, так как интенсивность желтой окраски иона Ce^{4+} с ростом температуры возрастает. Однако применение специальных индикаторов увеличивает точность анализа, поэтому их используют в большинстве методик. Индикаторами цериметрии являются ферроин (комплекс железа(II) с фенантролином), дифениламиновые производные и др. Используют также необратимо окисляющиеся церием(IV) метиловый оранжевый, метиловый красный и др.

Прямым титрованием методом цериметрии можно определить железо(II), олово(II), сурьму(III), мышьяк(III), уран(IV) и другие восстановители, а титрованием по остатку — различные окислители: диоксид марганца, диоксид свинца и т. д. Вторым рабочим раствором в цериметрии служит арсенит натрия (мышьяковистая кислота) или соль Мора. Методами цериметрии определяют также некоторые органические соединения: щавелевую, винную, лимонную, яблочную и другие кислоты, а также спирты, кетоны и т. д.

11.9. Ванадатометрия

Под общим названием ванадатометрии объединены методы, основанные на титровании соединениями ванадия различной валентности. Наибольшее практическое значение имеют методы титрования солями ванадия(V). В результате реакции соединения ванадия(V) могут восстанавливаться в зависимости от условий до валентного состояния (II), (III) или (IV). Реагирующей частицей в кислых растворах ванадия(V) является ванадил VO_2^+ или поливанадаты, и основная реакция ванадатометрии может быть представлена схемой



С увеличением концентрации кислоты потенциал пары $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$ возрастает.

Титрантом ванадатометрии является раствор ванадата аммония NH_4VO_3 . Его можно приготовить по точной навеске препарата. Растворы ванадата аммония при хранении устойчивы. В качестве индикатора ванадатометрических определений чаще всего используют фенилантраниловую кислоту.

Ванадатометрически определяют железо(II), вольфрам(IV), уран(IV) и другие металлы. Восстановители определяют методом обратного титрования, добавляя избыток ванадата и оттитровывая его затем раствором соли Мора.

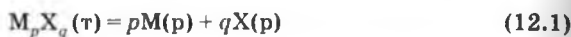
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как определяется фактор эквивалентности в реакциях окисления—восстановления?
2. От каких факторов зависит скачок титрования в методах окисления—восстановления?
3. Как изменится скачок при титровании Fe^{2+} раствором KMnO_4 , если в раствор ввести F^- или PO_4^{3-} -ионы?
4. Как связан интервал перехода редокс-индикатора с его стандартным окислительно-восстановительным потенциалом?
5. Какие реакции называют автокаталитическими?
6. Какие реакции называют индуцированными? Как объясняются реакции сопряженного окисления?
7. Какие компоненты входят в состав защитной смеси при титровании Fe^{2+} перманганатом в солянокислой среде?
8. На чем основан перманганатометрический метод титрования (прямой, обратный, по замещению)?
9. Что является достоинством и что недостатком методов перманганатометрии и дихроматометрии?
10. Почему нельзя приготовить титрованный раствор перманганата калия по точной массе навески этого вещества?
11. С какой целью прибавляют фосфорную кислоту в раствор при титровании Fe^{2+} дихроматом калия?
12. При каких условиях (температура, кислотность и т. д.) проводят иодометрическое титрование?
13. Какие причины вызывают возможное изменение титра тиосульфата при хранении?
14. На чем основано иодометрическое определение окислителей, восстановителей и кислот?
15. Какие индикаторы используют в броматометрии? На чем основано их действие?
16. Для титрования каких веществ используют бромат-бромидный раствор? Как стандартизируется этот раствор?

Осаждение и растворение малорастворимых соединений

12.1. Произведение растворимости

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



количественно может быть охарактеризовано константой равновесия:

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

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

$$K_{M_pX_q}^\circ = a_M^p a_X^q = \text{ПР}^\circ \quad (12.2)$$

Полученная таким образом константа равновесия называется *произведением растворимости* и обозначается как ПР° (по рекомендации ИЮПАК произведение растворимости обозначается как K_S°).

Существенно важно отметить, что произведение растворимости характеризует не просто насыщенный раствор, но находящуюся в равновесии систему насыщенный раствор — осадок, поскольку выражение ПР включает активность твердой фазы (равную 1). Величину ПР° иногда называют *термодинамическим произведением растворимости* или *произведением активностей*, отмечая тем самым, что в выражение константы равновесия входят активности, а не концентрации ионов.

Учитывая связь активности ионов с их концентрацией (3.7), уравнение (12.2) можно переписать:

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

Величину

$$[M]^p [X]^q = \text{ПР}$$

* Заряды ионов для простоты опущены.

называют *концентрационным произведением растворимости*. Зависимость этой величины от ионной силы передается уравнением типа (3.19):

$$\lg \text{ПР} = \lg \text{ПР}^\circ + \Delta v z_i^2 A \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right), \quad (12.3)$$

где

$$\Delta v z_i^2 = p z_M^2 + q z_X^2. \quad (12.4)$$

При нулевой ионной силе числовые значения ПР и ПР° совпадают.

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

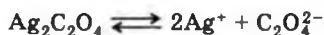
Произведение растворимости малорастворимого соединения M_pX_q связано с его растворимостью простым соотношением. В насыщенном растворе (12.1) растворимость соединения M_pX_q составляет S моль/л и концентрация ионов в этом растворе будет равна: $[\text{M}] = pS$ и $[\text{X}] = qS$. Подставляем эти значения в выражение произведения растворимости, принимая $\text{ПР}^\circ = \text{ПР}$:

$$\text{ПР} = [pS]^p [qS]^q = p^p q^q S^{p+q}. \quad (12.5)$$

Откуда

$$S = \sqrt[p+q]{\frac{\text{ПР}}{p^p q^q}}. \quad (12.6)$$

Соотношения (12.5) и (12.6) позволяют рассчитывать ПР по растворимости и, наоборот, рассчитывать растворимость, если известно ПР. Например, для $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



$$\text{ПР}^\circ = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 3,5 \cdot 10^{-11}.$$

По уравнению (12.6) можно найти растворимость

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

Влияние ионной силы на произведение растворимости и, следовательно, на растворимость малорастворимого соединения передается уравнением (12.3). Величина $\Delta v z_i^2$, вычисляемая по соотношению (12.4), для процесса растворения ионных соединений всегда положительна, и в соответствии с (12.3) с увеличением ионной силы растворимость малорастворимого соединения и его ПР возрастают.

Рассчитаем в качестве примера по уравнению (12.3) произведение растворимости $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и затем его растворимость при ионной силе 0,6:

$$\lg \text{ПР} = -10,46 + (2 \cdot 1^2 + 1 \cdot 2^2)0,509 \left(\frac{0,6^{1,2}}{1 + 0,6^{1/2}} - 0,2 \cdot 0,6 \right) = -9,49$$

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

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

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

12.1.1. Произведение растворимости и изменение стандартной энергии Гиббса при осаждении

Произведение растворимости является константой равновесия процесса растворения. Процесс образования осадка противоположен процессу растворения, поэтому константа процесса осаждения будет величиной, обратной произведению растворимости, т. е. будет равна $1/\text{ПР}^\circ$.

Изменение стандартной энергии Гиббса при образовании осадка связано с произведением растворимости малорастворимого соединения уравнением, аналогичным уравнению (4.7):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{1}{\text{ПР}^\circ} = RT \ln \text{ПР}^\circ.$$

Величину ΔG° можно рассчитать по уравнению (4.10) и табличным данным термодинамического справочника, и затем найти произведение растворимости:

$$\ln \text{ПР}^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{2,303RT}.$$

Рассчитаем по этой формуле произведение растворимости AgI . Изменение стандартной энергии Гиббса при осаждении AgI



будет равно:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ &= \Delta_f G^\circ (\text{AgI}, \text{к}) - \Delta_f G^\circ (\text{Ag}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}) - \\ &\quad - \Delta_f G^\circ (\text{I}^-, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}). \end{aligned}$$

Подставляем справочные данные:

$$\Delta_f G^\circ = -66,36 - 77,128 - (-51,67) = -91,82 \text{ кДж/моль.}$$

Откуда величина $\lg \text{ПР}$

$$\lg \text{ПР} = \frac{\Delta G^\circ}{2,303RT} = \frac{-91820}{5707,94} = -16,1.$$

12.1.2. Условие выпадения осадка

Свойство насыщенного раствора сохранять постоянным произведение активностей (концентраций) ионов в соответствующих степенях называют правилом произведения растворимости.

По правилу произведения растворимости невозможно существование таких растворов, в которых произведение активностей (концентраций) ионов в соответствующих степенях превышало бы табличное значение ПР при данной температуре. Если произведение активностей (концентраций) ионов в соответствующих степенях превышает ПР, то должно произойти образование осадка и концентрация ионов в растворе должна уменьшиться до таких значений, которые удовлетворяли бы правилу ПР. Таким образом, условием выпадения осадка является превышение ионного произведения в данном растворе табличного значения ПР*.

Пользуясь правилом произведения растворимости, можно теоретически обосновать условия осаждения осадков, их растворения и условия протекания других реакций в растворе.

Можно предвидеть, произойдет ли выпадение осадка при смешении растворов заданной концентрации, например при смешении одинаковых объемов 0,02 М растворов BaCl_2 и Na_2SO_4 . После смешения концентрация каждого иона за счет разбавления уменьшится в 2 раза и будет составлять $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,01$ моль/л. Их произведение равно $1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 1,0 \times 10^{-2} = 1,0 \cdot 10^{-4}$. Это число намного превышает табличное значение $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$, поэтому при смешении 0,02 М растворов BaCl_2 и Na_2SO_4 образуется осадок BaSO_4 .

В соответствии с правилом ПР, если концентрация (активность) одного из ионов, входящих в выражение ПР, увеличивается, то концентрация (активность) другого уменьшается и, наоборот, если концентрация (активность) одного будет уменьшаться, то другого — увеличиваться.

Это действие одноименного иона лежит в основе многих методов количественного осаждения и разделения и широко используется в аналитической химии.

* Пересыщенные растворы не рассматриваются.

Рассчитаем, как изменится растворимость $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ под действием одноименного иона, когда концентрация оксалата натрия в растворе составит 0,2 моль/л. Ионная сила 0,2 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равна 0,6. Величина $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ при этой силе составляет $3,2 \cdot 10^{-10}$. Вводим обозначения равновесных концентраций и подставляем их в выражение произведения растворимости:

$$[\text{Ag}^+] = x; [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,2 + 1/2x;$$

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x^2(0,2 + 1/2x).$$

Однако прежде чем проводить расчеты, заметим, что $x \ll 0,2$ и, следовательно, $0,2 + 1/2x \approx 0,2$. Из ПР находим

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{3,2 \cdot 10^{-10}}{0,2}} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Растворимость $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в присутствии 0,2 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ уменьшилась в 10 раз по сравнению с растворимостью в отсутствие одноименного иона при той же ионной силе.

Можно отметить, что одноименный ион оказывает значительно более существенное влияние на растворимость, чем ионная сила.

Правило произведения растворимости позволяет также рассчитать концентрацию иона-осадителя, при которой концентрация осаждаемого иона составит заданное числовое значение.

Найдем, при какой концентрации иона Ba^{2+} в растворе концентрация SO_4^{2-} -ионов снизится до $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. В соответствии с правилом ПР

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{ПР}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-6}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

т. е., если $[\text{Ba}^{2+}] \geq 1,1 \cdot 10^{-4}$, то $[\text{SO}_4^{2-}] < 1 \cdot 10^{-6}$. Этот пример еще раз иллюстрирует влияние одноименного иона на растворимость малорастворимого соединения.

12.1.3. Произведение растворимости при неполной диссоциации малорастворимого соединения

Если малорастворимое соединение диссоциировано не полностью, в растворе наряду с ионами существуют продукты его неполной диссоциации и, нередко, молекулы малорастворимого соединения. Это характерно для соединений, образованных неорганическими ионами с органическими реагентами (8-оксихинолином, диметилглиоксимом и т. д.), а также для многих сульфидов, неко-

торых галогенидов и других соединений. Растворение не полностью диссоциированного соединения МА происходит по схеме



причем ионы M^+ и A^- также находятся в равновесии с твердой фазой. В соответствии с этой схемой растворимость S_{MA} будет равна

$$S_{MA} = [MA] + [M^+] = [MA] + [A^-]$$

или

$$S_{MA} = [MA] + \frac{PP_{MA}}{[A^-]} = [MA] + \frac{PP}{[M^+]}. \quad (12.7)$$

Если β_{MA} — константа устойчивости МА, то

$$[MA] = \beta_{MA}[M^+][A^-] = \beta_{MA}PP_{MA}. \quad (12.8)$$

Подставляя это соотношение в (12.7), получаем

$$S_{MA} = \beta_{MA}PP_{MA} + \frac{PP_{MA}}{[A^-]} = \beta_{MA}PP_{MA} + \frac{PP_{MA}}{[M^+]}. \quad (12.9)$$

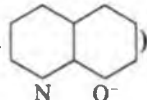
Уравнение (12.9) показывает, что растворимость не полностью диссоциированного соединения МА не может быть меньше, чем произведение $\beta_{MA}PP_{MA}$. К этой величине, как к нижнему пределу, стремится растворимость соединения МА при увеличении концентрации одноименного иона в растворе. Например, у $AgCl$ нижний предел растворимости составляет:

$$S_{AgCl} = \beta_{AgCl}PP_{AgCl} = 1,1 \cdot 10^3 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Концентрация недиссоциированных молекул в насыщенном растворе малорастворимого соединения, образованного сильной кислотой, обычно очень невелика и не превышает 2—3% от общей растворимости соединения. Однако у соединений с органическими осадителями и некоторыми другими веществами растворимость часто почти целиком определяется концентрацией недиссоциированных молекул при самых небольших избытках осадителя.

Известно, например, что малорастворимое соединение Fe^{3+} с

8-оксихинолином (FeL_3 , где L — анион 8-оксихинолина



имеет $PP = 3,1 \cdot 10^{-44}$, а константа устойчивости FeL_3 составляет $8,0 \cdot 10^{36}$. Отсюда по уравнению (12.8) $[FeL_3] = 3,1 \cdot 10^{-44} \cdot 8,0 \times 10^{-6} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Следовательно, в любых насыщенных растворах $S_{FeL_3} > 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л, хотя $PP_{FeL_3} = 3,1 \cdot 10^{-44}$.

12.2. Условное произведение растворимости

Практическое применение правила произведения растворимости часто осложняется различными реакциями, в которые вступают ионы малорастворимого соединения. Анионы слабых кислот (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} и т. д.) и многие катионы (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} и т. д.) могут вступать в реакции кислотно-основного взаимодействия, катионы могут образовывать координационные соединения с присутствующими анионами или другими лигандами в растворе, малорастворимое соединение в растворе может быть не полностью диссоциировано и т. д. В результате этих процессов нарушаются простые соотношения типа (12.5) между концентрациями ионов и растворимостью соли.

Для расчета равновесий в таких системах можно воспользоваться *условным произведением растворимости* $\text{ПР}'$.

Условным произведением растворимости называется произведение суммарной концентрации всех форм существования в растворе катиона малорастворимого соединения на суммарную концентрацию всех форм существования аниона этого соединения. Концентрации ионов при этом должны быть в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам ионов.

Условное $\text{ПР}'$ связано с истинным соотношением

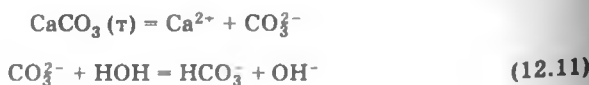
$$\text{ПР}' = \text{ПР} \alpha_{\text{M}} \alpha_{\text{X}}, \quad (12.10)$$

где α — коэффициенты (или коэффициенты побочных реакций), которые могут быть рассчитаны таким же способом, какой был применен в расчете α -коэффициентов реакций комплексообразования.

Однако при протекании реакции в гомогенной системе суммарная концентрация реагентов всегда остается постоянной и эффект побочных реакций полностью учитывается α -коэффициентами. В случае реакций растворения протекание побочных реакций может вызвать увеличение растворимости осадка, т. е. увеличение суммарной концентрации растворенного вещества, что усложняет расчеты.

Одной из причин, затрудняющих непосредственное применение соотношений типа (12.5) для различных расчетов, является протекание процессов протолитического взаимодействия ионов малорастворимого соединения с водой.

При расчете произведения растворимости, например CaCO_3 , необходимо учитывать по меньшей мере два процесса:



Протолитическое взаимодействие иона Ca^{2+} с водой происходит в очень небольшой степени, и им можно пренебречь, так же как протолитическим взаимодействием HCO_3^- с водой. Растворимость S_{CaCO_3} будет равна:

$$S_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-].$$

Однако $\text{PR}_{\text{CaCO}_3} \neq [\text{Ca}^{2+}]^2$, так как $[\text{Ca}^{2+}] \neq [\text{CO}_3^{2-}]$.

Ранее было показано, что константа равновесия реакции (12.11) равна $2,1 \cdot 10^{-4}$. Ввиду малого числового значения растворимости CaCO_3 в воде ($1,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л) равновесные концентрации ионов в процессе (12.11) находим путем решения квадратного уравнения по формуле (6.25):

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] &= -1,05 \cdot 10^{-4} + \\ &+ \sqrt{(-1,05 \cdot 10^{-4})^2 + 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 1,15 \cdot 10^{-4}} = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Отсюда

$$[\text{CO}_3^{2-}] = S - [\text{HCO}_3^-] = 1,15 \cdot 10^{-4} - 8,2 \cdot 10^{-5} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Произведение растворимости CaCO_3 будет равно

$$\text{PR}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1,15 \cdot 10^{-4} \cdot 3,3 \cdot 10^{-5} = 3,80 \cdot 10^{-9}.$$

По этим данным можно рассчитать также условное произведение растворимости CaCO_3 (PR'), связанное с истинным PR соотношением (12.10). Величину α -коэффициента карбонат-иона рассчитываем по уравнению типа (8.22):

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2}, \quad (12.12)$$

где K_1 и K_2 — ступенчатые константы диссоциации H_2CO_3 .

Находим

$$[\text{H}^+] = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{8,20 \cdot 10^{-5}} = 1,22 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

и подставляем в уравнение (12.12):

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + \frac{1,22 \cdot 10^{-10}}{4,80 \cdot 10^{-11}} + \frac{(1,22 \cdot 10^{-10})^2}{4,80 \cdot 10^{-11} \cdot 4,5 \cdot 10^{-7}} = 3,54.$$

Условное произведение растворимости CaCO_3 равно

$$\text{PR}' = \text{PR}_{\text{CaCO}_3} \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 3,80 \cdot 10^{-9} \cdot 3,54 = 1,35 \cdot 10^{-8}.$$

С растворимостью оно связано простым соотношением

$$S_{\text{CaCO}_3} = \sqrt{\text{PR}'_{\text{CaCO}_3}}. \quad (12.13)$$

По уравнению (12.13) легко рассчитать растворимость CaCO_3 в воде:

$$S_{\text{CaCO}_3} = \sqrt{1,35 \cdot 10^{-8}} = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

что, естественно, совпадает с приведенным ранее значением.

Одним из достоинств ПР' является предельно простая форма связи этой величины с растворимостью соединения при разных значениях рН. Трудоемкие вычисления α -коэффициентов можно выполнить заранее для широкого интервала рН и их табулировать для последующего использования в различных расчетах.

12.3. Растворение малорастворимых соединений

Условие растворения малорастворимого соединения нетрудно установить на основании правила произведения растворимости.

Растворение соединения, т. е. переход вещества из твердого состояния в раствор, будет происходить до тех пор, пока произведение концентраций ионов в соответствующих степенях не станет равным произведению растворимости.

В момент достижения ПР увеличение концентрации ионов в растворе прекратится, хотя динамический характер равновесия между ионами в растворе и осадком сохранится. Если в такой раствор, находящийся в динамическом равновесии с осадком, ввести реагент, способный взаимодействовать с катионом, или анионом, или с тем и другим, то в результате взаимодействия равновесная концентрация ионов малорастворимого соединения уменьшится. Чтобы обеспечить концентрацию ионов в растворе, удовлетворяющую произведению растворимости, в раствор из осадка должно перейти некоторое количество вещества. Процесс растворения пойдет или до полного растворения осадка, или до установления таких концентраций, которые будут удовлетворять произведению растворимости. Для растворения малорастворимых соединений используют сильные кислоты, комплексобразующие вещества, окислители и т. д.

12.3.1. Растворение под действием сильных кислот

Взаимодействие сильной кислоты с анионом слабой (X^-) происходит по схеме



в результате чего концентрация аниона X^- в растворе уменьшается. Если X^- — анион малорастворимой соли, то в результате сдви-

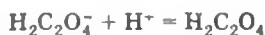
га равновесия вправо начнется растворение осадка. Например, равновесие в насыщенном растворе оксалата кальция



при введении сильной кислоты будет смещаться вправо за счет образования HC_2O_4^- -ионов:



а при дальнейшем увеличении кислотности в растворе появятся молекулы щавелевой кислоты:



В результате этих процессов равновесная концентрация $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов уменьшится и в соответствии с правилом ПР из осадка в раствор должны поступить новые количества вещества оксалата кальция. Таким образом, растворение оксалата кальция под действием сильной кислоты можно представить уравнениями:



Растворимость соли будет равна:

$$S = [\text{Ca}^{2+}] \quad (12.14)$$

или

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

Концентрацию щавелевой кислоты и продуктов ее ступенчатой диссоциации выразим с помощью констант диссоциации кислоты и произведения растворимости оксалата кальция:

$$S = \frac{\text{ПР}}{[\text{Ca}^{2+}]} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} \right). \quad (12.15)$$

Подставляем в уравнение (12.15) соотношение (12.14) и после небольших упрощений получаем

$$S = \sqrt{\text{ПР} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} \right)}. \quad (12.16)$$

Растворимость, например, в 0,1 М НСl будет равна

$$S = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9} \left(1 + \frac{0,1}{5,4 \cdot 10^{-5}} + \frac{(0,1)^2}{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}} \right)} =$$

$$= 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Сравнение уравнений (8.22), (12.10) и (12.15) показывает, что выражение под знаком радикала в (12.16) является условным произведением растворимости CaC_2O_4 , так как α -коэффициент $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -иона имеет вид

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2}. \quad (12.17)$$

При $[\text{H}^+] = 0,1$ из уравнения (12.17) получаем

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1 + \frac{0,1}{5,4 \cdot 10^{-5}} + \frac{(0,1)^2}{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}} = 5,16 \cdot 10^3.$$

По уравнению (12.10) находим условное произведение растворимости

$$\text{ПР}' = \text{ПР} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 2,3 \cdot 10^{-9} \cdot 5,16 \cdot 10^3 = 1,19 \cdot 10^{-5}.$$

И далее растворимость соли

$$S = \sqrt{\text{ПР}'} = \sqrt{1,19 \cdot 10^{-5}} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Используя условное произведение растворимости, удобно проанализировать влияние кислотности раствора на растворимость осадка.

Рассмотрим влияние рН на растворимость $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{рПР} = 28,70$). Условное произведение растворимости $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ имеет вид

$$\text{ПР}' = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 \alpha^2(\text{PO}_4^{3-}) = \text{ПР} \alpha^2(\text{PO}_4^{3-});$$

$$\alpha(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_3 K_2} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_3 K_2 K_1},$$

где K_1 , K_2 , K_3 — ступенчатые константы диссоциации H_3PO_4 ($\text{р}K_1 = 2,15$; $\text{р}K_2 = 7,21$; $\text{р}K_3 = 12,00$).

Величина $\alpha(\text{PO}_4^{3-})$ при разных значениях рН рассчитывается по уравнению (8.22).

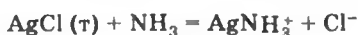
Растворимость фосфата кальция находим по формуле (12.6) с использованием $\text{рПР}'$:

рН ...	4,0	8,0	10,0	12,0	14,0
$\alpha(\text{PO}_4^{3-})$...	$1,65 \cdot 10^{11}$	$1,16 \cdot 10^4$	101	2,00	1,01
$\text{рПР}'$...	6,26	20,57	24,69	28,10	28,69
$S(\text{Ca}_3\text{PO}_4)_2$					
моль/л ...	$2,19 \cdot 10^{-2}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$4,52 \cdot 10^{-6}$	$9,40 \cdot 10^{-7}$	$7,17 \cdot 10^{-7}$

Проведенные расчеты показали, что кислотность раствора оказывает весьма сильное влияние на растворимость $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Для растворения фосфата кальция необходимо создать $[\text{H}^+] > 10^{-4}$ моль/л. При $\text{pH} > 11$ достигается практически полное осаждение $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

12.3.2. Растворение осадков вследствие комплексообразования

Процессы комплексообразования вызывают уменьшение равновесной концентрации ионов в насыщенном растворе малорастворимого соединения. Это смещает равновесие в системе раствор—осадок и вызывает, таким образом, растворение осадка. Например, при введении NH_3 в насыщенный раствор AgCl происходит образование аммиачных комплексов серебра AgNH_3^+ и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Таким образом, в насыщенном растворе AgCl в присутствии NH_3 будут существовать равновесия*:



Растворимость AgCl в растворе NH_3 можно представить суммой:

$$S = [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+], \quad (12.18)$$

а также

$$S = [\text{Cl}^-]. \quad (12.19)$$

Слагаемые правой части уравнения (12.18) можно выразить через произведение растворимости, константы устойчивости и равновесную концентрацию аммиака:

$$S = \frac{\text{PP}}{[\text{Cl}^-]} (1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2).$$

Подставляем сюда уравнение (12.19) и после небольших упрощений получаем

$$S = \sqrt{\text{PP}(1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2)}. \quad (12.20)$$

В 0,1 М NH_3 растворимость AgCl будет равна:

$$S \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10} [1 + 2,1 \cdot 10^3 \cdot 0,1 + 1,7 \cdot 10^7 (0,1)^2]} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

* AgCl в растворе считается диссоциированным нацело.

Сравнение уравнений (8.20), (12.10) и (12.20) показывает, что выражение под знаком радикала в (12.20) является условным произведением растворимости AgCl , так как α -коэффициент иона Ag^+ рассчитывался по формуле

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2.$$

При $[\text{NH}_3] = 0,1$ моль/л α -коэффициент равен:

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = 1 + 2,1 \cdot 10^3 \cdot 0,1 + 1,7 \cdot 10^7 \cdot (0,1)^2 = 1,7 \cdot 10^5.$$

Условное произведение растворимости AgCl рассчитываем по уравнению (12.10):

$$\text{PR}' = \text{PR} \alpha_{\text{Ag}^+} = 1,78 \cdot 10^{-10} \cdot 1,7 \cdot 10^5 = 3,0 \cdot 10^{-5}.$$

Отсюда растворимость AgCl в $0,1 \text{ M NH}_3$:

$$S = \sqrt{\text{PR}'} = \sqrt{3,0 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

12.3.3. Растворение в результате окислительно-восстановительных реакций

Применение окислительно-восстановительных реакций нередко является единственным путем растворения малорастворимого соединения. Типичным примером является растворение многих сульфидов. Например, сульфид меди CuS даже в концентрированной хлороводородной кислоте практически нерастворим (растворимость составляет величину порядка 10^{-7} моль/л). Однако уже в разбавленной азотной кислоте сульфид меди легко растворяется:



Другим примером является MnO_2 . В азотной кислоте это соединение нерастворимо, а в хлороводородной растворяется легко:



что связано с восстановительными свойствами HCl .

В практических условиях анализа обычно применяют комбинированные способы растворения. Часто эти способы взаимосвязаны. Например, HNO_3 действует как сильная кислота и как сильный окислитель. В неорганическом анализе часто используется смесь концентрированных хлороводородной и азотной кислот — так называемая царская водка. Смесь этих кислот действу-

ет как сильная кислота и как сильный окислитель и обладает, кроме того, комплексообразующими свойствами (HCl образует устойчивые комплексные соединения с ионом ртути(II) и некоторыми другими катионами).

12.3.4. Влияние растворителя на растворимость

Растворимость вещества при постоянных температуре и давлении определяется не только свойствами самого вещества, но также свойствами и природой растворителя. Некоторые вещества хорошо растворимы в воде, но нерастворимы в ряде органических растворителей, другие, наоборот, хорошо растворимы во многих органических растворителях, но нерастворимы в воде, а третьи хорошо растворимы и в воде, и в некоторых органических растворителях. Неводные растворители очень существенно различаются по своим свойствам и растворяющей способности, поэтому вещества, хорошо растворимые, например в спиртах или кетонах, оказываются нерастворимыми в бензоле или толуоле, и наоборот. Предсказательная сила существующих теоретических представлений о влиянии природы растворителя на растворимость невелика, а известные эмпирические правила носят качественный характер и имеют массу исключений. Тем не менее накопленный экспериментальный материал по растворимости веществ в различных растворителях и теоретические представления позволяют во многих случаях обоснованно подойти к выбору растворителя для проведения аналитических реакций.

Не потерял своего значения, в частности, тезис о том, что «подобное растворяется в подобном», т. е. положение о том, что растворяемое вещество и растворитель должны быть веществами близкой химической природы. Как правило, полярные вещества растворяются в полярных растворителях, а неполярные — в неполярных. Многие соли неорганических кислот и другие полярные вещества хорошо растворимы в таких растворителях, как вода, низшие спирты и т. д., и малорастворимы в неполярных — бензоле, тетрахлориде углерода и др. Соединения с органическими анионами растворяются в неполярных растворителях, как правило, лучше, чем в воде. Углеводороды и другие неполярные вещества хорошо растворяются в неполярных растворителях, но не растворяются в полярных. Резкой границы, разумеется, не существует, так как не все вещества являются типично полярными или типично неполярными соединениями.

Электростатическая теория растворов связывает растворимость вещества с диэлектрической проницаемостью растворителя.

В зависимости от свойств растворенного вещества с ростом диэлектрической проницаемости растворителя растворимость может возрастать, уменьшаться или проходить через максимум. Растворимость неполярных веществ, как правило, увеличивается с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя.

Логарифм растворимости некоторых солей связан линейной зависимостью с обратной величиной диэлектрической проницаемости растворителя ($1/\epsilon$), однако эта закономерность имеет довольно много исключений.

Введение неводного растворителя в водный раствор обычно вызывает понижение растворимости неорганических соединений. Однако растворимость некоторых тиоцианатов, иодидов и других солей (Hg_2Cl_2 , CdI_2 и др.) при этом увеличивается.

Добавление неводного компонента часто используют в практике для уменьшения растворимости и количественного выделения соединений из раствора. Так выделяют, например, CaSO_4 , KClO_4 и другие соединения при введении спирта в исследуемый раствор.

Теоретическое и экспериментальное исследование растворимости соединений остается одной из важных и актуальных задач аналитической химии.

12.4. Влияние температуры на растворимость

Зависимость ПР от температуры передается уравнением изобары химической реакции (4.11) так же, как температурная зависимость любой другой константы равновесия:

$$\frac{d \ln \text{ПР}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

где ΔH — изменение энтальпии (тепловой эффект растворения).

Процесс растворения большинства малорастворимых соединений в воде эндотермичен ($\Delta H > 0$), поэтому с повышением температуры растворимость осадков, как правило, увеличивается. Известны также соединения, растворимость которых с ростом температуры уменьшается, как, например, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, однако число таких соединений невелико. Температурный коэффициент растворимости у разных соединений весьма различен. Растворимость некоторых веществ в области температур от комнатной до 100°C изменяется в десятки раз, как это наблюдается, например, у PbI_2 . У большинства малорастворимых осадков растворимость от температуры зависит сравнительно мало.

Изменение температуры влияет не только на растворимость, но, нередко, и на состав осадков, особенно, если осадок является кристаллогидратом. Повышение температуры образования осадка обычно приводит к уменьшению числа молекул воды в кристаллогидрате. Так, например, при температурах до 60 °С сульфат кальция существует в виде дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а выше этой температуры он превращается в $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Такого рода процессы вызывают резкие изломы на кривой зависимости растворимости от температуры.

12.5. Равновесия при осаждении двух малорастворимых соединений

При проведении осаждения почти всегда приходится учитывать вероятность выпадения в осадок нескольких соединений, поскольку в анализируемом растворе возможно присутствие нескольких ионов, образующих малорастворимое соединение с осадителем.

Иногда бывает необходимо знать, какое из двух или нескольких соединений первым выпадет в осадок и на сколько процентов будет оно осаждено, прежде чем начнется осаждение второго. Эти вопросы решаются на основе правила произведения растворимости.

Так как вещество выпадает в осадок, когда произведение концентраций составляющих его ионов в растворе превышает произведение растворимости, то, очевидно, первым будет выпадать то соединение, произведение растворимости которого будет достигнуто при минимальной концентрации осадителя.

Найдем, какой из карбонатов будет выпадать первым, если в раствор, содержащий нитраты серебра, кальция и бария концентрации 0,1 моль/л, добавлять карбонат натрия.

По произведению растворимости можно рассчитать, при какой концентрации начнется выпадение каждого из карбонатов.

Выпадение Ag_2CO_3 начнется при

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{(0,1)^2} = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л};$$

выпадение CaCO_3 начнется при

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{3,8 \cdot 10^{-9}}{0,1} = 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л};$$

выпадение BaCO_3 начнется при

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{ПР}_{\text{BaCO}_3}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{4,0 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 4,0 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Расчет показал, что первым в осадок выпадать будет карбонат серебра, так как для достижения его произведения растворимости требуется минимальная концентрация CO_3^{2-} , последним начнет выпадать CaCO_3 . Карбонат бария будет выпадать в осадок, когда концентрация CO_3^{2-} -ионов достигнет $4,0 \cdot 10^{-9}$ моль/л, при этой концентрации $[\text{CO}_3^{2-}]$ содержание ионов Ag^+ в растворе составит:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{4 \cdot 10^{-9}}} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, полнота осаждения карбоната серебра в этот момент составит 98,3%.

В зависимости от природы реагирующих частиц, а также концентрации и температуры взаимодействующих растворов скорость реакций осаждения изменяется в очень широких пределах. Многие осадки выпадают практически мгновенно, образование других происходит в течение длительного времени: нескольких часов и десятков часов. Недостаточно большая скорость многих реакций осаждения является существенным недостатком методов анализа, использующих эти реакции, так как увеличиваются затраты времени на анализ.

12.6. Соосаждение

Образование осадка в растворе осложняется протеканием различных сопутствующих процессов, называемых *соосаждением*, т. е. совместным осаждением.

Под соосаждением обычно понимают выпадение в осадок соединений, произведение растворимости которых еще не достигнуто и поэтому в отсутствие других осадков они не осаждаются.

При соосаждении большое значение имеет взаимодействие ионов в растворе с поверхностью уже образовавшегося осадка и ряд других процессов, не учитываемых правилом ПР. Основными причинами соосаждения бывают адсорбция, окклюзия, изоморфизм и некоторые другие.

12.6.1. Адсорбция

Адсорбцией называется поглощение вещества поверхностью твердого тела (адсорбента).

Этот процесс обратим, т. е. адсорбированные частицы находятся в равновесии с частицами в растворе. Зависимость количества

поглощенного вещества от концентрации раствора при постоянной температуре называют *изотермой адсорбции*. Типичная изотерма адсорбции приведена на рис. 12.1. Математически эта зависимость может быть выражена *уравнением Лэнгмюра*:

$$n = n_{\infty} \frac{bc}{1 + bc}, \quad (12.21)$$

где n — количество адсорбированного вещества при равновесии; n_{∞} — максимально

возможное количество вещества, которое может быть адсорбировано; b — постоянная; c — концентрация вещества в растворе.

По Лэнгмюру, на поверхности твердого тела имеются места с минимальной энергией, на которых могут адсорбироваться молекулы или ионы из раствора, образуя мономолекулярный слой. Число таких мест (n_{∞}) определяет максимально возможное количество вещества, которое может быть адсорбировано. В области небольших концентраций, как видно, изотерма линейна. Действительно, при $bc \ll 1$ знаменатель (12.21) становится равным единице и уравнение переходит в

$$n = n_{\infty}bc = \Gamma c, \quad (12.22)$$

где Γ — коэффициент. Это — *уравнение линейной адсорбции*.

Однако известны случаи, когда зависимость количества адсорбированного вещества от концентрации раствора существенно отличается от изображенной на рис. 12.1. Это может быть вызвано образованием на поверхности адсорбента не моно-, а полимолекулярного слоя, что не предусматривается теорией Лэнгмюра, а также тем, что поверхность реальных твердых тел неоднородна, и некоторыми другими причинами.

При адсорбции двух или нескольких веществ количество адсорбированного вещества будет определяться не только его концентрацией в растворе, но и *сродством к адсорбенту*. Сродство имеет существенное значение при адсорбции и одного вещества. При адсорбции нескольких веществ проявление сродства особенно заметно, так как возможно вытеснение одних адсорбированных веществ другими, обладающими большим сродством, хотя имеющими, может быть, и меньшую концентрацию.

Адсорбция ионов на поверхности осадка характеризуется уравнением типа (12.21), но имеет некоторые особенности по сравнению с адсорбцией молекул. Особенности связаны с избирательной адсорбцией ионов ионным кристаллом и с зарядом



Рис. 12.1.

Изотерма адсорбции

ионов. В соответствии с *правилом Панета—Фаянса—Гана* осадок адсорбирует из раствора те ионы, которые образуют наименее растворимое или наименее диссоциированное соединение с одним из ионов осадка. В первую очередь на поверхности осадка адсорбируются ионы, входящие в состав осадка и имеющиеся в растворе в избытке. Например, при осаждении сульфата хлоридом бария в начальный момент и до полного осаждения сульфата бария на осадке будут адсорбироваться SO_4^{2-} -ионы, так как в это время они находятся в избытке, а после полного осаждения BaSO_4 , когда в раствор введен избыток хлорида бария, адсорбироваться будут ионы Ba^{2+} . Эти ионы образуют первичный слой, связанный с осадком довольно прочно. К ионам первичного слоя притягиваются ионы противоположного заряда (противоионы), которые удерживаются менее прочно и образуют так называемый *вторичный* или *диффузный слой*. В качестве противоионов вторичного слоя выступают ионы, образующие наименее растворимое или наименее диссоциированное соединение с ионами первичного слоя. При прочих равных условиях адсорбция иона увеличивается с увеличением его заряда. Число адсорбированных ионов возрастает также с увеличением поверхности осадка, т. е. мелкокристаллические и аморфные осадки адсорбируют больше ионов, чем крупнокристаллические. С увеличением температуры адсорбция уменьшается.

12.6.2. Окклюзия

Окклюзией называется вид соосаждения, при котором происходит захват примесей из раствора внутрь кристалла.

Одной из основных причин окклюзии является неравновесная адсорбция, когда скорость роста частиц осадка превышает скорость установления адсорбционного равновесия. Например, при осаждении сульфата хлоридом бария в начале процесса при еще неполном осаждении SO_4^{2-} -ионов они будут адсорбироваться осадком BaSO_4 в первичный слой, а во вторичный будут притягиваться противоионы, например ионы Na^+ . При медленном добавлении осадителя BaCl_2 адсорбированные на осадке ионы Na^+ вследствие сдвига адсорбционного равновесия будут замещаться на ионы Ba^{2+} и кристаллы BaSO_4 будут расти. Если же раствор BaCl_2 прибавляют быстро, сдвиг адсорбционного равновесия происходит лишь в небольшой степени и адсорбированные ионы Na^+

оказываются частично захваченными внутрь кристалла BaSO_4 . По такой же схеме происходит окклюзия при образовании многих других осадков.

Кроме неравновесной адсорбции, причиной окклюзии может также быть механический захват примесей или растворителя внутрь кристалла при образовании осадка.

12.6.3. Изоморфизм

Изоморфизм — свойство ионов замещать друг друга в кристалле с образованием фаз переменного состава: смешанных кристаллов или твердых растворов.

В состав изоморфных соединений входят близкие по размерам ионы и растворитель при одинаковом типе кристаллической решетки. Изоморфными кристаллами являются, например, BaSO_4 и RaSO_4 .

Изоморфное соосаждение подчиняется правилу Хлопина:

$$D = \frac{x}{y} : \frac{1-x}{1-y}, \quad (12.23)$$

где D — коэффициент кристаллизации, не зависящий от концентрации; x — доля микрокомпонента, перешедшая в осадок; y — доля макрокомпонента, также перешедшая в осадок.

Из уравнения (12.23) получаем

$$\frac{Dy}{1-y} = \frac{x}{1-x}. \quad (12.24)$$

Доля макрокомпонента, переходящая в осадок, обычно постоянна, поэтому левая часть уравнения (12.24) постоянна и, следовательно, отношение концентрации микрокомпонента в твердой фазе (x) к его концентрации в растворе ($1-x$) также постоянно. Правило Хлопина позволяет предвидеть условия выделения микрокомпонента из раствора.

У процессов соосаждения есть свои отрицательные и положительные стороны. В результате соосаждения происходит загрязнение осадка, что отрицательно влияет на точность гравиметрического анализа и, следовательно, этот нежелательный процесс должен быть сведен до минимума. В то же время на процессах соосаждения основано выделение микропримесей из раствора и их концентрирование, что стимулирует поиски наиболее благоприятных условий проведения этого процесса.

12.7. Коллоидные растворы

Образование *коллоидных растворов* может происходить при осаждении и растворении осадков и в ходе некоторых других химико-аналитических процессов. В коллоидных системах растворенное вещество находится в виде частиц размером 10^{-7} — 10^{-15} см, что намного превышает размеры обычных ионов и молекул в истинном растворе, но значительно меньше, чем размеры частиц, выпадающих в осадок. В связи с такими размерами частиц вещество в коллоидном состоянии имеет развитую поверхность, способную адсорбировать большое число ионов, и адсорбированные ионы в значительной степени определяют свойства коллоидных растворов и их особенности. С химико-аналитической точки зрения важно отметить, что частицы коллоидного раствора проходят через обычные фильтры, применяемые в аналитической химии, и не выпадают в осадок даже при длительном хранении. В проходящем свете коллоидные растворы прозрачны и лишь при боковом освещении можно заметить, что они мутные. Это явление называют *эффектом Тиндаля*. Обнаружение эффекта Тиндаля является обычным экспериментальным доказательством существования коллоидного раствора.

Основной причиной устойчивости коллоидных систем является наличие электрического заряда на поверхности коллоидных частиц, который появляется в результате адсорбции ионов. Адсорбция ионов при образовании коллоидной частицы происходит по тем же закономерностям, которые наблюдаются при адсорбции ионов на осадках, т. е. преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав частицы и находящиеся в растворе в избытке. Например, при образовании коллоидной частицы AgCl в первую очередь будет адсорбироваться ион Ag^+ , если добавлять небольшое количество NaCl к раствору AgNO_3 , и адсорбироваться Cl^- , если небольшое количество AgNO_3 добавлять к раствору NaCl . Заряд адсорбированных ионов нейтрализуется противоионами, которые находятся также в адсорбционном слое, а частично во втором так называемом диффузном слое, связанном с частицей менее прочно, чем ионы адсорбционного слоя. Таким образом, коллоидная частица состоит из *ядра*, образованного малорастворимым соединением, которое окружено *двойным электрическим слоем ионов*. Электронейтральная в целом частица называется *мицеллой*. В химической формуле мицеллы состав ядра обычно заключают в квадратные скобки, а состав ядра вместе с адсорбционным слоем — в фигурные. Например, мицелла

хлорида серебра в растворе AgNO_3 состоит из ядра AgCl , на котором адсорбированы главным образом ионы Ag^+ и частично NO_3^- , окруженные диффузным слоем NO_3^- -ионов и гидратной (в водных растворах) оболочкой. Состав такой мицеллы может быть выражен химической формулой



Коллоидные частицы в растворе несут одинаковый по знаку заряд, поэтому при столкновении они взаимно отталкиваются, предотвращая укрупнение и сохраняя устойчивость системы во времени. В целом коллоидный раствор остается, конечно, электронейтральным, так как каждая мицелла является электронейтральной частицей.

Коллоидные растворы подразделяют на *гидрофобные* (в неводных растворах лиофобные) и *гидрофильные* (в неводных растворах лиофильные). Гидрофобные частицы имеют малое сродство к воде, вязкость их невелика. К их числу относятся коллоиды иодида серебра, сульфида мышьяка(III) и многие другие. Гидрофильные коллоиды в значительной степени гидратированы, а после высушивания их твердые остатки гигроскопичны. Такими свойствами обладают, например, кремниевая кислота и некоторые другие сильно гидратированные оксиды. Устойчивость гидрофильных коллоидов выше, чем гидрофобных. Важным свойством гидрофильных коллоидов является их *защитное действие* на гидрофобные частицы. Введение лиофильных веществ, таких, например, как желатина, повышает устойчивость гидрофобных коллоидов, имеющих такой же заряд.

При введении в коллоидный раствор электролитов происходит сжатие диффузного слоя и даже его разрушение, в результате чего силы отталкивания между частицами уменьшаются, частицы слипаются и выпадают в осадок — происходит *коагуляция* коллоидного раствора. Чем выше заряд противоиона во введенном электролите, тем при меньшей концентрации наблюдается эффект коагуляции (*правило Шульце—Гарди*). Гидрофильные коллоиды коагулируют только при значительных концентрациях электролита. Коагуляции коллоидов способствует также повышение температуры раствора. Таким образом, для разрушения коллоидного раствора и его коагуляции необходимо нагревание и введение электролита.

Промывание водой вызывает удаление коагулирующего электролита, что может восстановить условия устойчивого существования коллоида и перевести осадок в состояние коллоид-

ного раствора. Этот процесс называют *пептизацией осадка*. Чтобы не допустить пептизации осадка, для промывания обычно применяют не просто воду, а промывную жидкость, содержащую электролит. Очень часто в качестве промывной жидкости используют соли аммония, поскольку они удаляются при прокаливании и не вызывают, таким образом, загрязнения осадка.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем состоит правило произведения растворимости?
2. От чего зависит концентрационное и от чего — термодинамическое произведение растворимости: а) от температуры; б) ионной силы; в) избытка осадителя; г) кислотности раствора?
3. Что называют условным произведением растворимости? Как оно связано с истинным?
4. Что называют коэффициентом побочной реакции?
5. Как влияет температура на растворимость малорастворимых соединений?
6. Под действием каких факторов увеличивается растворимость малорастворимых соединений?
7. Как влияет комплексообразование на растворимость?
8. Что называют адсорбцией, окклюзией, изоморфным соосаждением?
9. Что называют коллоидным раствором, коагуляцией, пептизацией?
10. Какие условия необходимо создать для коагуляции коллоидов?
11. Что называют обменной адсорбцией?

ГЛАВА 13

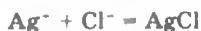
Титрование по методу осаждения

13.1. Аргентометрия

Наиболее важными требованиями, которые предъявляются к реакциям осаждения в титриметрическом анализе, являются следующие: достаточно малая растворимость осадка и быстрое его образование при добавлении титранта, минимальное соосаждение примесей и наличие индикатора, позволяющего фиксировать конец реакции.

Из методов осаждения наибольшее практическое значение имеют методы, основанные на осаждении нитратом серебра (аргентометрия) и нитратом ртути(I) (меркурометрия).

Аргентометрические методы применяют для определения концентрации главным образом галогенидов, например хлорида:



Основными рабочими растворами аргентометрии являются растворы нитрата серебра, хлорида натрия и тиоцианата калия или аммония. Хранят раствор AgNO_3 в склянках из темного стекла, так как на свету соли серебра неустойчивы. Точную концентрацию раствора AgNO_3 обычно устанавливают по NaCl .

Растворы NaCl и KSCN (или NH_4SCN) готовят из перекристаллизованных препаратов. Точную концентрацию KSCN (или NH_4SCN) устанавливают по титрованному раствору AgNO_3 .

13.1.1. Кривые титрования

Кривые титрования в аргентометрии обычно строят в координатах $p\text{Ag} - V$, где $p\text{Ag}$ — взятый с обратным знаком логарифм концентрации ионов Ag^+ , V — объем титранта. В качестве титранта выступают AgNO_3 или KSCN , может быть взят также раствор NaCl .

Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,10 М раствора NaCl раствором 0,10 М AgNO_3 , принимая для простоты расчетов, что объем раствора при титровании не изменяется и разница между активностью и концентрацией ионов незначительна.

В водном растворе NaCl диссоциирован нацело, поэтому концентрация хлорид-ионов Cl^- в начальной точке кривой титрования, когда титрант еще не добавлялся, равна концентрации NaCl , т. е. 0,10 моль/л и $p\text{Cl} = 1,00$.

Добавление 1,00 мл раствора AgNO_3 к NaCl вызовет образование осадка AgCl , и концентрация хлорид-ионов Cl^- в растворе уменьшится. Равновесные концентрации ионов в растворе будут равны: $[\text{Ag}^+] = x$, $[\text{Cl}^-] = 0,099 + x$. В соответствии с правилом произведения растворимости $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10}$ можно записать: $x(x + 0,099) = 1,78 \cdot 10^{-10}$, откуда $x = [\text{Ag}^+] = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,099} = 1,8 \cdot 10^{-9}$ моль/л, или $p\text{Ag} = 8,74$. Добавление

90,0 мл раствора AgNO_3 свяжет примерно 90% хлорида в осадок AgCl , и в растворе останутся равновесные концентрации $[\text{Ag}^+] = x$

и $[Cl^-] = 0,01 + x$. Из ПР получаем: $x = [Ag^+] = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 1,78 \cdot 10^{-8}$ моль/л, что соответствует $pAg = 7,74$. Если добавить 99,0 мл $AgNO_3$, то концентрации ионов в растворе будут равны: $[Ag^+] = x$, $[Cl^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} + x$, откуда $x = [Ag^+] = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 1,78 \cdot 10^{-7}$ моль/л, или $pAg = 6,74$. После добавления 99,9 мл раствора $AgNO_3$ в анализируемом растворе останется примерно только 0,1% взятого для титрования количества хлорида, т. е. в растворе будет $[Ag^+] = x$, $[Cl^-] = 10^{-4} + x$ и $x = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 1,78 \cdot 10^{-6}$ моль/л, откуда $pAg = 5,74$. При добавлении 100,0 мл раствора $AgNO_3$ достигается точка эквивалентности, в которой концентрации ионов Ag^+ и Cl^- одинаковы: $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $pAg = 4,88$. Избыток в 0,10 мл раствора $AgNO_3$ сверх эквивалентного приводит к концентрации $[Ag^+] = 10^{-4} + x$ и $[Cl^-] = x$, а так как $x \ll 1,0 \cdot 10^{-4}$, то $[Ag^+] = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $pAg = 4,0$. Избыток в 1,00 мл раствора $AgNO_3$ дает $[Ag^+] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $pAg = 3,0$. Результаты проделанных расчетов представлены графически на рис. 13.1. Кривая аргентометрического титрования, как показывает этот рисунок, сохраняет традиционный вид. Сначала от первых капель до оттитровывания 90% имеющегося хлорида pAg изменяется всего на одну единицу, затем то же изменение pAg вызывает только 9,0 мл раствора $AgNO_3$, а в области

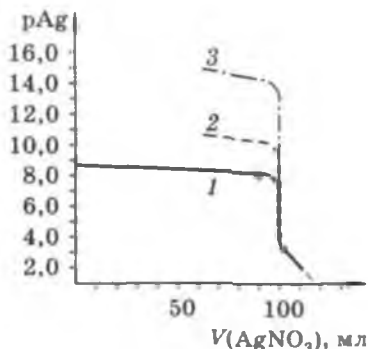


Рис. 13.1. Кривые аргентометрического титрования:

1 — NaCl; 2 — NaBr; 3 — NaI

точки эквивалентности наблюдается скачок титрования. Добавление 0,2 мл раствора $AgNO_3$ в этой области (от 99,9 до 100,1 мл) вызывает изменение pAg от 5,74 до 4,00, т. е. почти на две единицы. Величина скачка титрования возрастает с увеличением концентрации реагирующих веществ и с уменьшением температуры, так как понижение температуры вызывает уменьшение ПР. Зависимость величины скачка титрования от ПР можно проследить, если рассчитать область скачка титро-

вания для реакции взаимодействия AgNO_3 с бромидом и иодидом натрия. Результаты расчетов также представлены на рис. 13.1, где наглядно видно увеличение скачка титрования с уменьшением ПР соли серебра, образующейся при титровании.

13.1.2. Индикаторы

В аргентометрии применяют различные способы установления точки эквивалентности как с помощью индикаторов, так и без них.

Метод равного помутнения. Идея метода предложена Гей-Люссаком. При титровании хлорида по этому методу вблизи точки эквивалентности отбирают небольшие порции прозрачного раствора и добавляют к одной порции AgNO_3 , а к другой NaCl . Если достигнута точка эквивалентности, помутнение в обеих порциях будет одинаковым. В недотитрованных растворах помутнение будет происходить только при добавлении AgNO_3 , а в перетитрованных — при добавлении NaCl . Метод равного помутнения характеризуется высокой точностью.

Метод Мора (индикатор — хромат калия). Идея метода основана на образовании кирпично-красного осадка хромата серебра Ag_2CrO_4 в точке конца титрования. При аргентометрическом титровании хлорида концентрация ионов в точке эквивалентности составляет $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{\text{ПР}_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \times 10^{-5}$ моль/л. Концентрация ионов CrO_4^{2-} , необходимая для достижения $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$, при этой концентрации ионов $[\text{Ag}^+]$ составляет $\text{CrO}_4^{2-} = \frac{\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{(1,33 \cdot 10^{-5})^2} = 6,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, однако при этой концентрации осадок хромата серебра «на глаз» не будет заметен. Для визуального обнаружения осадка хромата серебра обычно бывает достаточно перетитровать анализируемый раствор на одну каплю раствора AgNO_3 .

Титрование с хроматом в качестве индикатора проводится в нейтральной или слабощелочной среде, когда рН раствора больше 6,5, но меньше 10,5. В более кислой области происходит протонирование хромата ($\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCrO}_4^-$) и чувствительность индикатора падает, а в более щелочных растворах, чем рН 10,5, оксид или гидроксид серебра может выпадать ранее хромата.

Метод Мора обычно применяют для определения хлоридов и бромидов. Иодиды и тиоцианаты не определяются, так как вследствие адсорбции установление точки эквивалентности становится затруднительным и погрешность анализа существенно возрастает.

Метод Фольгарда [индикатор — тиоцианатные комплексы железа(III)]. Реакцию взаимодействия серебра с тиоцианатом используют для определения галогенидов методом обратного титрования. По этому методу к анализируемому раствору галогенида (хлорида или бромида) добавляют избыток титрованного раствора AgNO_3 и не вошедшее в реакцию количество Ag^+ оттитровывают тиоцианатом калия или аммония в присутствии ионов Fe^{3+} (метод Фольгарда).

Тиоцианатная реакция железа позволяет обнаружить в растворе тиоцианат при концентрации порядка 10^{-5} моль/л, что соответствует 0,01 мл 0,1 М KSCN в 100,0 мл раствора.

В точке эквивалентности концентрации ионов будут равны:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = \sqrt{\text{ПП}_{\text{AgSCN}}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-12}} = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

При этой концентрации тиоцианата окрашивание раствора не происходит. Первая же избыточная капля тиоцианата калия (аммония) вызывает четкую оранжевую окраску.

По методу Фольгарда могут быть оттитрованы и другие анионы, образующие малорастворимые соединения с ионом Ag^+ ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} и т. д.). Существенным достоинством метода Фольгарда является возможность определения галогенидов в кислой среде.

Метод Фаянса (адсорбционные индикаторы). Адсорбционными индикаторами называют соединения, которые при адсорбции на осадке изменяют свой цвет. Установлено, что в первую очередь на осадке адсорбируются ионы, одноименные с осадком. Например, при титровании хлорида нитратом серебра на осадке AgCl до точки эквивалентности будут адсорбироваться преимущественно хлорид-ионы Cl^- и для нейтрализации отрицательного заряда к частицам осадка будут притягиваться положительно заряженные ионы из раствора. После точки эквивалентности адсорбироваться на осадке будут избыточные ионы Ag^+ и для нейтрализации уже положительного заряда осадка из раствора будут притягиваться отрицательно заряженные ионы, в том числе анионы индикатора. Анионы некоторых красителей, адсорбируясь, изменяют свой цвет.

Отличным адсорбционным индикатором для титрования хлора является флуоресцеин, имеющий в растворе желто-зеленую окраску, а в точке эквивалентности окрашивающий осадок AgCl в красный цвет. Титрование с флуоресцеином происходит при pH 7—10, поскольку индикатор является слабой кислотой ($\text{p}K = 8$). Дихлорфлуоресцеин уже более сильная кислота ($\text{p}K = 4$) и титрование хлорида с этим индикатором возможно при pH 4.

Эозин успешно применяется для титрования бромида, иодида и тиоцианата при pH 2, поскольку он является довольно силь-

вой кислотой (рК 2). Известны также адсорбционные индикаторы-катионы, адсорбирующиеся на отрицательно заряженных осадках. Одним из таких индикаторов является родамин 6G. Титрование с адсорбционными индикаторами в оптимальных условиях характеризуется высокой точностью и надежностью.

13.1.3. Практическое применение

Наиболее широкое применение в практике имеет метод Фольгарда (тиоцианатометрия), с помощью которого находят содержания галогенидов в кислой среде. Кроме галогенидов, этим методом можно определять арсенаты, оксалаты, фосфаты, сульфиды и другие анионы, образующие малорастворимые соединения с ионом Ag^+ . Возможны и более сложные методики, примером которых является определение F^- . Фторид осаждают в виде PbClF и после растворения осадка в кислоте определяют Cl^- в растворе по методу Фольгарда. Менее широкое применение имеет метод Мора и еще меньшее — применение адсорбционных индикаторов.

13.2. Меркурометрия

Меркурометрические методы основаны на образовании малорастворимых соединений ртути(I) с галогенидами и некоторыми другими анионами:



Титрантом в меркурометрии является раствор нитрата ртути(I), который готовят из препарата $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и устанавливают титр по NaCl или NaBr .

Расчет кривой меркурометрического титрования аналогичен соответствующему расчету в аргентометрии.

В качестве индикаторов чаще всего применяют или тиоцианатные комплексы железа(III), или дифенилкарбазон. Применение первого индикатора основано на обесцвечивании раствора тиоцианатных комплексов железа(III) под действием иона Hg_2^{2+} , образующего осадок $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$:



Малорастворимый $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ образуется параллельно с Hg_2Cl_2 , и обесцвечивание раствора происходит в области скачка титрования. Объем рабочего раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, израсходованный на реакцию с индикатором, устанавливается проведением холостого опыта.

Дифенилкарбазон можно рассматривать как адсорбционный индикатор, в точке эквивалентности окрашивающий суспензию Hg_2Cl_2 в ярко-голубой или сине-фиолетовый цвет. Титрование с дифенилкарбазоном проводится в сильноокислой среде, что является существенным достоинством метода.

В качестве цветных индикаторов могут быть использованы также бромфеноловый синий, бромкрезоловый пурпурный и др.

Меркурометрический метод применяют для определения хлоридов и бромидов. Титрование может проводиться в разбавленных (0,01 M) растворах. При таких же низких концентрациях титруются и иодиды.

13.3. Другие методы осаждения

В практике применяют также титриметрические методы, основанные на реакциях осаждения гексацианоферратом(II) калия (солей бария, свинца и циркония), диметилглиоксимом и другими реагентами. Однако с появлением комплексонных практическое значение многих титриметрических методов осаждения резко упало, поскольку методы комплексометрического титрования оказались более быстрыми, точными и надежными.

Известное практическое значение сохранил титриметрический метод определения цинка по его реакции с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в нейтральном или слабокислом растворе:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие требования предъявляют к реакциям осаждения в титриметрическом анализе?
2. Как зависит скачок титрования от произведения растворимости, температуры и концентрации раствора?
3. Какие реакции титрования основаны на образовании осадка?
4. Как вычислить растворимость соединения M_xA_y по данным о его ПР?
5. В чем сущность безындикаторного метода титрования хлоридов раствором AgNO_3 ?
6. Как фиксируется точка эквивалентности при аргентометрическом определении хлоридов?
7. Каков механизм действия железотиоцианатного индикатора при меркурометрическом определении хлоридов?
8. Каков механизм действия адсорбционных индикаторов?
9. Какими достоинствами обладают методы аргентометрии и меркурометрии? Каковы их недостатки?

Гравиметрический анализ

14.1. Сущность гравиметрического анализа

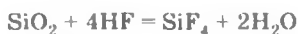
Гравиметрический анализ основан на определении массы вещества.

В ходе гравиметрического анализа определяемое вещество или отгоняется в виде какого-либо летучего соединения (*метод отгонки*), или осаждается из раствора в виде малорастворимого соединения (*метод осаждения*). Методом отгонки определяют, например, содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах, если вещество при нагревании не претерпевает других химических изменений, кроме выделения воды:



Убыль массы исходной навески равна содержанию воды.

Для определения содержания SiO_2 часто используют реакцию с фтороводородной (плавиковой) кислотой, в результате которой образуется летучий SiF_4 :



Метод отгонки применяют также при анализе карбонатов, некоторых нитратов и других соединений, образующих летучие продукты реакции. Содержание анализируемого компонента определяют по уменьшению массы вещества в результате термической обработки или по увеличению массы поглотителя газообразных продуктов реакции.

Методы осаждения применяются более широко, и их практическое значение намного больше, чем методов отгонки.

Рассмотрим методы осаждения более подробно. Вслед за растворением пробы или получением анализируемого раствора выполняются следующие операции (имеется в виду, что осаждается лишь один определяемый компонент): 1) осаждение; 2) фильтрование и промывание осадка; 3) высушивание или прокаливание осадка; 4) взвешивание; 5) расчет результата анализа.

Практическое проведение каждой из этих операций основано на достаточно разработанных теоретических представлениях и многолетнем опыте химиков-аналитиков.

14.2. Осаждение

Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется формой осаждения.

Например, при осаждении сульфата формой осаждения является BaSO_4 , при осаждении железа(III) — соответствующий гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

В качестве формы осаждения в гравиметрическом анализе можно использовать далеко не любой осадок.

К форме осаждения предъявляются следующие основные требования: 1) осадок должен быть малорастворим, т. е. осаждение должно быть достаточно полным; 2) полученный осадок должен быть чистым и легко фильтрующимся.

Необходимо также, чтобы из формы осаждения легко получалась гравиметрическая форма.

В полной мере всем требованиям ни один из осадков не удовлетворяет. Однако, основываясь на общетеоретических представлениях о свойствах растворов и осадков и опираясь на громадный практический опыт аналитической химии, можно предусмотреть и создать такие условия осаждения, при которых предъявляемые требования будут удовлетворены в максимально возможной степени.

Решающее влияние на полноту осаждения и свойства осадков оказывают следующие условия: 1) концентрация (количество) осадителя; 2) температура; 3) концентрация посторонних солей.

14.2.1. Полнота осаждения

Выясним, при каких условиях будут выполнены основные требования, предъявляемые к форме осаждения. Пусть, например, SO_4^{2-} осаждается ионами Ba^{2+} в виде BaSO_4 . Концентрация ионов SO_4^{2-} и Ba^{2+} в растворе над осадком будет определяться произведением растворимости:

$$PP^\circ = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \gamma_{\text{Ba}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Требование полноты осаждения сульфата вовсе не означает, что концентрация сульфат-иона в растворе после осаждения должна быть равна нулю, так как PP° — величина конечная. Обычно осаждение считают полным, если в растворе остается масса вещества, меньшая чувствительности аналитических весов, т. е. меньше чем $1,0 \cdot 10^{-4}$ г. Это значение не превышает погрешности взвешивания и, таким образом, не может изменить

показаний аналитических весов. Если молярную массу осаждаемого соединения принять равной 100 г/моль и объем раствора 1 л, то молярная концентрация осаждаемого вещества в растворе над осадком составит $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Это значение часто принимают как количественный критерий полноты осаждения. Находим, при какой концентрации ионов Ba^{2-} сульфат будет полностью осажден из раствора, если условием полноты осаждения считать $[SO_4^{2-}] < 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Подставляем это значение в выражение произведения растворимости:

$$[Ba^{2+}] > \frac{PP_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}] \gamma_{SO_4} \gamma_{Ba^{2+}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-6}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Коэффициенты активности для простоты расчета принимаем равными 1. Числовое значение $1,0 \cdot 10^{-4}$ характеризует равновесную концентрацию ионов Ba^{2+} в растворе после осаждения и не включает то количество вещества бария, которое было израсходовано на образование осадка.

PP зависит от температуры. Эта зависимость выражается известным в химической термодинамике уравнением изобары реакции (4.11). Процесс растворения малорастворимой соли обычно эндотермичен, т. е. $\Delta H > 0$, и, следовательно, $\frac{d \ln PP}{dT} > 0$, т. е. с

ростом температуры PP растет. Таким образом, с точки зрения полноты осаждения низкая температура является благоприятным условием. Следует, однако, заметить, что при очень малых значениях PP, какими, например, характеризуются гидроксиды железа или алюминия, влияние температуры на полноту осаждения оказывается практически несущественным, так как полнота осаждения достигается при всех температурах.

Следовательно, для достижения полноты осаждения необходим избыток осадителя и нежелательны посторонние электролиты, вызывающие уменьшение коэффициентов активности и, как следствие, возрастание растворимости осадка. Однако чрезмерно большой избыток осадителя также нежелателен, так как это может привести к частичному растворению осадка за счет комплексобразования и солевого эффекта, кроме того, избыток осадителя увеличивает загрязнения осадка вследствие соосаждения.

В практических условиях берется некоторый заведомый избыток осадителя, предусмотренный в аналитических прописях, и, кроме того, полнота осаждения обычно контролируется добавлением небольшого количества осадителя в прозрачный раствор над отстоявшимся осадком до фильтрования.

14.2.2. Чистота осадка

Образование осадков является сложным физико-химическим процессом, закономерности протекания которого раскрыты не полностью. Образование незагрязненных крупнокристаллических осадков является необходимым условием получения точных результатов в гравиметрическом анализе. Крупнокристаллические осадки получаются более чистыми, чем мелкокристаллические или аморфные, так как имеют менее развитую поверхность и поэтому адсорбируют меньше примесей и, кроме того, крупнокристаллические осадки легко фильтруются. Мелкокристаллические осадки могут забивать поры фильтра, и тогда скорость фильтрования падает практически до нуля. Таким образом, для получения чистых, легко фильтрующихся осадков необходимо предусмотреть условия осаждения, при которых образуются крупные кристаллы.

Образование осадка начинается с формирования *зародышей* или *центров кристаллизации* — мельчайших образований по размерам, сравнимым с размерами молекул или несколько большими. Рост этих образований в растворе приводит к появлению более крупных частиц, которые и выпадают в осадок. Таким образом, на размер кристаллов оказывают влияние относительные скорости двух основных процессов: скорость образования центров кристаллизации и скорость роста кристаллов. При небольшой скорости образования центров кристаллизации по сравнению со скоростью роста кристаллов в растворе будет происходить образование небольшого числа крупных кристаллов. Если же скорость образования центров кристаллизации будет превышать скорость роста кристаллов, в растворе образуется большое число мелких кристаллов.

Скорость образования центров кристаллизации, а следовательно, и их число зависят от величины *относительного пересыщения* (ОП) раствора, которое выражается формулой

$$\text{ОП} = \frac{Q - S}{S}, \quad (14.1)$$

где Q — концентрация осаждаемого компонента; S — его растворимость.

Чем больше относительное пересыщение, тем больше скорость образования центров кристаллизации и тем мельче будут образующиеся кристаллы. Для уменьшения числа центров кристаллизации в растворе в соответствии с формулой (14.1) необходимо уменьшить Q и увеличить S . По этой причине перед осажде-

нием многих веществ раствор рекомендуется разбавить для уменьшения Q и нагреть для увеличения S , а также ввести электродит, чаще всего соли аммония, для увеличения S или с этой же целью подкислить раствор.

Осаждение в количественном анализе почти всегда ведут из кислых растворов. Осадителями часто являются анионы слабых кислот, концентрацию которых можно регулировать изменением рН раствора. Так, например, если в подкисленный раствор соли кальция ввести щавелевую кислоту, то никакого осадка не выпадает, так как концентрация оксалат-иона $C_2O_4^{2-}$ в кислом растворе недостаточна для достижения ПР оксалата кальция. При добавлении в этот раствор аммиака кислотность уменьшится и концентрация $C_2O_4^{2-}$ -ионов увеличится:



При некотором значении рН будет достигнуто произведение растворимости $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ и начнется выпадение осадка. Так как в этих условиях растворимость соли довольно высока, относительное пересыщение будет небольшим и осадок будет крупнокристаллическим. В конце осаждения в раствор добавляют избыток аммиака и добиваются полноты осаждения.

Еще более эффективным приемом равномерного введения небольших концентраций осадителя является *осаждение из гомогенного раствора* (гомогенное осаждение), или *метод возникающих реактивов*. В этом методе осадитель образуется в результате гидролиза специально введенного реагента в анализируемом растворе. Например, при осаждении оксалата кальция в кислый раствор, содержащий ионы Ca^{2+} и щавелевую кислоту, вводят карбамид, который при нагревании медленно гидролизуеться:



Образующийся аммиак уменьшает кислотность раствора, что приводит к медленному увеличению концентрации $C_2O_4^{2-}$ -ионов и, как следствие, к осаждению крупнокристаллического осадка оксалата кальция. Сульфат-ион в растворе по этому методу получают при гидролизе диметил- или диэтилсульфата:



а фосфат — при гидролизе триметилсульфата.

Однако растворимость некоторых осадков бывает настолько малой, что ее не удается повысить до значений, которые могли бы привести к уменьшению числа центров кристаллизации в растворе. К таким соединениям относятся, например, гидроксиды алюминия, железа и др. Эти осадки не удается получить в виде крупнокристаллических, и они всегда осаждаются как мелкокристаллические или аморфные. Легко фильтрующиеся аморфные осадки получаются при смешении концентрированных растворов и последующем разбавлении раствора с осадком перед фильтрованием.

Основными причинами, вызывающими загрязнение осадков, являются процессы *адсорбции* и *окклюзии*. Чем мельче кристаллы осадка, тем больше их суммарная поверхность и тем большее число ионов будет на них адсорбировано. С этой точки зрения в гравиметрическом анализе более предпочтительными являются крупнокристаллические, а не аморфные осадки с сильно развитой поверхностью.

На состояние и сдвиг адсорбционного равновесия влияют температура раствора и природа адсорбирующегося иона. При повышении температуры адсорбция уменьшается, что приводит к получению более чистых осадков.

Исследования показали, что в первую очередь на осадке адсорбируются ионы, входящие в состав осадка. При адсорбции на ионном кристалле проявляются также некоторые другие закономерности. Из двух ионов с одинаковым зарядом преимущественно адсорбируется ион, концентрация которого больше, а при одинаковой концентрации и разных зарядах преимущественно адсорбируется ион с более высоким зарядом. Из ионов с одинаковыми зарядами и концентрациями в первую очередь адсорбируется ион, который образует наименее растворимое или наименее диссоциирующее соединение с ионами осадка. Например, для осаждения SO_4^{2-} берут BaCl_2 , а не $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, потому что нитрат бария менее растворим и менее диссоциирован, чем хлорид, и, кроме того, нитрат с сульфатом бария образует твердые растворы, а хлорид не образует. Последняя особенность, по-видимому, является решающей при выборе хлорида бария в качестве осадителя сульфат-ионов. Использование для этой цели $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ приводит к получению завышенных результатов.

Высказанные соображения показывают, что для получения чистых осадков осаждение необходимо проводить из горячих растворов небольшим избытком осадителя в присутствии аммонийных солей. Добавление солей аммония, как и других электроли-

тов, предотвращает образование коллоидных растворов, но соли аммония предпочтительнее потому, что при последующем прокаливании осадка они образуют летучие продукты и, таким образом, их адсорбция на осадке не будет вызывать погрешности анализа.

Для уменьшения загрязнения за счет соосаждения часто применяют *настаивание*; кристаллический осадок вместе с маточным раствором выдерживают более или менее длительное время, в течение которого в системе раствор—осадок протекают сложные физико-химические процессы, называемые *старением осадка*. Длительность старения или созревания различных осадков колеблется в очень широких пределах (от 0,5 до 10—20 ч), а нередко раствор с осадком рекомендуется оставить на ночь. В процессе старения происходит *рекристаллизация* первичных частиц, растворение мелких и рост крупных кристаллов, поскольку растворимость кристаллов с уменьшением их размера увеличивается, превращение осадка в устойчивую модификацию и т. д. При этом протекает также *обменная адсорбция*, сущность которой заключается в замене ионов, не удаляющихся при прокаливании осадка, на ионы удаляющиеся, большей частью на ионы аммония, соли которых при прокаливании образуют газообразные продукты разложения и таким образом не вносят погрешности при взвешивании осадка. Во многих аналитических прописях рекомендуется проводить осаждение в присутствии солей аммония. Одной из основных причин такой рекомендации является создание условий для обменной адсорбции, т. е. для замены адсорбированных ионов на ионы аммония.

Некоторые осадки, однако, при настаивании загрязняются в результате процессов *послеосаждения* или последующего осаждения. Хорошо известно, например, что оксалат кальция, осажденный в присутствии ионов Mg^{2+} , при длительной выдержке загрязняется магнием, и поэтому осадок $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ рекомендуется выдерживать перед фильтрованием не более одного часа после осаждения. Физико-химические причины послеосаждения не совсем ясны. Существенное значение имеет взаимодействие осадителя, адсорбированного на осадке, с ионами в растворе.

Наиболее радикальным средством борьбы с загрязнением осадка является *переосаждение*, или повторное осаждение. Для этого осадок фильтруют, промывают на фильтре, растворяют в кислоте и снова осаждают. Содержание примесей в полученном таким образом осадке резко снижается.

Сопоставление условий, при которых достигается полнота осаждения и получается крупнокристаллический чистый осадок,

показывает, что на первый взгляд они довольно противоречивы. Для достижения полноты осаждения нужна низкая температура (чтобы понизить ПР), а для получения чистых, легко фильтрующихся крупнокристаллических осадков необходимо вести осаждение из горячих растворов. Для полноты осаждения требуется избыток осадителя, а для получения чистых крупнокристаллических осадков следует ограничиваться минимальным количеством осадителя и т. д. Противоречия здесь чисто кажущиеся. Требования, относящиеся к образованию чистых крупнокристаллических осадков (горячие растворы, концентрация осадителя и т. д.), соблюдаются в начале осаждения, когда идет формирование кристаллов, а для обеспечения полноты осаждения в конце процесса следует добавить избыток осадителя. Конкретные рекомендации о количестве осадителя и других условиях осаждения обычно указываются в аналитических прописях.

14.3. Фильтрование и промывание осадка

Для фильтрования осадков в количественном анализе используются так называемые беззолные фильтры, остаток после озоления которых меньше чувствительности аналитических весов. Для фильтрования мелкокристаллических осадков, например BaSO_4 , применяют наиболее плотные фильтры (их маркируют, как фильтры с синей лентой), для крупнокристаллических и аморфных осадков предназначены менее плотные (с белой или черной лентой).

Крупнокристаллические легко фильтрующиеся осадки промывают непосредственно на фильтре. Мелкокристаллические и аморфные студенистые осадки обычно перед перенесением на фильтр промывают *декантацией*, сливая прозрачную жидкость над осадком через фильтр и снова взмучивая осадок промывной жидкостью и опять ее сливая. Промывание декантацией часто применяют при переосаждении. При этом первичный осадок совсем не переносят на фильтр, а после промывания декантацией растворяют и переосаждают, не забывая, разумеется, и ту небольшую массу осадка, которая могла оказаться на фильтре при промывании декантацией.

Осадок на фильтре промывают небольшими порциями *промывной жидкости*, так как при одном и том же общем объеме промывных вод многократная промывка небольшими порциями является более эффективной, чем при меньшем числе раз большими порциями жидкости.

Действительно, если V_0 — объем маточного раствора, остающийся в осадке после фильтрования, а c^0 — концентрация загрязняющих примесей в этом растворе (г/мл), то общее содержание примесей будет $V_0 c^0$ (г). При промывании осадка на фильтре промывной жидкостью объемом V (мл) концентрация примесей уменьшается до $c_1 = \frac{V_0 c^0}{V_0 + V}$, после второго промывания она будет составлять $c_2 = \frac{V_0 c_1}{(V_0 + V)} = \left(\frac{V_0}{V_0 + V}\right)^2 c^0$, а после n промываний $c_n = \left(\frac{V_0}{V_0 + V}\right)^n c^0$. Общее содержание примесей в растворе с осадком в конце промывания будет равно

$$m_n = V_0 c_n = \left(\frac{V_0}{V_0 + V}\right)^n V_0 c^0.$$

Если промывать пять раз, расходуя по 10 мл промывной жидкости на каждое промывание, то $V_0 = 1,0$ мл и $c^0 = 0,1$ г/мл, а содержание примесей в растворе с осадком после пятого промывания будет: $m_5 = \left(\frac{1}{1+10}\right)^5 \cdot 1 \cdot 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-6}$ г. Если этот же объем промывной жидкости (50 мл) израсходовать за два раза, то $m_2 = \left(\frac{1}{1+25}\right)^2 \cdot 1 \cdot 0,1 = 1,5 \times 10^{-4}$ г. Как видно, при пятикратном промывании содержание примесей в осадке оказывается примерно на два порядка меньше, чем при двукратном, хотя в обоих случаях расходовался один и тот же объем промывной жидкости.

Приведенные расчеты носят приближенный характер, так как в них не учитываются адсорбционное равновесие, действие капиллярных сил, затрудняющих просачивание промывной жидкости, и другие факторы. Однако основной вывод об эффективности многократных промывок малыми порциями жидкости остается справедливым и при самом строгом учете различных факторов.

В качестве промывной жидкости только в редких случаях заменяют воду. Обычно берут раствор соли аммония, имеющей общий ион с осадком, разбавленный раствор аммиака или азотной кислоты или какого-либо другого электролита. При выборе промывной жидкости учитываются растворимость осадка, возможность гидролиза при промывании и склонность осадка к *пептизации*. Чтобы уменьшить потери при промывании осадка за счет растворимости, в промывную жидкость вводят электролит, имеющий общий ион с осадком. По правилу ПР присутствие в растворе общего иона будет понижать растворимость осадка. Гидролизующиеся осадки промывают раствором реагента, подавляющего гидролиз, или неводным растворителем (часто спиртом), а склонные к пептизации осадки — раствором соли аммония или другого подходящего

электролита. В качестве промывной жидкости иногда применяют насыщенный раствор соединения, выделенного в осадок. Например, осадок $PbSO_4$ промывают насыщенным раствором этого соединения.

14.4. Высушивание и прокаливание

На заключительной стадии анализа осадок после промывания высушивают или прокаливают и в результате такой термической обработки получают соединение, пригодное для взвешивания. Соединение, в виде которого производят взвешивание, называется гравиметрической формой.

Высушивание или прокаливание осадка продолжают до тех пор, пока его масса не станет постоянной, что обычно рассматривается как критерий достигнутой полноты превращения формы осаждения в гравиметрическую форму и указывает на полноту удаления летучих примесей — растворителя, адсорбированных солей аммония и т. д. Осадки, полученные в результате реакции с органическим осадителем (диметилглиоксимом, 8-оксихинолином и др.), обычно высушивают, осадки неорганических соединений, как правило, прокаливают. В зависимости от физико-химических свойств осадка при прокаливании он остается неизменным или претерпевает существенные химические превращения. Неизменным при прокаливании остается, например, сульфат бария. Осадок гидроксида железа(III) переходит в оксид:



Еще более сложные превращения могут происходить с оксалатом кальция:



В зависимости от температуры прокаливания можно получить $CaCO_3$ или CaO или их смесь. Если в результате прокаливания будет получена смесь $CaCO_3 + CaO$ с неизвестным соотношением компонентов, то расчет результата анализа по массе осадка будет невозможен. Отсюда вытекает главное требование к гравиметрической форме: необходимость точного соответствия ее состава определенной химической формуле, так как только тогда по массе осадка можно рассчитать содержание анализируемого компонента в пробе. Лишь иногда, когда получаются осадки сложного со-

става, например типа солей гетерополикислот, это требование выполняется не вполне строго. В этих случаях приходится особенно тщательно соблюдать условия работы, изложенные в аналитических прописях, чтобы при осаждении и последующей обработке получить в качестве гравиметрической формы соединения ожидаемого эмпирического состава.

Гравиметрическая форма должна обладать также определенной химической устойчивостью в некотором достаточно широком интервале температур. Она должна получаться, по возможности при сравнительно низкой температуре (400—500 °C) и не изменяться при более высокой (700—800° до 1000 °C), оставаться устойчивой на воздухе при обычной температуре, т. е. не быть гигроскопичной и не реагировать с другими компонентами окружающей атмосферы.

Желательно, чтобы у гравиметрической формы была большая относительная молекулярная масса и содержание определяемого элемента в ней было возможно меньшим. Вполне понятно, что чем меньше содержание анализируемого элемента во взвешиваемом осадке, тем меньше будут сказываться погрешности взвешивания на результатах анализа.

14.5. Расчеты в гравиметрическом анализе

Если m — масса гравиметрической формы, например BaSO_4 , а в результате анализа требуется определить массу серы S, то результат можно рассчитать по простой пропорции. Обозначим молярную массу BaSO_4 как $M(\text{BaSO}_4)$, молярную массу S как $M(\text{S})$. Составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{из } M(\text{BaSO}_4) \text{ г } \text{BaSO}_4 \text{ получается } M(\text{S}) \text{ г S} \\ \bullet \quad m(\text{BaSO}_4) \bullet \text{BaSO}_4 \quad \bullet \quad x \quad \bullet \text{S} \end{array}$$

Решая эту пропорцию, получаем

$$x = m(\text{BaSO}_4) \frac{M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)} \quad (14.2)$$

Отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы называют *фактором пересчета*, или *гравиметрическим фактором* (множителем), или просто фактором и обозначают буквой F . Следовательно,

$$F = \frac{M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)}$$

и вместо (14.2) можно записать:

$$x = mF.$$

Как можно видеть, если $m = 1$, то $x = F$, т. е. гравиметрический фактор показывает массу определяемого вещества, которое соответствует 1 г гравиметрической формы.

Дифференцирование уравнения (14.2) и переход к конечным приращениям дает:

$$dX = dmF + m dF;$$

$$\Delta X = \Delta mF + m \Delta F.$$

Последнее соотношение показывает, что чем меньше фактор пересчета F , тем меньше погрешность определяемой величины ΔX при одной и той же погрешности взвешивания Δm . (Погрешность фактора ΔF пренебрежимо мала, и с ней можно не считаться.) Это, в сущности, вторая формулировка требования большой молярной массы гравиметрической формы.

При вычислении гравиметрического фактора необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты в химических формулах определяемого вещества и гравиметрической формы, с тем чтобы число атомов определяемого компонента в числителе и знаменателе дроби было одинаковым:

$$F = \frac{\nu_1 M (\text{определяемого вещества})}{\nu_2 M (\text{гравиметрической формы})}. \quad (14.3)$$

Равенство этого числа атомов обеспечивают коэффициенты ν_1 и ν_2 соотношения (14.3). Например, при расчете содержания Mg по массе $Mg_2P_2O_7$ фактор пересчета будет равен:

$$F = \frac{2M(Mg)}{M(Mg_2P_2O_7)},$$

что легко получается из пропорции:

$$\frac{2M(Mg)}{F} = \frac{M(Mg_2P_2O_7)}{1}$$

Несколько более сложные соотношения получаются при расчете, например, содержания Fe_3O_4 , если гравиметрической формой является Fe_2O_3 . В этом случае пропорция имеет вид

$$\frac{3M(Fe_2O_3)}{1} = \frac{2M(Fe_3O_4)}{F} \quad \left| \quad F = \frac{2M(Fe_3O_4)}{3M(Fe_2O_3)} \right.$$

Определяемое вещество может и не входить в состав гравиметрической формы. Например, содержание железа(III) в растворе сульфата железа $Fe_2(SO_4)_3$ можно определить по массе осадка $BaSO_4$, полученного из этого раствора. Один моль $Fe_2(SO_4)_3$ содер-

жит 2 моль Fe^{3+} и 3 моль SO_4^{2-} , поэтому фактор пересчета рассчитывается по следующей пропорции:

$$\frac{2M(\text{Fe}) - 3M(\text{BaSO}_4)}{F - 1} \Big| F = \frac{2M(\text{Fe})}{3M(\text{BaSO}_4)}$$

Числовое значение факторов пересчета для большинства практически важных определений рассчитаны с высокой точностью и приведены в справочниках.

Гравиметрический анализ в области содержаний определяемого компонента нескольких десятых процента и больше характеризуется очень высокой точностью. Ориентировочную погрешность гравиметрического метода можно оценить с помощью формулы (2.19). В лабораторных работах по гравиметрическому методу обычно требуется определить массу вещества в пересчете на заданное соединение. Например, при анализе сульфата результат определения часто пересчитывают на содержание SO_3 по формуле

$$m(\text{SO}_3) = m(\text{BaSO}_4)F,$$

где $m(\text{SO}_3)$ — масса SO_3 ; $m(\text{BaSO}_4)$ — масса прокаленного осадка BaSO_4 , остающаяся постоянной при повторном прокаливании, F — фактор пересчета.

Для оценки возможной относительной погрешности анализа применяем формулу (2.19)

$$\frac{S_{\text{SO}_3}}{m(\text{SO}_3)} = \sqrt{\left(\frac{S_{\text{BaSO}_4}}{m(\text{BaSO}_4)}\right)^2 + \left(\frac{S_F}{F}\right)^2}, \quad (14.4)$$

где S_{SO_3} , S_{BaSO_4} и S_F — погрешности определения, соответственно, масс SO_3 , BaSO_4 и величины F .

Погрешность в значении фактора S_F бывает пренебрежимо мала, и вторым слагаемым в подкоренном выражении уравнения (14.4) обычно пренебрегают. При этом условии уравнение (14.4) переходит в

$$\frac{S_{\text{SO}_3}}{m(\text{SO}_3)} = \frac{S_{\text{BaSO}_4}}{m(\text{BaSO}_4)}. \quad (14.5)$$

Относительная погрешность определения массы SO_3 равна относительной погрешности определения массы BaSO_4 . Масса гравиметрической формы $m(\text{BaSO}_4)$ получается как разность двух взвешиваний на аналитических весах:

$$m(\text{BaSO}_4) = m_1 - m_2,$$

где m_1 — суммарная масса тигля и BaSO_4 ; m_2 — масса пустого тигля.

Погрешность взвешивания примерно одинакова в обоих случаях:

$$S_1 = S_2.$$

Тогда абсолютная погрешность определения массы BaSO_4 в соответствии с уравнением (2.18) будет равна:

$$S_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{S_1^2 + S_2^2}. \quad (14.6)$$

Прокаливание осадка до постоянной массы прекращают, когда два последовательных взвешивания различаются не более чем на $2 \cdot 10^{-4}$ г, что характеризует обычную погрешность взвешивания на аналитических весах. Принимаем $S_1 = S_2 = 2 \cdot 10^{-4}$ г, и по уравнению (14.6) вычисляем абсолютную погрешность определения массы BaSO_4 :

$$S_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{(2 \cdot 10^{-4})^2 + (2 \cdot 10^{-4})^2} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

Масса прокаленного осадка BaSO_4 составляет 0,2—0,4 г. Взяв для ориентировочного расчета $m_{\text{BaSO}_4} = 0,3$ г, определяем по уравнению (14.5) относительную погрешность анализа:

$$\frac{S_{\text{BaSO}_4}}{m(\text{BaSO}_4)} = \frac{3 \cdot 10^{-4}}{0,3} 100 = 0,10\%.$$

Определение сульфата нередко производят в *аликвоте*, т. е. в таком объеме раствора, для которого известно его отношение ко всему объему анализируемого вещества. Для отбора аликвоты анализируемый раствор помещают в мерную колбу, наполняют ее до метки водой и пипеткой отбирают определенную часть раствора (которую и называют аликвотой) для осаждения. Если V_{κ} — объем мерной колбы, V_{Π} — объем пипетки, то

$$m(\text{SO}_3) = m(\text{BaSO}_4) F \frac{V_{\kappa}}{V_{\Pi}}.$$

Для расчета погрешности также используем формулу (2.19):

$$\frac{S_{\text{SO}_3}}{m(\text{SO}_3)} = \sqrt{\left(\frac{S_{\text{BaSO}_4}}{m(\text{BaSO}_4)}\right)^2 + \left(\frac{S_{V_{\kappa}}}{V_{\kappa}}\right)^2 + \left(\frac{S_{V_{\Pi}}}{V_{\Pi}}\right)^2}. \quad (14.7)$$

Погрешностью за счет неточности в факторе пересчета F пренебрегаем.

Подставляем в уравнение (14.7) приближенные значения:

$$\frac{S_{\text{SO}_3}}{m(\text{SO}_3)} = \sqrt{\left(\frac{3 \cdot 10^{-4}}{0,3}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{20}\right)^2} = 1,5 \cdot 10^{-3}, \text{ или } 0,15\%.$$

Относительная погрешность анализа возросла за счет погрешностей в определении V_{κ} и V_{Π} .

В заводских и научно-исследовательских лабораториях нередко требуется определить серу в какой-либо пробе в пересчете на массовую долю (%) SO_3 . В ходе анализа серосодержащие соединения окисляют до SO_4^{2-} и осаждают в виде BaSO_4 , который затем взвешивают. Если осаждение BaSO_4 производится в аликвоте, результаты такого анализа могут быть рассчитаны по формуле

$$\omega_{\text{SO}_3} = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{m} F \frac{V_{\kappa}}{V_n},$$

где m — масса пробы.

Погрешность рассчитывают по уравнению (2.19):

$$\frac{S_{\text{SO}_3}}{m(\text{SO}_3)} = \sqrt{\left(\frac{S_{\text{BaSO}_4}}{m(\text{BaSO}_4)}\right)^2 + \left(\frac{S_{V_{\kappa}}}{V_{\kappa}}\right)^2 + \left(\frac{S_{V_n}}{V_n}\right)^2 + \left(\frac{S_m}{m}\right)^2}; \quad (14.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{S_{\text{SO}_3}}{m(\text{SO}_3)} &= \sqrt{\left(\frac{3 \cdot 10^{-4}}{0,3}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{20}\right)^2 + \left(\frac{3 \cdot 10^{-4}}{1}\right)^2} = \\ &= 1,5 \cdot 10^{-3}, \text{ или } 0,15\%. \end{aligned}$$

Увеличения погрешности не произошло, хотя в расчетной формуле появилось еще одно экспериментальное измерение массы. Точность взвешивания массы в 1 г на аналитических весах достаточно высока и не может привести к заметному увеличению суммарной погрешности результата анализа.

Уравнения (14.7) и (14.8) показывают, что погрешность рассматриваемого анализа зависит главным образом от относительной погрешности взвешивания прокаленного осадка и от относительной погрешности определения объема пипетки. Следовательно, реального увеличения точности анализа можно добиться уменьшением именно этих погрешностей. В то же время следует отметить, что уменьшение погрешности в массе навески для анализа или объеме мерной колбы не приведет к сколь-либо заметному уменьшению погрешности анализа. Таким образом, анализ вклада отдельных слагаемых уравнения (14.8) в общую погрешность позволяет наметить пути повышения точности анализа.

14.6. Количественные разделения методом осаждения

Количественные разделения методом осаждения основаны на различной растворимости соединений с одинаковым анионом или катионом. В принципе количественные разделения могут

быть осуществлены в двух вариантах. В одном из них создают такие концентрационные условия, при которых в осадок выпадает только определяемое соединение и выпадает полностью, а все остальные компоненты пробы остаются в растворе. Во втором варианте осаждают все элементы, кроме определяемого и так называемых не мешающих определению, присутствие которых не вызывает в дальнейшем каких-либо погрешностей анализа. Подавляющее большинство методов разделения основано на использовании первого варианта, т. е. осаждении определяемого компонента пробы.

Анионы или кислоты, осаждающие большую группу катионов, называют *групповыми реактивами*. Такими реактивами являются, например, гидроксид щелочного металла NaOH , сероводородная кислота H_2S и др. Последовательное применение групповых реактивов позволяет провести количественное разделение сложной смеси катионов на несколько аналитических групп. Применение групповых реактивов упрощает проведение анализа, позволяя разрабатывать универсальные схемы анализа, предусматривающие наличие в пробе самых различных комбинаций элементов. В то же время отсутствие осадка при действии группового реактива говорит об отсутствии в анализируемом растворе целой группы ионов.

Очень многие катионы образуют малорастворимые соединения с анионами слабых кислот или гидроксид-ионами, в связи с чем большое значение имеет контроль pH раствора и поддержание его постоянной величины. Так, например, создавая разные значения pH раствора, можно осаждают гидроксиды разных металлов, добиваясь их количественного разделения. Этот прием получил название *осаждения при контролируемом pH*. Часто используют при количественных разделениях также процессы комплексообразования и осаждения органическими реактивами.

14.6.1. Разделение гидроксидов

Разделение в виде гидроксидов основано на очень большой разнице в растворимости гидроксидов различных элементов.

Типичным примером аналитической задачи является разделение трех- и двухзарядных катионов, например, отделение Fe^{3+} от Mg^{2+} в виде гидроксидов. При правильно выбранных условиях разделения железо(III) полностью должно быть в осадке, а магний — полностью в растворе.

Рассчитаем рН, при котором будет достигнута полнота осаждения Fe^{3+} в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Критерием полноты осаждения будет $[\text{Fe}^{3+}] < 10^{-6}$. Сначала из выражения

$$\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 6,3 \cdot 10^{-38}$$

найдем концентрацию OH^- , при которой будет достигнута полнота осаждения:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{10^{-6}}} = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Отсюда

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,0 \cdot 10^{-11}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

и

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (2,5 \cdot 10^{-4}) = 3,6.$$

Следовательно, для полноты осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ необходимо поддерживать в растворе $\text{pH} > 3,6$. Однако задача заключается не просто в количественном осаждении железа, а в отделении его от магния, присутствующего в растворе.

Магний будет оставаться в растворе до тех пор, пока не будет достигнуто произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$, т. е. условием сохранения Mg^{2+} в растворе будет

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 < \text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}; \text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 6,0 \cdot 10^{-10}.$$

Отсюда

$$[\text{OH}^-] < \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{[\text{Mg}^{2+}]}} \text{ моль/л} \quad \text{или} \quad [\text{OH}^-] < \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{[\text{Mg}^{2+}]}} \text{ моль/л.}$$

Если в исходном растворе $[\text{Mg}^{2+}] = 0,1$ моль/л, то условием невыпадения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ будет

$$[\text{OH}^-] < \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{0,1}} \text{ моль/л}, \quad [\text{OH}^-] < 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

а если $[\text{Mg}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, то

$$[\text{OH}^-] < \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-2}}} \text{ моль/л}, \quad [\text{OH}^-] < 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов Mg^{2+} в растворе в условиях анализа редко превышает 0,1 моль/л, поэтому концентрацию $[\text{OH}^-] < 7,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л можно рассматривать как более или менее общее условие сохранения Mg^{2+} в растворе. Оно соответствует $[\text{H}^+] > 1,0 \cdot 10^{-14} / 7,8 \cdot 10^{-5}$; $[\text{H}^+] > 1,3 \times 10^{10}$ моль/л, или $\text{pH} < 9,9$.

Это не противоречит условию полного осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{pH} > 3,6$). Таким образом, если в растворе будет поддерживаться постоянное значе-

ние pH, не меньшее, чем 3,6, и не большее, чем 9,9, то железо(III) полностью будет в осадке в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а магний целиком останется в растворе. Это условие можно записать в виде формулы: $3,6 < \text{pH} < 9,9$.

Выбранное значение pH практически поддерживают с помощью буферных растворов. При этом учитывается возможность взаимодействия компонентов анализируемой смеси с компонентами буферного раствора. Например, для разделения Fe^{3+} и Mg^{2+} ацетатный буфер нежелателен, поскольку Fe^{3+} образует довольно устойчивые ацетатные комплексы, присутствие которых осложняет разделение. Наиболее подходящим для этого разделения будет аммонийный буфер, так как железо(III) аммиачных комплексов не образует, а устойчивость комплексов магния(II) с аммиаком невелика и их образование даже улучшает разделение.

Состав буферного раствора, обеспечивающего разделение Fe^{3+} и Mg^{2+} , можно найти путем расчета равновесия в водном растворе аммиака в присутствии соли аммония:



Константа этого равновесия равна $1,76 \cdot 10^{-5}$:

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,76 \cdot 10^{-5},$$

откуда

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{[\text{OH}^-]}$$

Если в качестве оптимального значения pH при разделении Fe^{3+} и Mg^{2+} взять pH 7,0, то, очевидно, в этом растворе $[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л и отношение концентраций компонентов буферного раствора составит:

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-7}} = 176,$$

т. е. концентрация солей аммония в буферном растворе должна превышать концентрацию аммиака примерно в 176 раз. Осуществлению этого условия благоприятствует осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из горячего раствора, так как при нагревании содержание аммиака в растворе уменьшается. Осаждение обычно проводят разбавленным раствором аммиака из кислых растворов, поэтому соли аммония образуются при добавлении первых же порций аммиака. Аммиак в анализируемый раствор добавляется до слабого запаха.

В аммиачном буферном растворе также происходит разделение многих других ионов Al^{3+} — Mg^{2+} ; Fe^{3+} — Cu^{2+} и т. д.

14.6.2. Разделение сульфидов

Различие в растворимости сульфидов составило экспериментальную основу аналитической классификации катионов, предложенной Н. А. Меншуткиным еще в 1871 г. Эта классификация не потеряла своего значения до настоящего времени, и идея группового разделения элементов успешно используется при проведении полного химического анализа руд, минералов, горных пород, концентратов и различных продуктов технологической переработки в горнодобывающей промышленности, металлургии, гидроэлектрометаллургии и других отраслях промышленности.

Одной из важнейших операций такого анализа является отделение сульфидов, растворимых в разбавленной хлороводородной кислоте, от сульфидов, в ней нерастворимых. В разбавленной хлороводородной кислоте растворимы сульфиды марганца, железа, цинка и некоторых других элементов. Наименьшее числовое значение PP среди сульфидов этой группы имеет ZnS ($PP_{ZnS} = 2,5 \cdot 10^{-22}$). Нерастворимы в разбавленной хлороводородной кислоте сульфиды кадмия, ртути, меди и других элементов. Наиболее растворимым сульфидом этой группы является CdS ($PP_{CdS} = 1,6 \cdot 10^{-28}$). Разделение сульфидов на группы будет достигнуто, если наиболее растворимый из осажденных сульфидов (CdS) будет полностью в осадке, а наименее растворимый сульфид другой группы (ZnS) полностью останется в растворе.

Критерием полноты осаждения является величина остаточной концентрации иона $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, поэтому если в растворе будет $[Cd^{2+}] < 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, то осаждение CdS и остальных сульфидов этой группы будет полным.

Найдем концентрацию сульфид-иона, отвечающую этому условию:

$$[S^{2-}] \approx \frac{PP_{CdS}}{[Cd^{2+}]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-28}}{1,0 \cdot 10^{-6}} = 1,6 \cdot 10^{-22} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, условием полного осаждения сульфида кадмия будет

$$[S^{2-}] > 1,6 \cdot 10^{-22} \text{ моль/л.}$$

Чтобы осадок сульфида цинка не мог образоваться, произведение концентраций ионов S^{2-} и Zn^{2+} не должно превышать PP_{ZnS} . Если для ориентировочных расчетов принять $[Zn^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, то

$$[S^{2-}] \approx \frac{PP_{ZnS}}{[Zn^{2+}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-22}}{10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, для разделения сульфидов кадмия и цинка необходимо поддерживать концентрацию S^{2-} -ионов в пределах $2,5 \cdot 10^{-20} > [S^{2-}] > 1,6 \cdot 10^{-22}$ моль/л. Практически это осуществляют путем поддержания соответствующей кислотности раствора при насыщении H_2S , которая может быть рассчитана следующим образом. Если $\alpha_{S^{2-}}$ — доля S^{2-} -ионов в растворе, равная по уравнению (6.41)

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2},$$

а $c_{H_2S}^0$ — суммарная концентрация существующих в растворе всех форм H_2S : $c_{H_2S}^0 = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$, то по уравнению (6.35)

$$[S^{2-}] = \alpha_{S^{2-}} c_{H_2S}^0 = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2} c_{H_2S}^0.$$

Отсюда

$$[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2 = \frac{K_1 K_2 c_{H_2S}^0}{[S^{2-}]}.$$

Ориентировочная числовая оценка показывает, что слагаемыми $K_1 [H^+]$ и $K_1 K_2$ можно пренебречь и рассчитать концентрацию ионов водорода по уравнению

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 c_{H_2S}^0}{[S^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13} \cdot 0,1}{[S^{2-}]}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-11}}{\sqrt{[S^{2-}]}}.$$

Величина $c_{H_2S}^0$ принята равной концентрации H_2S в насыщенном водном растворе (0,1 моль/л). Подставляем предельные концентрации S^{2-} . Для

создания в растворе $[S^{2-}] > 1,6 \cdot 10^{-22}$ требуется $[H^+] < \frac{5,0 \cdot 10^{-11}}{\sqrt{1,6 \cdot 10^{-22}}}$ или

$[H^+] < 4$ моль/л. Для обеспечения $[S^{2-}] < 2,5 \cdot 10^{-20}$ моль/л необходимо поддерживать кислотность $[H^+] > \frac{5,0 \cdot 10^{-11}}{\sqrt{2,5 \cdot 10^{-20}}}$, т. е. $[H^+] > 0,3$ моль/л.

Таким образом, условие разделения сульфидов становится эквивалентным условию поддержания концентрации ионов водорода в насыщенном растворе H_2S в пределах: $4,0 > [H^+] > 0,3$.

Если концентрация ионов водорода будет ниже, чем указано, начнется осаждение ZnS , поскольку будет достигнуто его произведение растворимости. Если кислотность будет выше, осаждение CdS будет неполным. Обычно перед насыщением раствора сероводородом устанавливают кислотность 0,3 М HCl . В ходе ре-

акций осаждения кислотность раствора повышается, так как в растворе в результате взаимодействия появляются ионы водорода:



Поэтому к концу осаждения анализируемый раствор часто рекомендуют разбавить водой. Многолетний опыт химиков-аналитиков показывает, что при кислотности 0,3 М НСl достигается полное разделение анализируемых элементов в виде сульфидов. Кислотность 0,3 М НСl как оптимальная величина для разделения сульфидов была известна очень давно — еще до появления теории электролитической диссоциации. С созданием этой теории и экспериментальным определением соответствующих констант равновесия кислотность при осаждении сульфидов получила теоретическое обоснование.

14.6.3. Разделение с использованием комплексообразования

В этих методах разделения используется свойство малорастворимых соединений переходить в раствор под действием веществ, образующих координационные соединения с катионом или анионом осадка. Например, при действии NaOH на растворы соединений железа(III) и алюминия сначала образуются гидроксиды этих элементов:



Добавление избытка NaOH вызывает растворение гидроксида алюминия с образованием гидроксокомплексов:



и понижение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в соответствии с правилом ПР, что приведет к разделению Fe^{3+} и Al^{3+} . Обычно стремятся к тому, чтобы анализируемый ион перешел в осадок, а мешающий образовал комплекс и остался в растворе.

В силикатном и многих других типах анализа для отделения кальция от магния и определения кальция используют оксалат аммония или щавелевую кислоту. Малорастворимый оксалат кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет произведение растворимости $2,3 \cdot 10^{-9}$ и выпадает в осадок, а магний при избытке оксалат-иона образует

комплекс $Mg(C_2O_4)_2^{2-}$ и остается в растворе. Введение в анализируемый раствор комплексообразующих добавок (комплексонов, оксикислот, аминов и т. д.) и регулирование pH позволяют в широких пределах изменять равновесные концентрации ионов и находить оптимальные концентрационные условия разделения самых различных их комбинаций.

14.6.4. Разделение с помощью органических реагентов

Органические реагенты, используемые для осаждения в неорганическом анализе, обладают более высокой селективностью по сравнению с неорганическими осадителями и имеют ряд других ценных аналитических свойств. Осадки неорганических ионов с органическими реагентами наиболее полно отвечают требованиям, которые предъявляются к форме осаждения и к гравиметрической форме. Растворимость соединений, полученных при взаимодействии органических реагентов с неорганическими ионами, очень мала, и полнота осаждения, как правило, достигается уже при небольших избытках осадителя.

Осадки неорганических ионов с органическими соединениями характеризуются достаточной чистотой, почти все обладают кристаллической структурой, поэтому легко фильтруются, имеют стехиометрический состав и небольшой фактор пересчета. Удачное сочетание этих свойств обеспечило органическим реагентам широкое применение в гравиметрическом анализе.

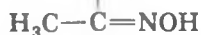
Уже первые опыты применения органических реактивов α -нитроз- β -нафтола М. А. Ильинским (1885), диметилглиоксима Л. А. Чугаевым (1905) показали чрезвычайную перспективность этого направления в аналитической химии. Актуальность теоретических и экспериментальных работ в этой области сохраняется до настоящего времени. Теория применения органических реактивов в аналитической химии обосновывает связь строения и свойств органической молекулы со свойствами ионов в растворе, формами их существования, электронной структурой, зарядом, радиусом и т. д. Установлено, что возможность взаимодействия иона с органическим реагентом зависит от наличия в молекуле органического соединения так называемых *функциональных* или *характерных атомных групп* на данный ион. Такой группой на ион никеля и палладия является $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$, на ион ко-



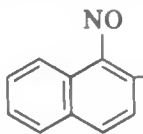
бальта $\begin{array}{c} \text{—C=C—} \\ | \quad | \\ \text{OH NO} \end{array}$, на висмут и осмий $(=\text{N—})\text{—C—NH}_2$ и т. д. На

многие ионы известно несколько характерных групп.

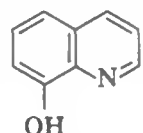
Классическим представителем органических реагентов в гравиметрическом анализе является диметилглиоксим $\text{H}_3\text{C—C=NOH}$



(реагент Чугаева). До настоящего времени диметилглиоксим сохранил большую аналитическую ценность как лучший осадитель никеля при анализе самых различных технических и природных объектов. Он используется также в фотометрическом и некоторых других методах анализа, но основное значение имеет его применение в гравиметрии. Важное практическое значение име-

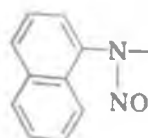
ет α -нитрозо- β -нафтол , количественно осаждаю-

щий кобальт в присутствии никеля. Разнообразные применения в аналитической химии, в том числе в гравиметрическом анали-

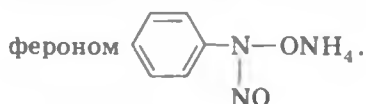
зе, имеет 8-оксихинолин , образующий малораствори-

мые соединения с десятками ионов. Ценными аналитическими свойствами обладает тетрафенилборат натрия $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, осаждающий ионы калия, аммония и некоторые другие. Можно назвать также купферон, антралиловую кислоту, арсеновые кислоты, диантипирилметан и многие другие органические реагенты, эффективно используемые в гравиметрическом анализе.

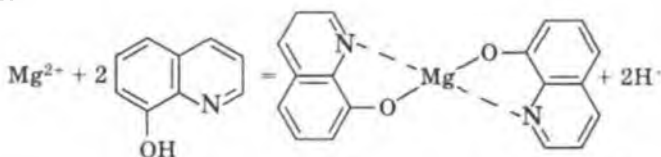
Важной особенностью органических реагентов является возможность конструирования различных молекул-аналогов на основе характерной атомной группировки. Меняя или вводя новые заместители в молекуле, можно повышать селективность, чувствительность, изменять растворимость и другие аналитические свойства реагента. Например, осаждение неокупфероном

 железа, титана, урана и других элементов про-

исходит с большей полнотой, чем осаждение этих элементов куд-



На образование соединений с органическими реагентами существенное влияние оказывает рН раствора, так как в ходе таких реакций обычно происходит выделение ионов водорода в результате диссоциации протона карбоксильной, гидроксильной или другой протонсодержащей группы органического реагента. Например:



В зависимости от рН раствора 8-оксихинолин осаждает

разные элементы:

рН ... 3—12 3—14 4—7 4—10 5—10 5—13 5—14 8—13

Осаждаемый

элемент ... Fe(III) Cu(II) Mo(VI) Al(III) Ti(IV) Zn(II) Cd(II) Mg(II)

Например, для отделения алюминия от магния с помощью 8-оксихинолина осаждение Al(III) проводят в слабокислой среде ацетатного буфера, в которой Mg(II) оксихинолином не осаждается. После отделения алюминия раствор нейтрализуют аммиаком и осаждают оксихинолинат магния.

Общее число органических реагентов, применяемых для осаждения неорганических ионов, насчитывает несколько тысяч, и это количество непрерывно увеличивается вследствие непрекращающихся поисков чувствительных и специфичных осадителей на каждый ион.

14.6.5. Осаждение с коллектором

Если концентрация анализируемого компонента в растворе очень мала, нередко используется метод *осаждения с коллектором*, или носителем. Осаждение с коллектором основано на ис-

пользовании явления соосаждения, когда микрокомпонент выделяется из раствора вместе с осадком специально введенного вещества-коллектора (носителя). В качестве коллектора применяют гидроксиды, сульфиды, фосфаты, сульфаты и другие малорастворимые соединения.

После осаждения на коллекторе осадок можно растворить в небольшом объеме кислоты или другого подходящего растворителя и количественно определить содержание микрокомпонента, концентрация которого увеличится во столько раз, во сколько первоначальный объем анализируемого раствора больше объема, полученного при растворении осадка. Практически увеличение концентрации микрокомпонента происходит на 2—3 порядка, а иногда и больше. Например, при определении малых содержаний свинца в качестве коллектора применяют фосфат кальция. К анализируемому раствору добавляют соль кальция и осаждают фосфатом. Вместе с осаждением кальция происходит соосаждение свинца. Осадок фосфатов растворяют в кислоте и определяют свинец спектрофотометрически или полярографически. Следы многих металлов (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} и др.) количественно соосаждаются с гидроксидом железа(III), следы цинка — с сульфидом кадмия, титана — с гидроксидом алюминия и т. д. Осаждение с коллектором обычно применяется для определения микропримесей с массовыми долями порядка 10^{-4} — $10^{-5}\%$. Соосаждение используется также в технологии, например при получении радия, сульфат которого соосаждается с сульфатом бария.

Очень эффективно применение в анализе органических осадителей, обладающих более высокой селективностью, чем неорганические, и способностью выделять примеси из раствора с концентрацией порядка 10^{-10} — 10^{-12} моль/л.

14.7. Практическое применение

Гравиметрический анализ — один из наиболее универсальных методов. Он применяется для определения почти любого элемента. В большей части гравиметрических методик используется прямое определение, когда из анализируемой смеси выделяется интересный компонент, который взвешивается в виде индивидуального соединения. Часть элементов периодической системы (например, соединения щелочных металлов и некоторые другие) нередко анализируется по косвенным методикам. В этом случае сначала выделяют два определенных компонента, переводят их в

гравиметрическую форму и взвешивают. Затем одно из соединений или оба переводят в другую гравиметрическую форму и снова взвешивают. Содержание каждого компонента определяют путем несложных расчетов.

Определение воды. Знание влажности пробы необходимо для точного расчета результатов анализа и содержания других компонентов. Помимо этого, вода входит в состав многих соединений в определенных стехиометрических отношениях (в кристаллогидратах). Для определения воды разработаны прямые и косвенные методы.

В косвенных методах воду определяют по уменьшению массы пробы при обезвоживании нагреванием или путем выдерживания в эксикаторе с энергичным водоотнимающим веществом (P_2O_5 , концентрированная H_2SO_4 и др.). Метод дает правильные результаты, если при этом в пробе не происходит никаких других процессов, кроме удаления воды, т. е. проба не содержит других летучих веществ.

Для определения влажности пробу обычно выдерживают при температуре 105 или 110 °С до постоянной массы. Стехиометрическая или кристаллизационная вода при этом удаляется не всегда, а обезвоживание некоторых веществ, например гидроксидов железа, алюминия и др., требует уже значительно более высокой температуры (700—800 °С и выше). При определении влажности органических веществ часто используется нагревание в вакууме при температуре ниже 100 °С.

В прямых методах определения воды водяные пары поглощаются осушителем — специальным веществом, энергично поглощающим влагу ($CaCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$ и др.). Содержание воды определяется по увеличению массы осушителя, конечно, если он не поглощает других веществ, кроме воды.

Определение кремниевой кислоты. Кремниевая кислота или ее соли входят в состав многих горных пород, руд и других объектов. При обработке горных пород или минералов кислотой в осадке остается кремниевая кислота с переменным содержанием воды. Если анализ начинается со сплавления пробы, гидратированная кремниевая кислота образуется при кислотном выщелачивании плава. Большинство элементов при такой обработке образуют растворимые соединения и легко отделяются от осадка фильтрованием. Однако разделение может быть неполным, так как гидратированная кремниевая кислота может частично проходить через фильтр в виде коллоидного раствора. Поэтому перед фильтрованием осадок кремниевой кислоты стремятся

полностью дегидратировать выпариванием с хлороводородной кислотой. При прокаливании кремниевая кислота переходит в безводный SiO_2 , который является гравиметрической формой. По его массе часто рассчитывают результат анализа. Гидратированный диоксид кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ является отличным адсорбентом, поэтому осадок SiO_2 оказывается загрязненным адсорбированными примесями. Истинное содержание диоксида кремния определяют путем обработки прокаленного осадка фтороводородной кислотой при нагревании, в результате чего образуется летучий SiF_4 :



Убыль в массе после обработки осадка фтороводородной кислотой равна содержанию SiO_2 в пробе.

Определение железа и алюминия. При анализе силикатов, известняков, некоторых руд и других горных пород эти элементы часто определяют гравиметрическим методом в смеси с титаном, марганцем и фосфатом как сумму так называемых полуторных оксидов. Обычно после отделения кремниевой кислоты в кислом растворе проводят осаждение сульфидов (меди и других элементов) и в фильтрате после удаления сероводорода осаждают сумму полуторных оксидов аммиаком в аммиачном буферном растворе. Осадок гидроксидов промывают декантацией и переосаждают, после чего фильтруют, промывают и прокаливают. Прокаленный осадок содержит оксиды Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 . Иногда анализ на этом заканчивается, так как бывает достаточно определить только сумму оксидов и не требуется устанавливать содержание каждого компонента. При необходимости более детального анализа прокаленный осадок сплавляют с пиросульфатом калия для перевода оксидов в растворимые сульфаты и после растворения плава определяют в растворе отдельные компоненты — железо титриметрическим или гравиметрическим методом, титан и марганец — фотометрическим и фосфор — гравиметрическим (марганец и фосфор анализируются обычно из отдельной навески). Содержание алюминия рассчитывают по разности. Прямое гравиметрическое определение железа в сумме полуторных оксидов основано на восстановлении Fe(III) сероводородом до Fe(II) и осаждении FeS в аммиачной среде в присутствии винной кислоты как маскирующего агента. Осадок FeS растворяют в HCl , окисляют при нагревании азотной кислотой и осаждают гидроксид железа(III) аммиаком. Анализ заканчивают взвешиванием прокаленного Fe_2O_3 .

Определение калия и натрия. Гравиметрическое определение щелочных металлов относится к сравнительно сложным анализам главным образом из-за большой растворимости солей этих металлов. Калий и натрий могут быть определены один в присутствии другого, но нередко применяется и косвенный анализ: определяют сумму хлоридов или сульфатов этих металлов, затем содержание одного из них устанавливают экспериментально, а содержание другого рассчитывают по разности. Иногда используют метод определения суммарной массы хлоридов калия и натрия, а затем после обработки H_2SO_4 — суммарной массы их сульфатов. Если m_1 — масса хлоридов, m_2 — масса сульфатов, а ω — массовая доля (%) KCl в осадке хлоридов, то

$$\frac{m_1 \omega M(K_2SO_4)}{100 \cdot 2M(KCl)} + \frac{m_1 (100 - \omega) M(Na_2SO_4)}{100 \cdot 2M(NaCl)} = m_2$$

откуда легко рассчитывается ω .

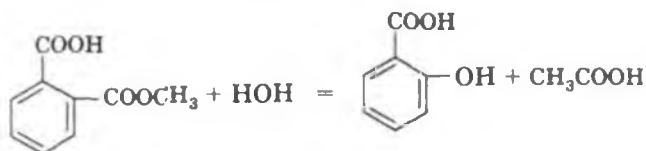
Калий в присутствии натрия может быть осажден в виде K_2PtCl_6 или $KClO_4$. В настоящее время соединения платины для этой цели почти не применяют в связи с их большой стоимостью. Растворимость перхлората калия в воде резко уменьшается в присутствии органических жидкостей. На практике часто используют осаждение $KClO_4$ в присутствии смеси равных частей *n*-бутилового спирта и этилацетата. Гравиметрической формой является $KClO_4$, высушенный при $350^\circ C$. Натрий в присутствии калия осаждается цинкуранилацетатом как тройной ацетат состава $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2Zn \cdot 3(CH_3COO)_2UO_2$, и это же соединение в виде воздушно-сухого осадка является гравиметрической формой.

Определение органических соединений. В гравиметрическом анализе органических соединений используется способность некоторых реагентов вступать во взаимодействие с функциональными группами (карбонильной, азо-, сулфо- и т. д.). Таким образом, становится возможным анализировать целый класс веществ, имеющих данную атомную группу. Например, соединения, содержащие метоксигруппу, определяются по схеме:

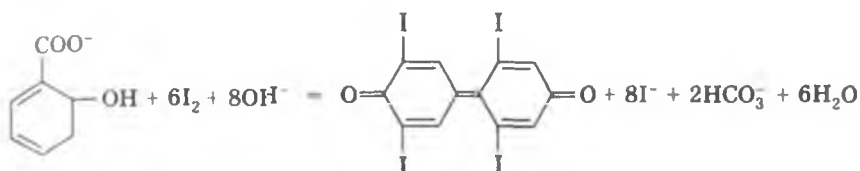


Результат анализа рассчитывается по массе гравиметрической формы AgI .

При анализе ацетилсалициловой кислоты (аспирина) сначала проводят реакцию взаимодействия с водой:



Образующуюся салициловую кислоту иодируют в растворе Na_2CO_3 :



Осадок тетраиодфениленхинона высушивают и взвешивают.

В последнее время успешно развивается гравиметрический анализ органических соединений.

14.8. Общая оценка метода

Наиболее существенным достоинством гравиметрического метода является высокая точность анализа. Обычная погрешность гравиметрического определения составляет 0,1—0,2%. При анализе пробы сложного состава погрешность возрастает до нескольких процентов за счет несовершенства методов разделения и выделения анализируемого компонента. К числу достоинств гравиметрического метода относится также отсутствие каких-либо стандартизаций или градуировок по стандартным образцам, необходимых почти в любом другом аналитическом методе. Для расчета результатов гравиметрического анализа требуется знание лишь молярных масс и стехиометрических соотношений.

Селективность гравиметрического анализа невысока в связи с отсутствием соответствующих реагентов на большинство ионов. Одним из наиболее селективных является гравиметрическое определение никеля в виде диметилглиоксима, но такие примеры единичны и гравиметрические методы, как правило, требуют предварительного химического разделения с целью выделения анализируемого компонента.

Существенным недостатком гравиметрического метода является длительность определений. Это практически исключает применение гравиметрического анализа, например, для текущего технологического контроля производства и там, где быстрота выполнения анализа имеет решающее значение.

Чаще всего гравиметрический метод применяют для определения основных компонентов пробы, когда на выполнение анализа отводится несколько часов или десятков часов, для анализа эталонов, используемых в других методах, в арбитражном анализе, для установления состава минералов, различных веществ, включая синтезированные, состава различных композиций и т. д. Практическое применение гравиметрического метода остается очень широким.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие основные операции применяют в гравиметрическом анализе?
2. Что называют формой осаждения, гравиметрической формой и фактором пересчета (гравиметрическим множителем)?
3. Какие требования предъявляют к форме осаждения и к гравиметрической форме?
4. В чем заключается сущность гомогенного осаждения?
5. Какие наиболее распространенные органические реагенты используют в гравиметрическом анализе?
6. Что такое относительное пересыщение? Как оно связано с размером кристаллов?
7. Как влияет на размер кристаллов температура раствора, количество осадителя, присутствие в растворе посторонних электролитов?
8. Какие ионы будут осаждаться на поверхности осадка при добавлении избытка осадителя в процессе осаждения Na_2SO_4 раствором BaCl_2 ?
9. Какие основные способы разделения используются в гравиметрии?
10. Какие процессы происходят при настаивании осадка с маточным раствором?
11. На чем основано селективное осаждение CaC_2O_4 в присутствии Mg^{2+} ?
12. Какими достоинствами обладает диметилглиоксим как реактив для определения никеля?
13. С какой целью используют переосаждение? Как его осуществляют?

Компьютерное моделирование равновесий в растворах по программе RRSU

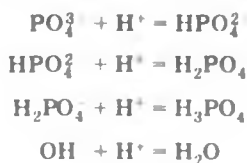
15.1. Сущность алгоритма Бринкли

В настоящее время накоплен достаточно большой экспериментальный материал по формам существования веществ в растворе и их термодинамическим характеристикам, что позволяет осуществлять компьютерное моделирование сложных равновесных систем и прогнозировать их свойства.

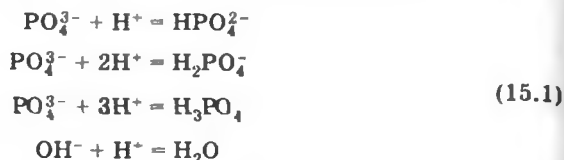
Строгий расчет равновесного состава сложного многокомпонентного раствора представляет собой достаточно трудоемкую вычислительную задачу, и в «докомпьютерную» эпоху такие расчеты выполнялись лишь для простых систем с использованием более или менее оправданных допущений и естественных ограничений. Соответственно и выводы из результатов таких расчетов носили полуколичественный или качественный характер. В настоящее время разработаны алгоритмы универсальных программ, позволяющие проводить достаточно строгий расчет равновесного состава систем практически любой степени сложности. В настоящем пособии приводится вариант одного из наиболее удачных алгоритмов, предложенный Бринкли (Brinkley S.R.).

Возьмем, например, водный раствор фосфата натрия Na_3PO_4 известной концентрации и добавим к этому раствору определенное количество раствора HCl также известной концентрации. После смешения реагентов в растворе находятся в равновесии следующие частицы: H^+ , OH^- , H_2O , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 , Cl^- , Na^+ . Равновесные концентрации некоторых частиц могут быть исчезающе малыми, но по закону действующих масс не могут быть нулевыми. Необходимо рассчитать равновесные концентрации частиц в растворе после смешения Na_3PO_4 и HCl .

В растворе устанавливаются следующие равновесия:



В качестве реакций, описывающих равновесия в системе, можно взять суммарные реакции ассоциации H^+ и PO_4^{3-} :



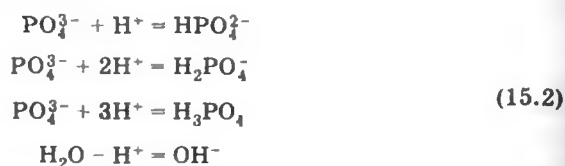
Взаимодействия в этой системе могут быть также описаны набором реакций ступенчатой основной диссоциации PO_4^{3-} :



или же суммарными реакциями вида:



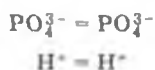
Для компьютерного расчета необходимо представлять равновесные реакции в системе набором уравнений типа (15.1). Их записывают в таком виде, чтобы в правой части каждого уравнения реакции находилась только одна частица со стехиометрическим коэффициентом, равным единице. Стехиометрические коэффициенты частиц в левой части уравнений реакций могут быть отрицательными (и дробными):



Частицы PO_4^{3-} и H^+ , записанные в левой части набора уравнений (15.2), называют *базисными частицами*, а частицы, записанные в правой части уравнений, — *продуктами реакций*. Запись реакций вида (15.2) называют *канонической формой*.

Молекула воды, которая является растворителем, в набор базисных частиц, как правило, в явном виде не включается по той причине, что концентрация H_2O практически постоянна. При расчете равновесного состава обычно используют не константу диссоциации воды $K_{\text{дисс } H_2O} = [H^+][OH^-] / [H_2O]$, а ионное произведение воды $K_w = [H^+][OH^-]$.

Из соображений формального удобства набор реакций (15.2) дополняют так называемыми *формальными (тривиальными)* реакциями получения базисных частиц из самих себя:



Окончательный полный набор реакций в системе записывается в виде матрицы стехиометрических коэффициентов базисных частиц. В рассматриваемом случае матрица имеет вид, показанный в табл. 15.1. Неявная базисная частица H_2O участвует в реакции (f), однако в матрице стехиометрических коэффициентов эта частица не представлена из соображений, которые будут обсуждены позднее.

Таблица 15.1. Матрица стехиометрических коэффициентов частиц PO_4^{3-} и H^+

Неявные базисные частицы	Стехиометрические коэффициенты для базисных частиц		Продукты реакций	
	PO_4^{3-}	H^+		
H_2O	1	0	PO_4^{3-}	(a)
	0	1	H^+	(b)
	1	1	HPO_4^{2-}	(c)
	1	2	H_2PO_4^-	(d)
	1	3	H_3PO_4	(e)
	0	-1	OH^-	(f)

Базисные частицы могут быть заменены другими. Заменяем, например, частицу PO_4^{3-} на H_3PO_4 (табл. 15.2). Заметим, что в наборе реакций табл. 15.2 в отличие от набора табл. 15.1 реакция (a) стала неформальной, а реакция (e) превратилась в формальную. Алгоритм расчета предусматривает замену базисных частиц в процессе расчета для его ускорения.

Таблица 15.2. Матрица стехиометрических коэффициентов частиц H_3PO_4 и H^+

Неявные базисные частицы	Стехиометрические коэффициенты для базисных частиц		Продукты реакций	
	H_3PO_4	H^+		
H_2O	1	-3	PO_4^{3-}	(a)
	0	1	H^+	(b)
	1	-2	HPO_4^{2-}	(c)
	1	-1	H_2PO_4^-	(d)
	1	0	H_3PO_4	(e)
	0	-1	OH^-	(f)

В качестве еще одного примера сделаем в наборе реакций табл. 15.2 замену базисной частицы H^+ на OH^- (табл. 15.3).

Т а б л и ц а 15.3. Матрица стехиометрических коэффициентов частиц H_3PO_4 и OH^-

Неявные базисные частицы	Стехиометрические коэффициенты для базисных частиц		Продукты реакций	
	H_3PO_4	OH^-		
$-3\text{H}_2\text{O}$	1	3	PO_4^{3-}	(a)
H_2O	0	-1	H^+	(b)
$-2\text{H}_2\text{O}$	1	2	HPO_4^{2-}	(c)
$-\text{H}_2\text{O}$	1	1	H_2PO_4^-	(d)
	1	0	H_3PO_4	(e)
	0	1	OH^-	(f)

Таким образом, любую систему можно описать набором реакций в канонической форме:

$$\sum_{j=1}^N \nu_{ij} B_j = A_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, M, \quad (15.3)$$

где ν_{ij} — стехиометрические коэффициенты; B_j — символ частиц базиса; A_i — символ продуктов реакций; N — число базисных частиц; M — число продуктов реакций (общее число частиц).

Набор базисных частиц B_j называют *базисом* системы. Базис должен удовлетворять требованиям *полноты* и *независимости*. Требование полноты означает, что любую частицу A_i можно получить из базисных частиц по реакции вида (15.3). При независимом базисе реакции вида (15.3) имеют единственный набор стехиометрических коэффициентов, причем реакции, где в качестве продуктов фигурируют частицы базиса, являются формальными.

Каждая из реакций системы (15.3) характеризуется концентрационной константой равновесия закона действующих масс. Числовые значения констант равновесия должны быть известны. Для формальных реакций, например для реакции $\text{PO}_4^{3-} = \text{PO}_4^{3-}$, константа равновесия $K = [\text{PO}_4^{3-}]/[\text{PO}_4^{3-}]$ равна 1. В общем виде концентрационная константа равновесия реакции вида (15.3) равна:

$$K_i = [A_i] / \prod_{j=1}^N [B_j]^{\nu_{ij}}, \quad (15.4)$$

где Π — символ произведения, а в квадратных скобках обозначены равновесные молярные концентрации соответствующих частиц. Например, для реакции (e) в табл. 15.1 константа равновесия равна:

$$K = [\text{H}_3\text{PO}_4]/([\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]^3).$$

Выразим из формулы (15.4) равновесную концентрацию продукта реакции:

$$[A_i] = K_i \prod_{j=1}^N [B_j]^{v_{ij}}. \quad (15.5)$$

Составим систему N уравнений материального баланса базисных частиц в наборе реакций вида (15.3):

$$c(B_k) = \sum_{i=1}^M v_{ik}[A_i], \quad k = 1, 2, 3, \dots, N, \quad (15.6)$$

где $c(B_k)$ — общая молярная концентрация базисной частицы.

Например, для базиса табл. 15.1 система уравнений материального баланса имеет вид:

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = 1[\text{PO}_4^{3-}] + 0[\text{H}^+] + 1[\text{HPO}_4^{2-}] + 1[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 1[\text{H}_3\text{PO}_4] + 0[\text{OH}^-];$$

$$c(\text{H}^+) = 0[\text{PO}_4^{3-}] + 1[\text{H}^+] + 1[\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 3[\text{H}_3\text{PO}_4] - 1[\text{OH}^-].$$

Подставим в соотношение (15.6) значения $[A_i]$ из формулы (15.5) и получим:

$$c(B_k) = \sum_{i=1}^M v_{ik} K_i \prod_{j=1}^N [B_j]^{v_{ij}}, \quad k = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (15.7)$$

$c(B_k)$ может быть определена методами химического анализа, поэтому в гомогенном растворе она соответствует аналитической концентрации. Уравнения материального баланса базисных частиц для гетерогенной системы имеют особенность, которая обсуждается ниже (см с. 317).

Система нелинейных уравнений вида (15.7) решается итерационным методом Ньютона относительно $[B_j]$, а затем по формуле (15.5) находятся равновесные концентрации $[A_i]$ продуктов реакций.

Метод Бринкли не имеет принципиальных ограничений на количество и стехиометрию равновесных реакций. Для расчета необходимо правильно описать равновесия в системе набором линейно-независимых уравнений реакций вида (15.3), знать кон-

центрационные константы равновесия этих реакций и общие (аналитические) концентрации базисных частиц.

Рассмотрим более подробнее некоторые формальные приемы составления набора уравнений реакций канонической формы (15.3). Начинать составление удобнее всего с записи в столбик всех частиц системы — продуктов реакций. Этим самым удовлетворяется требование полноты — любая частица может быть получена по реакции вида (15.3). Затем следует выяснить, сколько частиц нужно взять в качестве базисных и какие частицы выбрать в базис. Базис может быть сформирован из разных частиц, но число базисных частиц остается одинаковым.

Формально все частицы системы можно разделить на два вида: «простые» и «сложные». «Простые» частицы не могут распадаться в данной системе на составляющие, «сложные» частицы состоят из «простых» и находятся с ними в термодинамическом равновесии. В системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ «простыми» частицами будут ионы PO_4^{3-} , H^+ , OH^- , Na^+ , Cl^- , а «сложными» — H_2O , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 . Поскольку все «сложные» частицы могут быть получены из «простых», то для описания системы достаточно взять число базисных частиц, равное числу «простых» частиц. Среди «простых» частиц могут быть частицы, не участвующие в образовании «сложных». Такими частицами в нашем примере являются ионы Na^+ и Cl^- . В наборе уравнений реакций они будут участвовать только в формальных реакциях, и уравнения материального баланса для них будут выглядеть как $c(\text{Na}^+) = [\text{Na}^+]$ и $c(\text{Cl}^-) = [\text{Cl}^-]$. Решать эти уравнения не требуется, поэтому «простые» частицы, не участвующие в образовании «сложных», включать в базис не следует. Таким образом, число базисных частиц должно быть равно числу «простых» частиц, из которых состоят «сложные» частицы системы.

В системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ число таких частиц равно трем: PO_4^{3-} , H^+ , OH^- . Казалось бы, проще всего именно эти частицы и использовать в качестве базисных. Однако это не так. Если H^+ и OH^- одновременно включить в базис, тогда в наборе уравнений реакций будет фигурировать реакция $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ и в материальные балансы по H^+ и OH^- будет входить большая величина равновесной концентрации воды: $c(\text{H}^+) = [\text{H}_2\text{O}] + [\text{H}^+] + \dots$; $c(\text{OH}^-) = [\text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}^-] + \dots$. Для оптимизации вычислительного процесса решения системы уравнений (15.7) необходимо, чтобы в качестве базисных были выбраны частицы с наибольшей равно-

весной концентрацией. Для этого H_2O следует включить в базис взамен H^+ или OH^- , причем лучше в неявном виде, как это сделано в табл. 15.1—15.3. Представление молекул растворителя (H_2O) в наборе базисных частиц в неявном виде удобно тем, что позволяет не учитывать H^+ и OH^- , входящие в молекулу H_2O , в левой части уравнений материального баланса по H^+ и OH^- .

Из этих же соображений в случае гетерогенных систем, например осадок—раствор, в набор базисных частиц нужно включать в неявном виде частицы осадка взамен какой-либо простой частицы, входящей в состав осадка. Рассмотрим, например, систему « $Sb_2O_3\downarrow$ — раствор сильной кислоты». В растворе сурьма может существовать в виде ионов Sb^{3+} и SbO^+ . Если взять базис из «простых» частиц Sb^{3+} , H^+ и H_2O , то $Sb_2O_3\downarrow$ будет фигурировать в качестве продукта реакции: $2Sb^{3+} + 3H_2O - 6H^+ = Sb_2O_3\downarrow$. В материальный баланс по Sb^{3+} будут входить такие не имеющие физического смысла величины, как равновесная и общая концентрации осадка Sb_2O_3 в растворе. Это затруднение легко устранить, если взять $Sb_2O_3\downarrow$ в качестве неявной базисной частицы. Уравнения реакций в этом случае будут выглядеть следующим образом (табл. 15.4).

Таблица 15.4. Уравнения реакций и константы равновесия в системе $Sb_2O_3 - H^+$

Неявные базисные частицы	Стехиометрические коэффициенты для базисной частицы H^+	Продукты	Константы равновесия
	1	H^+	$K_1 = [H^+]/[H^+] = 1$
$(-3/2 H_2O) (1/2Sb_2O_3)$	3	Sb^{3+}	$K_2 = [Sb^{3+}]/[H^+]^3$
$(-1/2 H_2O) (1/2Sb_2O_3)$	1	SbO^+	$K_3 = [SbO^+]/[H^+]$
(H_2O)	-1	OH^-	$K_4 = [OH^-]/[H^+]^{-1}$

Хотя стехиометрический коэффициент одной явной базисной частицы H^+ в первой и третьей реакциях одинаков, однако концентрации продуктов ($[H^+]$ в первой — и $[SbO^+]$ в третьей реакции) разные, так как различны значения констант равновесия этих реакций.

Любую частицу базиса можно заменить другой при условии, что в состав этих двух частиц входит одна и та же «простая» части-

ца. Стехиометрические коэффициенты, константы равновесия и общие концентрации частиц при смене базиса меняются. Составление матрицы стехиометрических коэффициентов обычно затруднений не вызывает. Несложно рассчитать и константы равновесия путем комбинации соответствующих справочных или иных величин. Например, в табл. 15.1 для реакции (d) $\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{PO}_4^-$; $K = 1/(K_2K_3)$, где K_2 и K_3 — значения констант диссоциации H_3PO_4 по II и III ступеням соответственно, а в табл. 15.3 для реакции (d) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$, $K = K_1/K_w$, где K_1 — значение константы диссоциации H_3PO_4 по I ступени.

Несколько сложнее правильно задать общие концентрации базисных частиц. Пусть в приведенном примере к 100 мл 0,1 М Na_3PO_4 добавили 10 мл 0,1 М HCl и довели общий объем ($V_{\text{общ}}$) до 200 мл водой. При использовании базиса табл. 15.1 необходимо задать общие концентрации PO_4^{3-} и H^+ . Очевидно, что $c(\text{PO}_4^{3-}) = c(\text{Na}_3\text{PO}_4)$:

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{c(\text{Na}_3\text{PO}_4)_{\text{исх}} V(\text{Na}_3\text{PO}_4)_{\text{исх}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{0,1 \cdot 100}{200} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Поскольку H_2O входит в набор базисных частиц в неявном виде и не представлена в уравнениях материального баланса, общая концентрация H^+ будет равна общей концентрации HCl :

$$c(\text{H}^+) = c(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl})_{\text{исх}} V(\text{HCl})_{\text{исх}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{0,1 \cdot 10}{200} = 0,005 \text{ моль/л.}$$

Если проводить расчет в базисе табл. 15.2, то $c(\text{PO}_4^{3-}) = c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,05$ моль/л. Но в этом случае $c(\text{H}^+) = c(\text{HCl}) - 3c(\text{Na}_3\text{PO}_4)$, так как 3 моль H^+ уже связаны с 1 моль PO_4^{3-} в H_3PO_4 . $c(\text{H}^+) = 0,005 - 3 \cdot 0,05 = -0,14$ моль/л. Здесь появилось непривычное для химика отрицательное значение общей концентрации ионов водорода, что, однако, не лишает расчет физического смысла. Это значение показывает недостающую в растворе концентрацию H^+ для полного связывания PO_4^{3-} в H_3PO_4 .

Если базисными являются частицы H_3PO_4 и OH^- (см. табл. 15.3), то концентрация H_3PO_4 , как и в предыдущем базисе, равна $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,05$ моль/л. Общая концентрация OH^-

равна $c(\text{OH}^-) = -c(\text{H}^+) = -\{c(\text{HCl}) - 3c(\text{H}_3\text{PO}_4)\} = -(0,005 - 3 \times 0,05) = 0,145$ моль/л. Почему это так? Можно представить, что к исходному раствору Na_3PO_4 добавили HCl до полного превращения Na_3PO_4 в H_3PO_4 , а затем добавили щелочь до такой концентрации, при которой полученный состав соответствует составу раствора при смешении 100 мл 0,1 М Na_3PO_4 и 10 мл 0,1 М HCl . Разумеется, компьютер трудно запрограммировать на такие рассуждения. Однако пересчет всех величин при замене базисной частицы можно выполнить с помощью линейных преобразований исходного набора уравнений реакций.

Пусть в исходном наборе реакций вида (15.3) требуется заменить частицу B_k частицей A_l . Такая замена возможна, если стехиометрический коэффициент при частице B_k в l -м уравнении не равен нулю ($v_{lk} \neq 0$). Просуммируем каждую i -ю реакцию с l -й, умножив последнюю на $-(v_{lk}/v_{ik})$:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^N v_{ij} B_j = A_i \\ + & \frac{-v_{lk}}{v_{ik}} \sum_{j=1}^N v_{ij} B_j = -\frac{v_{lk}}{v_{ik}} A_l \\ \hline & \sum_{j=1}^N (v_{ij} - \frac{v_{lk}}{v_{ik}} v_{ij}) B_j = A_i - \frac{v_{lk}}{v_{ik}} A_l \end{aligned} \quad (15.8)$$

В суммарной реакции коэффициент при B_k обратится в нуль. Перенесем из правой части уравнения в левую частицу A_l как k -ю частицу нового базиса. Таким образом, новые элементы матрицы стехиометрических коэффициентов v'_{ij} связаны с элементами исходного базиса соотношениями:

$$v'_{ij} = v_{ij} - \frac{v_{lk}}{v_{ik}} v_{ij} \text{ для } j \neq k, \quad v'_{ik} = v_{ik}/v_{ik} \quad (15.9)$$

Значения констант равновесия реакций в новом базисе равны:

$$K'_i = K_i / (K_i \frac{v_{lk}}{v_{ik}}). \quad (15.10)$$

Новые значения общих концентраций частиц базиса рассчитываются по формулам:

$$c'(B_j) = c(B_j) - c(B_k) \frac{v_{lj}}{v_{lk}} \text{ для } j \neq k; \quad c'(B_k) = c(B_k)/v_{lk}. \quad (15.11)$$

15.2. Описание программы RRSU

15.2.1. Блок-схема программы

По изложенному алгоритму разработана программа RRSU (латинская аббревиатура «Расчет равновесных составов универсальный»), предназначенная для работы на совместимом с IBM персональном компьютере в среде MS DOS.

Блок-схема программы расчета одного варианта задания дана на рис. 15.1.

В блоке 1 осуществляется ввод исходных данных в режиме диалога. Стехиометрические коэффициенты формальных реакций формируются автоматически в первых N строках матрицы ν , первым N элементам вектора $\lg K$ и всему массиву равновесных концентраций продуктов реакций присваиваются нулевые значения.

В блоке 2 происходит формирование оптимального базиса. Исходный базис преобразуется в базис с неотрицательными об-



Рис. 15.1. Блок-схема программы RRSU

щими концентрациями базисных частиц и минимальной суммой $\lg K$ реакций. Такое преобразование обеспечивает выбор в базис частиц, равновесные концентрации которых наиболее близки к общим концентрациям. Пересчет значений v_{ij} , $\lg K$ и $c(B_j)$ при замене базисной частицы осуществляется по формулам (15.9)—(15.11). Затем задаются приближенные значения равновесных концентраций базисных частиц. Если $c(B_j) > 0$, тогда $[B_j] = c(B_j)$, иначе $[B_j] = 1 \cdot 10^{-7}$.

В блоке 3 формируется система уравнений материальных балансов базисных частиц. Равновесные концентрации продуктов реакции вычисляются по формуле

$$[A_i] = \exp(\ln K_i + \sum_j v_{ij} \cdot \ln B_j), \quad \text{где } j = 1, 2, \dots, N.$$

Рассчитываются элементы вектора невязок G системы уравнений материальных балансов:

$$G_i = \left\{ \sum_j v_{ij} \cdot [A_j] \right\} - c(B_i), \quad \text{где } i = 1, 2, \dots, M,$$

а также элементы матрицы Якоби:

$$DG = \begin{vmatrix} \partial G_1 / \partial \ln[B_1] & \dots & \partial G_1 / \partial \ln[B_N] \\ \vdots & & \vdots \\ \partial G_N / \partial \ln[B_1] & \dots & \partial G_N / \partial \ln[B_N] \end{vmatrix}$$

Элементы матрицы Якоби рассчитываются по формуле

$$\partial G_N / \partial \ln[B_k] = \sum_i v_{ik} \cdot v_{iN} \cdot [A_i], \quad \text{где } i = 1, 2, \dots, M.$$

Вектор поправок $\delta \ln[B]$ к текущим приближенным величинам $\ln[B_j]$ находится по формуле

$$\delta \ln[B] = DG^{-1} \cdot G,$$

где (-1) — символ обращения матрицы.

В блоке 4 осуществляется анализ на окончание расчета. Находится максимальное по модулю значение элементов вектора $\delta \ln[B]$. Если $|\delta \ln[B]_{\max}| < \xi = 1 \cdot 10^{-6}$, то следует переход в блок 6, иначе переход в блок 5. Заданная в программе точность расчета $\xi = 1 \cdot 10^{-6}$ соответствует относительной ошибке расчета $[B]$, равной $10^{-4}\%$. Кроме того, в блоке 4 контролируется число итераций. Если число итераций превысило 50 и при этом $|\delta \ln[B]_{\max}| > 1 \cdot 10^{-4}$, то происходит аварийный останов с параметром ошибки типа 1.

В блоке 5 рассчитывается вектор новых уточненных значений величин $\ln [B]$ по формуле

$$\ln [B]^{(p+1)} = \ln [B]^p - A^p \cdot \delta \ln [B]^p,$$

где p — номер приближения, A — демпфирующие множители, равные: при $\delta \ln [B_k] < 1$ $[A_k] = 1$, при $\delta \ln [B_k] > 1$ $A_k = 1/\delta \ln [B_k]$.

В блоке 6 рассчитываются равновесные концентрации всех частиц по формуле (15.5) и контролируется выполнение материальных балансов базисных частиц [уравнение (15.6)]. Если максимальное значение невязок материальных балансов превышает $1 \cdot 10^{-4}$, то происходит аварийный останов с параметром ошибки типа 2. В многолетней практике применения программы RRSU пока еще не обнаружены системы, расчет которых оказался бы невозможен из-за ошибок типа 1 или 2. Аварийный останов обычно связан с ошибками в исходных данных.

После успешного завершения расчета одного варианта задания (одного набора общих концентраций базисных частиц) осуществляется переход к расчету следующего варианта, т. е. расчета равновесного состава раствора с теми же базисными частицами и продуктами реакций, но с другими значениями общих концентраций базисных частиц. Этот цикл на рис. 15.1 не указан.

15.2.2. Возможности программы

Кроме изложенного алгоритма расчета равновесного состава раствора по общим концентрациям базисных частиц, программа RRSU позволяет проводить расчеты *систем с частично заданным равновесным составом*, т. е. с известными равновесными концентрациями одной или двух базисных частиц и известными общими концентрациями остальных. Например, расчет диаграмм долевого распределения аниона слабой кислоты по его протонированным формам в зависимости от pH раствора или долевого распределения катиона по его комплексным формам в зависимости от равновесной концентрации лиганда. В этом случае при расчете используются значения равновесных концентраций какой-либо одной или двух базисных частиц, а в результате расчета находятся общие концентрации этих частиц, обеспечивающие заданные равновесные.

Программа RRSU позволяет проводить расчет равновесных составов серии растворов, полученных в результате последовательного прибавления одного раствора к другому — *вариант титрования*. В этом варианте задаются общие концентрации ба-

зисных частиц в титруемом растворе и в растворе титранта. Пересчет общих концентраций после смешения растворов производится программой по формуле

$$c = (c_1V_1 + c_2V_2)/(V_1 + V_2).$$

Эта формула является приближенной, так как предполагает аддитивность объемов. Если погрешность за счет неаддитивности объемов недопустимо велика, то вариант титрования использовать нельзя.

Программа рассчитывает также долевое распределение какой-либо частицы базиса B_n по ее равновесным формам по формуле

$$\alpha_{ki} = \{v_{ki}[A_i]/c(B_n)\}100\%.$$

Для удобства построения диаграмм распределения рассчитываются также и значения $p[A_l] = -\lg [A_l]$, где l — номер частицы, в зависимости от концентрации которой строят диаграмму.

Таким образом, возможны четыре варианта задания:

- расчет системы по известным общим концентрациям базисных частиц;
- расчет системы при частично заданном равновесном составе;
- расчет системы в варианте титрования по известным общим концентрациям базисных частиц в титруемом растворе и в растворе титранта;
- расчет системы в варианте титрования при частично заданном равновесном составе.

Максимальная размерность задачи:

число базисных частиц ... 10

общее число частиц ... 40

число рассчитываемых точек ... 50

15.2.3. Инструкция к программе

Программа RRSU работает под управлением MS DOS и состоит из загрузочного файла `rrsu_pas.exe`, двух вспомогательных файлов `egavga.bgi` и `trip.chr` и четырех тестовых файлов исходных данных:

- `test1` — расчет системы с известными общими концентрациями всех базисных частиц;
- `test2` — расчет системы с известными общими концентрациями всех базисных частиц в варианте титрования;

- test3 — расчет системы с частично заданным равновесным составом (известны равновесные концентрации одной или двух частиц базиса и общие концентрации остальных);
- test4 — расчет системы с частично заданным составом в варианте титрования.

Тестовые файлы демонстрируют структуру файлов исходных данных и служат для проверки работоспособности программы RRSU.

После запуска программы (файл `rrsu_pas.exe`) и появления заставки нажимают клавишу ENTER.

Аварийный останов программы осуществляется одновременным нажатием клавиш CTRL и BREAK.

Исходные данные вводятся с клавиатуры в режиме диалога и записываются в файл исходных данных, имя которого задает пользователь. Если не указан путь в имени файла, то он открывается программой в той же директории (папке), где находится программа RRSU, т. е. в текущей директории (папке).

При вводе матрицы стехиометрических коэффициентов и логарифмов констант равновесия реакций вводить коэффициенты и $\lg K$ для формальных (тривиальных) реакций не нужно, так как они автоматически формируются и записываются в файл исходных данных.

После ввода всех данных рекомендуется выйти в DOS, проверить и при необходимости исправить данные с помощью системного редактора. Затем нужно вновь запустить программу RRSU и выбрать в меню ввод данных из файла.

Если доленое распределение рассчитывать не нужно, то указать номер частицы для $p[X]$, равным нулю.

При просмотре результатов на мониторе: пролистывание данных — ENTER, выход в меню — ESC.

При формировании матрицы стехиометрических коэффициентов реакций в системе с частично заданным составом базисные частицы с известными равновесными концентрациями необходимо ставить первыми.

При вводе концентраций базисных частиц в варианте титрования следует обратить внимание на то, что:

— число базисных частиц в титруемом и титрующем растворах должно быть одинаковым. При отсутствии в одном из растворов какого-либо компонента концентрация соответствующей базисной частицы должна быть нулевой;

— для водных растворов молекулы воды обычно включают в базис в неявном виде. Если в базис входит ион водорода, а раствор содержит щелочь, то общая концентрация ионов водорода равна концентрации щелочи со знаком минус, и наоборот.

15.3. Примеры применения программы RRSU

15.3.1. Расчет систем с известными общими концентрациями базисных частиц

Пример 1. К 100 мл 0,1 М водного раствора Na_3PO_4 добавили 10 мл 0,1 М водного раствора HCl и довели общий объем до 200 мл (первый вариант).

К 100 мл 0,1 М водного раствора Na_3PO_4 добавили 200 мл 0,1 М водного раствора HCl и довели общий объем до 500 мл (второй вариант).

Рассчитать равновесные концентрации всех частиц в растворах.

Выбор базисных частиц и формирование матрицы стехиометрических коэффициентов для этого примера рассмотрены выше (с. 313). Проведем расчет в базисе из двух явных частиц (PO_4^{3-} и H^+) и одной неявной (H_2O). Матрица стехиометрических коэффициентов реакций дана в табл. 15.1. Для расчета необходимо задать стехиометрические коэффициенты явных частиц базиса для неформальных (нетривиальных) реакций и десятичные логарифмы констант равновесия этих реакций (значения $\lg K$ взяты из справочника):

Частица базиса		Продукты реакций	$\lg K$
PO_4^{3-}	H^+		
1	1	HPO_4^{2-}	12,00
1	2	H_2PO_4^-	19,21
1	3	H_3PO_4	21,36
0	-1	OH^-	-14,00

Число вариантов концентраций ... 2

Число частиц базиса 2

Общее число частиц 6

Общие концентрации частиц базиса ...	$c(\text{PO}_4^{3-})$	$c(\text{H}^+)$
Первый вариант ...	0,05	0,005
Второй вариант ...	0,02	0,04

Запускаем программу RRSU (файл rrsu_pas.exe). После появления заставки и нажатия клавиши ENTER появляется меню, из которого клавишей курсора выбираем предложение «вводить данные с клавиатуры» и нажимаем клавишу ENTER. Появляется предложение ввести «комментарий для рассчитываемой системы». Вводим с клавиатуры: «Система $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{HCl}$ » и нажимаем клавишу ENTER. Появляется меню, из которого выбираем «систему с известными общими концентрациями», и нажимаем ENTER. Далее по запросу вводим число рассчитываемых точек — 2, число базисных частиц — 2, число реакций с учетом формальных (тривиальных) — 6, номер частицы для $p[X]$ — 0 (так как долевое распределение в этом примере рассчитывать не нужно). После вывода каждой из цифр следует нажимать клавишу ENTER.

Затем появляется предложение ввести «матрицу стехиометрических коэффициентов (без тривиальных реакций) по столбцам». Вводим первый столбец (для частицы PO_4^{3-}): 1 ENTER 1 ENTER 1 ENTER 0 ENTER, затем второй столбец (для частицы H^+): 1 ENTER 2 ENTER 3 ENTER -1 ENTER. Далее следует предложение ввести «логарифмы констант равновесия реакций (без тривиальных)». Вводим: 12 ENTER 19.21 ENTER 21.36 ENTER -14 ENTER.

Не забывать, что разделителем целой и дробной части числа здесь является точка!

Выбираем в появившемся меню «ввод общих концентраций» и вводим: 0.05 ENTER 0.02 ENTER (первая частица PO_4^{3-}) 0.005 ENTER 0.04 ENTER (вторая частица H^+). Затем в ответ на запрос вводим имя файла исходных данных, например, priml.d ENTER. Далее на предложение выхода из программы в DOS для проверки исходных данных выбираем ответ «да» и нажимаем клавишу ENTER. Программа формирует файл исходных данных под именем priml.d, помещает его в текущую директорию (папку), завершает работу и выходит в DOS. Структура файла исходных данных для этого примера имеет вид:

ФАЙЛ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА
Система $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{HCl}$

2 Количество рассчитываемых точек
2 Число базисных частиц
6 Число реакций (вместе с тривиальными)
0 Номер частицы для $p[X]$
0 Номер частицы для [%]
Логарифмы констант и стехиометрическая матрица

0.000	1.000	0.000
0.000	0.000	1.000
12.000	1.000	1.000
19.210	1.000	2.000
21.360	1.000	3.000
-14.000	0.000	-1.000

1 Вид расчета: 1 — по общим конц-иям, 2 — частично заданный состав

0 Число частиц с равновесными концентрациями

0 Задаются: 0 — общие концентрации, 1 — порции титранта

Общие концентрации

5.000E-0002 5.000E-0003

2.000E-0002 4.000E-0002

При необходимости в данные этого файла следует внести исправления с помощью системного редактора. При этом нельзя нарушать вертикальную структуру файла: нельзя вводить пустые строки или строки с дополнительными комментариями.

Для расчета равновесных составов растворов вновь запускаем программу RRSU и выбираем в меню ввод данных из файла. По запросу вводим имя файла prim1.d и нажимаем клавишу ENTER. При нормальном завершении расчета появляется меню, с помощью которого можно посмотреть результаты расчета на экране монитора (равновесные концентрации частиц, доленое распределение частиц, если такой режим был задан, общие концентрации частиц базиса), сменить номера частиц для расчета $p[X]$ и доленого распределения, а также осуществить вывод данных на принтер или в файл и завершить работу программы (выйти в DOS). Выбираем в меню «вывод данных», затем «файл» и вводим по запросу имя файла расчетных данных, например, prim1.r. Во вновь появившемся меню выбираем «конец работы», нажимаем ENTER и выходим в DOS. Поскольку путь в имени файла не указан, то файл prim1.r находится в текущей директории. Вид этого файла показан ниже (курсивом «вручную» вписаны дополнительные комментарии):

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ СОСТАВОВ ПО ПРОГРАММЕ <RRSU>

Система $Na_3PO_4 - HCl$

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

N	СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ $\log K$			
	PO_4^{3-}	H^+		
	1	2		
1)	1.000	0.000	0.000	PO_4^{3-}
2)	0.000	1.000	0.000	H^+
3)	1.000	1.000	12.000	HPO_4^{2-}
4)	1.000	2.000	19.210	$H_2PO_4^-$
5)	1.000	3.000	21.360	H_3PO_4
6)	0.000	1.000	-14.000	OH^-

N

ОБЩИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

	PO_4^{3-}	H^+
	1	2
1)	5.000E-0002	5.000E-0003
2)	2.000E-0002	4.000E-0002

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

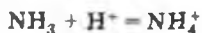
N ВАР.

РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

1)	PO_4^{3-}	H^+	HPO_4^{2-}	$H_2PO_4^-$	H_3PO_4
	3.000E-0002	6.665E-0013	2.000E-0002	2.162E-0007	2.036E-0017
	OH^-				
	1.500E-0002				
2)	3.808E-0012	1.794E-0005	6.832E-0005	1.988E-0002	5.038E-0005
	5.573E-0010				

Пример 2. Рассчитать кривую титрования 0,01 М раствора $ZnCl_2$ 0,01 М раствором Na_2H_2Y (трилон Б) в среде аммонийного буферного раствора с индикатором эриохром черный Т (H_3Ind). Концентрацию индикатора примем равной $c(H_3Ind) = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, концентрации компонентов буферного раствора равными $c(NH_3) = 0,16$ моль/л, $c(NH_4^+) = 0,22$ моль/л. При этом соотношении концентраций NH_3 и NH_4^+ выпадения осадка $Zn(OH)_2$ не происходит. Исходный объем титруемого раствора ($V_{исх}$) примем равным 100 мл. Расчет проведем в области скачка титрования, т. е. для объемов титранта $V_T = 90; 95; 99; 99,9; 100; 100,1; 105$ и 110 мл (всего 9 точек).

В системе протекают следующие равновесные реакции:



кислотно-основное равновесие компонентов буферного раствора



кислотно-основные равновесия



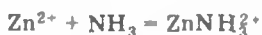
этилендиаминтетраацетат-иона Y^{4-}



образование нормального и протонированного комплексов Zn^{2+} с Y^{4-}



компонентов буферного раствора NH_3

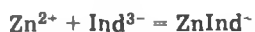


комплексобразование Zn^{2+} с



компонентом буферного раствора NH_3

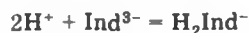




комплексообразование Zn^{2+} с индикатором



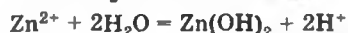
кислотно-основные равновесия индикатора



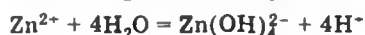
ионизация воды



кислотная диссоциация



аква-ионов Zn^{2+}



Уравнения химических реакций, протекающих в системе, в виде матрицы стехиометрических коэффициентов и $\lg K$ равновесия, найденные по справочным данным, приведены в табл. 15.5.

Таблица 15.5. Матрица стехиометрических коэффициентов и значения $\lg K$ реакций при титровании ZnCl_2 раствором $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$

Базисные частицы*					Продукты	$\lg K$
Zn^{2+}	Y^{4-}	NH_3	H^+	Ind^{3-}		
0	0	1	1	0	NH_4^+	9,24
0	1	0	1	0	HY^{3-}	10,26
0	1	0	2	0	H_2Y^{2-}	16,42
0	1	0	3	0	H_3Y^-	19,09
1	1	0	0	0	ZnY^{2-}	16,26
1	1	0	1	0	ZnHY^-	19,26
1	0	1	0	0	ZnNH_3^+	2,18
1	0	2	0	0	$\text{Zn(NH}_3)_2^{2+}$	4,43
1	0	3	0	0	$\text{Zn(NH}_3)_3^+$	6,74
1	0	4	0	0	$\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}$	8,7
1	0	0	0	1	ZnInd^-	12,9
0	0	0	1	1	HInd^{2-}	11,5
0	0	0	2	1	H_2Ind^-	17,9
0	0	0	3	1	H_3Ind	21,8
0	0	0	-1	0	OH^-	-14
1	0	0	-1	0	Zn(OH)^+	-7,69
1	0	0	-2	0	Zn(OH)_2	-16,81
1	0	0	-3	0	Zn(OH)_3^-	-27,69
1	0	0	-4	0	Zn(OH)_4^{2-}	-38,30

* Неявная базисная частица H_2O в таблице не указана.

Как видно из табл. 15.5, число базисных частиц равно 5, а общее число частиц — 24. В данном примере целесообразно использовать расчет системы в варианте титрования по известным общим концентрациям базисных частиц в титруемом растворе и в растворе титранта. Для этого будем задавать в расчет следующие величины (табл. 15.6).

Т а б л и ц а 15.6. Исходные данные для расчета к примеру 2

Частицы базиса	Общие концентрации, моль/л	
	титруемый раствор	титрант
Zn ²⁺	0,01	0
Y ⁴⁻	0	0,01
NH ₃	0,38	0
H ⁺	0,22	0,02
Ind ³⁻	2 · 10 ⁻⁵	0

Общая концентрация NH₃ в титруемом растворе рассчитана как сумма концентраций NH₃ и NH₄⁺, т. е. $c(\text{NH}_3) = 0,16 + 0,22 = 0,36$ моль/л, а общая концентрация H⁺ равна концентрации NH₄⁺, так как малой добавкой к $c(\text{H}^+)$ от вводимого индикатора в форме H₃Ind можно пренебречь. В растворе титранта $c(\text{Y}^{4-}) = c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$, а $c(\text{H}^+) = 2c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$.

Запускаем программу RRSU, выбираем режим ввода данных с клавиатуры для систем с известными общими концентрациями, вводим по запросу: число точек — 9, число базисных частиц — 5, число реакций (с тривиальными) — 24, номер частицы для p[X] — 0 (так как долевое распределение рассчитывать не нужно). Далее в появившемся меню выбираем ввод порций титранта. По запросу вводим объем раствора в ячейке (в мл) — 100, концентрации титруемого раствора и титранта, затем объемы порций титранта (в мл) — 90; 95; 99; 99,9; 100; 100,1; 101; 105; 110. Затем по запросу вводим имя файла данных и делаем выход в DOS. Следует иметь в виду, что общие концентрации частиц базиса в титруемом растворе и в растворе титранта записываются в файл данных по формату F9.3, т. е. с тремя цифрами после десятичной точки. Если введенное число содержит большее число цифр в дробной части, то оно будет записано в файле данных в округленном виде. При недопустимости такого округления следует произвести исправление в файле данных с помощью системного редактора. В нашем примере концентрация частицы Ind³⁻ в титруемом растворе составляет 2 · 10⁻⁵, поэтому в файле это число будет округлено до 0.000. Для редактирования открываем файл данных и исправляем концентрацию Ind³⁻ с 0.000 на 2E-5. Вид исправленного файла показан ниже.

ФАЙЛ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА

Титрование цинка раствором Na₂H₂Y.

- 9 Количество рассчитываемых точек
- 5 Число базисных частиц
- 24 Число реакций (вместе с тривиальными)
- 0 Номер частицы для p[X]
- 0 Номер частицы для [%]

Логарифмы констант и стехиометрическая матрица

0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
9.240	0.000	0.000	1.000	1.000	0.000
10.260	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000
16.420	0.000	1.000	0.000	2.000	0.000
19.090	0.000	1.000	0.000	3.000	0.000
16.260	1.000	1.000	0.000	0.000	0.000
19.260	1.000	1.000	0.000	1.000	0.000
2.180	1.000	0.000	1.000	0.000	0.000
4.430	1.000	0.000	2.000	0.000	0.000
6.740	1.000	0.000	3.000	0.000	0.000
8.700	1.000	0.000	4.000	0.000	0.000
12.900	1.000	0.000	0.000	0.000	1.000
11.150	0.000	0.000	0.000	1.000	1.000
17.900	0.000	0.000	0.000	2.000	1.000
21.800	0.000	0.000	0.000	3.000	1.000
-14.000	0.000	0.000	0.000	-1.000	0.000
-7.690	1.000	0.000	0.000	-1.000	0.000
-16.810	1.000	0.000	0.000	-2.000	0.000
-27.690	1.000	0.000	0.000	-3.000	0.000
-38.300	1.000	0.000	0.000	-4.000	0.000

1 Вид расчета: 1 — по общим конц-иям, 2 — частично заданный состав

0 Число частиц с равновесными концентрациями

1 Задаются: 0 — общие концентрации, 1 — порции титранта

Составы растворов

0.010 0.000

0.000 0.010

0.380 0.000

0.220 0.020

2E-5 0.000

Порции титранта

90.000

95.000

99.000

99.900

100.000

100.100

101.000

105.000

110.000

100.0 Объем ячейки

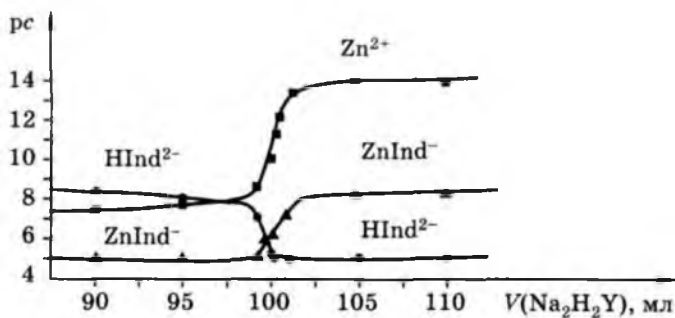


Рис. 15.2. Изменение концентраций частиц Zn^{2+} , $HInd^{2-}$ и $ZnInd^{-}$ в области скачка титрования $pc = -lgc$

Вновь запускаем программу RRSU и задаем режим ввода данных из файла. По окончании расчета выводим данные в файл результатов или (и) на принтер. Структура файла результатов такая же, как и для файла примера 1. Результаты расчета для данного примера в графическом виде показаны на рис. 15.2. Из этого рисунка видно, что до точки эквивалентности весь индикатор практически нацело связан в комплекс $ZnInd^{-}$ красного цвета, т. е. раствор будет окрашен в красный цвет. После точки эквивалентности доминирующей формой существования индикатора в растворе является частица $HInd^{2-}$ синего цвета и раствор будет окрашен в синий цвет. Изменение концентраций $ZnInd^{-}$ и $HInd^{2-}$ в области скачка титрования достаточно резкое для надежного визуального фиксирования точки эквивалентности.

15.3.2. Расчет систем с частично заданным составом

Пример 3. Рассчитать концентрации компонентов буферного раствора с $pH = -lg [H^{+}] = 7,0$ на основе фосфорной кислоты с общей концентрацией фосфат-иона $c(PO_4^{3-}) = 0,1$ моль/л, а также буферную емкость этого раствора.

В водном растворе, содержащем фосфат-ион, возможно существование следующих находящихся в равновесии частиц: H_2O , H^{+} , OH^{-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^{-}$, H_3PO_4 . Проведем расчет в базисе из двух явных частиц — PO_4^{3-} и H^{+} и одной неявной — H_2O . Матрица стехиометрических коэффициентов неформальных реакций в этом базисе и справочные значения $lg K$ такие же, как и в примере 1. Но в данном случае частицу H^{+} следует обязательно поставить на первое место (см. инструкцию к программе на с. 323).

Частицы базиса		Продукты реакций	lg K
H ⁺	PO ₄ ³⁻		
1	1	HPO ₄ ²⁻	12,00
2	1	H ₂ PO ₄ ⁻	19,21
3	1	H ₃ PO ₄	21,36
-1	0	OH ⁻	-14,00

Буферная емкость раствора — это количество (моль) сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить к 1 л раствора, чтобы изменить его pH на единицу. Следовательно, для решения задачи необходимо рассчитать концентрации компонентов раствора при pH = 6,0; 7,0 и 8,0, т. е. 3 варианта. Таким образом, в расчет будем за-
давать:

Число вариантов концентраций ... 3

Число частиц базиса 2

Общее число частиц 6

Запускаем программу RRSU, выбираем ввод данных с клавиатуры и после ввода комментария выбираем в меню систему с частично заданным составом. Вводим по запросу число точек — 3, число базисных частиц — 2, число реакций (с тривиальными) — 6, номер частицы для p[X] — 0, число частиц с заданным равновесным составом — 1. Затем вводим матрицу стехиометрических коэффициентов, значения lg K и по запросу «введите pc для частицы 1» вводим значения pH — 6,0; 7,0; 8,0. В появившемся меню выбираем ввод общих концентраций и по запросу вводим общую концентрацию фосфат-иона: 0,1 во всех трех вариантах. Вводим по запросу имя файла данных и выходим в DOS. Файл исходных данных для этого приме-
ра показан ниже.

ФАЙЛ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА

Система: буфер на основе фосфата

3 Количество рассчитываемых точек

2 Число базисных частиц

6 Число реакций (вместе с тривиальными)

0 Номер частицы для p[X]

0 Номер частицы для [%]

Логарифмы констант и стехиометрическая матрица

0.000	1.000	0.000
0.000	0.000	1.000
12.000	1.000	1.000
19.210	2.000	1.000
21.360	3.000	1.000
-14.000	-1.000	0.000

2 Вид расчета: 1 — по общим конц-иям, 2 — частично заданный состав
 1 Число частиц с равновесными концентрациями
 0 Задаются: 0 — общие концентрации, 1 — порции титранта
 Отрицательные логарифмы рав-ных концентраций частиц
 6.000
 7.000
 8.000
 Общие концентрации
 0.000E+000 1.000E-0001
 0.000E+000 1.000E-0001
 0.000E+000 1.000E-0001

Вновь запускаем программу RRSU и выбираем в меню ввод данных из файла. Вводим имя файла исходных данных и по окончании расчета записываем результаты в файл результатов. В файле результатов наряду с другими данными будут выведены рассчитанные общие концентрации первой базисной частицы H^+ , которые обеспечивают заданные значения рН.

N	ОБЩИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ	
	1	2
1)	1.942E-0001	1.000E-0001
2)	1.619E-0001	1.000E-0001
3)	1.139E-0001	1.000E-0001

Раствору с рН 7,0 соответствует $c(H^+) = 0,1619$ моль/л. Такой раствор может быть получен смешением растворов Na_3PO_4 и HCl до концентраций $c(Na_3PO_4) = 0,1$ моль/л и $c(HCl) = 0,1619$ моль/л, или H_3PO_4 и $NaOH$ до концентраций $c(H_3PO_4) = 0,1$ моль/л и $c(NaOH) = 3c(H_3PO_4) - c(HCl) = 3 \cdot 0,1 - 0,1619 = 0,1381$ моль/л, или NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 до концентраций $c(NaH_2PO_4) = 0,0619$ моль/л и $c(Na_2HPO_4) = 0,0381$ моль/л. Концентрации компонентов в последнем растворе рассчитаны, исходя из условий, что $c(NaH_2PO_4) + c(Na_2HPO_4) = c(PO_4^{3-}) = 0,1$ моль/л и $2c(NaH_2PO_4) + c(Na_2HPO_4) = c(H^+) = 0,1619$ моль/л.

Буферная емкость раствора с рН7 по сильной кислоте составляет $c(H^+)_{рН6} - c(H^+)_{рН7} = 0,1942 - 0,1619 = 0,0323$ моль/л, по щелочи $c(H^+)_{рН7} - c(H^+)_{рН8} = 0,1619 - 0,1139 = 0,0480$ моль/л.

Пример 4. Рассчитать концентрационные условия маскировки Fe^{3+} -ионов раствором оксалата, чтобы предотвратить выпадение осадка гидроксида железа при рН5,0. Общая концентрация оксалат-иона $C_2O_4^{2-}$ составляет 0,3 моль/л.

Произведение растворимости гидроксида железа $PR = 6,3 \cdot 10^{-38}$. При рН 5,0 равновесная концентрация $[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-5}$, а $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-9}$ моль/л. Для предотвращения выпадения осадка $Fe(OH)_3$ необхо-

димо, чтобы равновесная концентрация Fe^{3+} не превышала величины $[\text{Fe}^{3+}] < \text{PR}/[\text{OH}^-]^3 = 6,3 \cdot 10^{-38} / (1,0 \cdot 10^{-9})^3 = 6,3 \cdot 10^{-11}$ моль/л. Для расчета зададим величину $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \cdot 10^{-11}$ моль/л. Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ является двухосновной слабой кислотой, показатели ступенчатых констант ионизации которой равны $\text{p}K_1 = 1,25$, $\text{p}K_2 = 4,27$. Оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ образует с ионами Fe^{3+} одно-, двух- и трехкоординированные комплексы, логарифмы суммарных констант устойчивости которых равны: $\lg \beta_1 = 9,4$; $\lg \beta_2 = 16,2$; $\lg \beta_3 = 20,2$. Кроме того, ионы Fe^{3+} образуют гидроксокомплексы состава $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\lg \beta$ которых соответственно равны: 11,87; 21,17 и 30,67.

Матрица стехиометрических коэффициентов и значения $\lg K$ реакций канонического вида для данной системы даны в табл. 15.7.

Таблица 15.7. Исходные данные для расчета к примеру 4

Частицы базиса			Продукты	$\lg K$
H^+	Fe^{3+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		
-1	0	0	OH^-	-14
1	0	1	HC_2O_4^-	4,27
2	0	1	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	5,52
0	1	1	FeC_2O_4^+	9,4
0	1	2	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	16,2
0	1	3	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	20,2
-1	1	0	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	-2,13
-2	1	0	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	-6,83
-3	1	0	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (p)	-11,33

Запускаем программу RRSU, выбираем ввод данных с клавиатуры и после ввода комментария выбираем в меню систему с частично заданным составом. Вводим по запросу число точек — 1, число базисных частиц — 3, число реакций (с тривиальными) — 12, номер частицы для $\text{p}[X]$ — 0, число частиц с заданным равновесным составом — 2. Затем вводим матрицу стехиометрических коэффициентов, значения $\lg K$ и по запросу «введите $\text{p}c$ для частицы 1» вводим значение pH — 5,0, «для частицы 2» — значение pFe — 11,0. В появившемся меню выбираем ввод общих концентраций и по запросу вводим общую концентрацию оксалат-иона 0,3. Вводим по запросу имя файла данных и выходим в DOS. Структура файла исходных данных для этого примера аналогична структуре файла к примеру 3.

После проверки и исправления файла исходных данных вновь запускаем программу RRSU и выбираем в меню ввод данных из файла. Вводим имя файла исходных данных и по окончании расчета записываем результаты в файл результатов. В файл результатов наряду с другими данными будут выведены рассчитанные общие концентрации первой ба-

зисной частицы H^+ и второй базисной частицы Fe^{3+} , которые обеспечивают заданные значения pH и равновесной концентрации ионов железа. В этом примере расчет дает следующие величины: $c(H^+) = 8,002 \cdot 10^{-5}$, $c(Fe^{3+}) = 0,1047$ моль/л. Эти величины показывают, что при pH 5 и $c(C_2O_4^{2-}) = 0,3$ моль/л в растворе можно замаскировать выпадение железа(III) в осадок при его общей концентрации до 0,1047 моль/л. Вводить сильную кислоту требуется очень немного — $8,002 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Например, если вводить раствор сильной кислоты с $c(H^+) = 0,1$ моль/л, то для 100 мл раствора, содержащего Fe^{3+} и $C_2O_4^{2-}$, его потребуется $\sim 0,08$ мл — 3 капли.

15.3.3. Расчет растворимости осадка в сложных системах

Растворимость осадков зависит от избыточной концентрации одноименного иона, от кислотности раствора (если ионы осаждаемого соединения проявляют кислотно-основные свойства), концентрации ионов комплексантов, ионной силы раствора и температуры. Создание условий, обеспечивающих наименьшую растворимость осадков, важно для практических целей, например при гравиметрических определениях. В ряде случаев расчет оптимальных условий осаждения достаточно просто выполняется «вручную», а компьютерные методы целесообразно использовать для сложных систем. В качестве примера применения программы RRSU рассмотрим решение следующей задачи.

Пример 5. Найти концентрацию хлороводородной кислоты, обеспечивающую наименьшую растворимость осадка $AgCl$ в водном растворе.

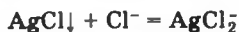
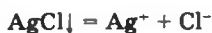
Следует учесть, что при избыточной концентрации Cl^- в системе образуются растворимые хлоридные комплексные соединения серебра состава $AgCl(p)$, $AgCl_2^-(p)$, $AgCl_3^{2-}(p)$ и $AgCl_4^{3-}(p)$.

Матрица стехиометрических коэффициентов и значения $lg K$ приведены в табл. 15.8.

Таблица 15.8. Матрица стехиометрических коэффициентов и $lg K$ реакций в системе $AgCl \downarrow - HCl - \text{Водный раствор}$

Базисная частица Cl^-	Продукты	$lg K$
-1	Ag^+	-9,75
0	$AgCl$	-6,71
1	$AgCl_2^-$	-4,71
2	$AgCl_3^{2-}$	-4,71
3	$AgCl_4^{3-}$	-4,45

В этой системе базисная частица только одна — Cl^- . Твердая фаза $\text{AgCl}\downarrow$ в набор базисных частиц в явном виде не включена, однако подразумевается, что $\text{AgCl}\downarrow$ участвует в реакциях. Уравнения реакций, представленные в табл. 15.8 в виде матрицы стехиометрических коэффициентов, в обычной записи имеют вид:



Константы равновесия реакций образования хлоридных комплексов в растворе находятся комбинацией данных по константам устойчивости соответствующих комплексов и величиной PP_{AgCl} . Например, константа равновесия реакции $\text{AgCl}\downarrow = \text{AgCl}(p)$ равна $K = \beta_{\text{AgCl}} \cdot \text{PP}_{\text{AgCl}}$.

Общая концентрация базисной частицы Cl^- равна концентрации HCl . В данном случае концентрация Cl^- не является аналитической концентрацией. Аналитическая концентрация увеличивается за счет растворимости осадка:

$$c(\text{HCl})_{\text{анал}} = [\text{Cl}^-] + [\text{AgCl}] + 2[\text{AgCl}_2^-] + 3[\text{AgCl}_3^{2-}] + 4[\text{AgCl}_4^{3-}].$$

Общая концентрация базисной частицы Cl^- , принимаемая для расчета, должна соответствовать уравнению материального баланса вида (15.6):

$$c(\text{Cl}^-) = [\text{Cl}^-] - [\text{Ag}^+] + 0[\text{AgCl}] + 1[\text{AgCl}_2^-] + 2[\text{AgCl}_3^{2-}] + 3[\text{AgCl}_4^{3-}].$$

Этот баланс учитывает только те хлорид-ионы, которые внесены в систему с хлороводородной кислотой.

Для расчета возьмем следующие значения:

$$c(\text{Cl}^-) = c(\text{HCl}) = 0; 1 \cdot 10^{-5}; 1 \cdot 10^{-4}; 1 \cdot 10^{-3}; 1 \cdot 10^{-2}; 0,1 \text{ моль/л.}$$

Запускаем программу RRSU, выбираем ввод данных с клавиатуры и после ввода комментария выбираем в меню систему с известными общими концентрациями. Вводим по запросу число точек — 6, число базисных частиц — 1, число реакций (с тривиальными) — 6, номер частицы для $p[X]$ — 0. Затем вводим матрицу стехиометрических коэффициентов, значения $\lg K$. Затем в меню выбираем ввод общих концентраций и по запросу вводим общие концентрации хлорид-иона $c(\text{Cl}^-)$. Вводим по запросу имя файла данных и выходим в DOS. Структура файла исходных данных для этого примера аналогична структуре файла для примера 1.

После проверки и исправления файла исходных данных вновь запускаем программу RRSU и выбираем в меню ввод данных из файла. Вводим имя файла исходных данных, и по окончании расчета записыва-

ем результаты в файл результатов. Результаты расчета приведены в табл. 15.9. В последней колонке этой таблицы дана растворимость AgCl , рассчитанная «вручную» с использованием данных компьютерного расчета по равновесным концентрациям частиц в растворе в соответствии с уравнением

$$S(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] + [\text{AgCl}_4^{3-}].$$

Таблица 15.9. Равновесные концентрации в системе AgCl_2-HCl

$c(\text{HCl})$, моль/л	Концентрация, моль/л				Раствори- мость, $S(\text{AgCl})$
	$[\text{Ag}^+]$	$[\text{AgCl}]$	$[\text{AgCl}_2^-]$	$[\text{AgCl}_3^{2-}]$	
0	$1,333 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-15}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$9,241 \cdot 10^{-6}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$7,2 \cdot 10^{-15}$	$9,44 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$1,748 \cdot 10^{-6}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-13}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$1,778 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$3,93 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$1,778 \cdot 10^{-8}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-9}$	$4,10 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-1}$	$1,778 \cdot 10^{-9}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$2,44 \cdot 10^{-6}$

График зависимости растворимости AgCl от концентрации HCl в растворе показан на рис. 15.3. Видно, что минимум растворимости соответствует $c(\text{HCl}) = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

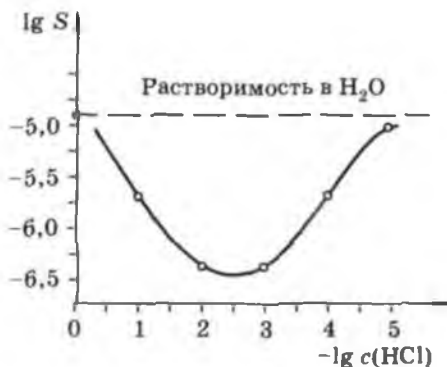


Рис. 15.3. Зависимость растворимости AgCl от концентрации HCl в растворе

15.4. Типичные ошибки, совершаемые пользователями программы RRSU

Многолетняя практика применения программы RRSU показала высокую надежность положенного в ее основу алгоритма Бринкли. Аварийные прерывания расчета связаны обычно с

ошибками при подготовке исходных данных и их вводе или с нарушением структуры файла исходных данных при его редактировании.

Многие ошибки при вводе данных диагностируются программой. Например, попытка ввести букву вместо числа или запятую в качестве разделителя целой и дробной части числа. Однако пропуск десятичной точки программой замечен не будет. Если пользователь при вводе данных с клавиатуры заметил ошибку после нажатия клавиши ENTER, не следует прерывать ввод, так как ошибку можно исправить в файле исходных данных.

При редактировании файла исходных данных допустимо изменять число пробелов между числами и словами в строках, а также изменять форматы чисел, но нельзя вводить пустые строки или строки с дополнительными комментариями.

Алгоритм расчета имеет особенность, которую следует учитывать при подготовке исходных данных. Поскольку концентрации частиц базиса используются в расчете в виде логарифмов, они не могут быть нулевыми. В систему нельзя вводить частицы, равновесные концентрации которых, а следовательно, и общие, должны быть нулевыми.

Пусть, например, требуется рассчитать равновесные составы двух водных растворов: раствора лиганда L^q и раствора лиганда с добавкой ионов металла-комплексообразователя M^{z+} . Если проводить расчет обеих систем в одном и том же базисе, т. е. в качестве базисных взять, например, частицы M^{z+} , L^q и H^+ , то в первом растворе общая и равновесная концентрации M^{z+} должны быть нулевыми, а это недопустимо. Чтобы не проводить расчет в разных базисах, можно в первом случае задать достаточно малую общую концентрацию M^{z+} (например, $1 \cdot 10^{-10}$), практически не влияющую на равновесный состав раствора.

Указанная особенность алгоритма не означает, что общие концентрации базисных частиц вообще нельзя задавать нулевыми. Если в наборе базисных частиц имеются неявные частицы, то в некоторых случаях общая концентрация (но не равновесная) какой-либо явной частицы базиса может быть нулевой. Например, при расчете равновесного состава раствора Na_3PO_4 в воде с использованием базиса табл. 15.1 общая концентрация ионов H^+ равна нулю.

Можно руководствоваться следующим формальным правилом: нулевую (и отрицательную) общую концентрацию базисной частицы (B_n) можно задавать в расчет только в том случае, когда

в матрице стехиометрических коэффициентов имеется хотя бы один отрицательный коэффициент для этой частицы ($v_{ik} < 0$). Ошибка исходных данных, связанная с этой особенностью алгоритма, диагностируется программой с выдачей соответствующего сообщения на экран монитора.

15.5. Другие области применения программы RRSU

Компьютерное моделирование равновесных составов сложных многокомпонентных систем позволяет изучать их поведение расчетным путем. В аналитической химии можно изучать математические модели анализируемой системы с целью планирования эксперимента при разработке методик анализа сложных объектов природного и технического происхождения. Физико-химическое поведение таких систем при изменении кислотности среды, при введении аналитических реагентов можно предсказать на основе расчета равновесного состава с учетом возможных взаимодействий в системе.

При изучении новых аналитических реагентов (индикаторов, осадителей, титрантов, маскирующих реагентов) с целью определения их констант кислотной или основной диссоциации, произведения растворимости их солей или констант устойчивости комплексных соединений с катионами металлов программа расчета равновесных составов может входить в структуру универсальных программ обработки данных потенциометрических, фотометрических, калориметрических и других методов изучения равновесий в растворах.

Программа RRSU помещена на сайте Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ) WWW.I SUCT.RU и открыта для бесплатного пользования.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какая запись химических реакций называется канонической формой?
2. Что такое формальные (тривиальные) реакции? Зачем нужны такие реакции?
3. Что такое базис системы? Каким требованиям должен удовлетворять базис?
4. Какие частицы следует включать в базис в неявном виде и почему?

5. Какие данные необходимы для моделирования равновесной системы по методу Бринкли?
6. Что такое материальный баланс системы? Как выглядит система уравнений материальных балансов базисных частиц?
7. Каким методом решается система уравнений материальных балансов базисных частиц и как рассчитываются равновесные концентрации частиц в растворе?
8. На основании каких правил можно описать равновесия в системе набором уравнений реакций канонической формы?
9. В чем состоит особенность формирования базиса гетерогенной системы?
10. В каких случаях общая концентрация базисной частицы может быть нулевой и отрицательной? Какой физико-химический смысл имеет отрицательная общая концентрация базисной частицы?
11. Из каких основных блоков состоит программа RRSU? Каково их назначение?
12. Какие задачи можно решать с применением программы RRSU?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В. И. Количественный анализ. — М.: Химия, 1972.
- Бородин В. А., Васильев В. П., Козловский Е. В. Пакет универсальных программ для обработки экспериментальных данных при изучении сложных равновесий в растворах. — В кн.: Математические задачи химической термодинамики. — Новосибирск: Наука, 1985. С. 219—226.
- Булатов М. И. Расчеты равновесий в аналитической химии. — Л.: Химия, 1984.
- Васильев В. П. Термодинамические свойства растворов электролитов. — М.: Высшая школа, 1982.
- Васильев В. П., Бородин В. А., Козловский Е. В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. — М.: Высшая школа, 1993.
- Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1987.
- Лайтинен Г. А., Харрис В. В. Химический анализ. — М.: Химия, 1979.
- Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989.
- Методы расчета равновесного состава в системах с произвольным количеством реакций. А. А. Бугаевский, Т. П. Мухина. — В кн.: Математика в химической термодинамике. — Новосибирск: Наука, 1980.
- Основы аналитической химии / Под ред. академика Ю. А. Золотова. — М.: Высшая школа, 2002. Кн. 1, 2.
- Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. — М.: Химия, 1978. Т. 1, 2.
- Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия. — М.: Химия, 1978.
- Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. — М.: Химия, 1990. Кн. 1, 2.
- Скут Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. — М.: Мир, 1979. Т. 1, 2.
- Фриц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. — М.: Мир, 1978.
- Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. — Л.: Химия, 1984.

П Р И Л О Ж Е Н И Е

1. Титриметрические реакции и соответствующие значения эквивалентов

Реагирующие вещества	Аналитическая реакция	Эквивалент, $f_{\text{экв}}(X)X$
HCl, NaOH	$\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	1 HCl, 1 NaOH
H_2SO_4 , KOH	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1/2 H_2SO_4 , 1 KOH
H_3PO_4 , KOH	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH} = \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1 H_3PO_4 , 1 KOH
H_3PO_4 , KOH	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1/2 H_3PO_4 , 1 KOH
H_3PO_4 , KOH	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{KOH} = \text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	1/3 H_3PO_4 , 1 KOH
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, KOH	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1/2 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 1 KOH
HCl, Ba(OH) ₂	$2\text{HCl} + \text{Ba(OH)}_2 = \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1 HCl, 1/2 Ba(OH) ₂
R-COOH, Ba(OH) ₂	$2\text{R-COOH} + \text{Ba(OH)}_2 =$ $= \text{Ba(R-COa)}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1 R-COOH, 1/2 Ba(OH) ₂
HNO_3 , Na_2CO_3	$2\text{HNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 =$ $= 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	1 HNO_3 , 1/2 Na_2CO_3
HNO_3 , Na_2CO_3	$\text{HNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 =$ $= \text{NaHCO}_3 + \text{NaNO}_3$	1 HNO_3 , 1 Na_2CO_3
AgNO_3 , KCN	$2\text{KCN} + \text{AgNO}_3 = \text{KAg(CN)}_2 + \text{KNO}_3$	1 KCN, 1/2 AgNO_3
AgNO_3 , KCN	$\text{KCN} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCN} + \text{KNO}_3$	1 KCN, 1 AgNO_3
KMnO_4 , FeSO_4	$2\text{KMnO}_4 + 10\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 =$ $= \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 +$ $+ 8\text{H}_2\text{O}$	1/5 KMnO_4 , 1 FeSO_4
KMnO_4 , H_2O_2	$2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 =$ $= \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$	1/5 KMnO_4 , 1/2 H_2O_2

Реагирующие вещества	Аналитическая реакция	Эквивалент, $f_{\text{экв}}(X)X$
KMnO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 =$ $= \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	$1/5 \text{KMnO}_4$, $1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
KMnO_4 , As_2O_3	$4\text{KMnO}_4 + 5\text{As}_2\text{O}_3 + 12\text{HCl} =$ $= 4\text{KCl} + 4\text{MnCl}_2 + 5\text{As}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$	$1/5 \text{KMnO}_4$, $1/4 \text{As}_2\text{O}_3$
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, FeCl_2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{FeCl}_2 + 14\text{HCl} =$ $= 2\text{KCl} + 2\text{CrCl}_3 + 6\text{FeCl}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$	$1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1FeCl_2
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, FeSO_4	$2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{FeSO}_4 =$ $= \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$1\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, 1FeSO_4
TiCl_3 , FeCl_3	$\text{FeCl}_3 + \text{TiCl}_3 = \text{FeCl}_2 + \text{TiCl}_4$	1FeCl_3 , 1TiCl_3
SnCl_2 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{SnCl}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{HCl} =$ $= \text{SnCl}_4 + 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	$1/2 \text{SnCl}_2$, $1/2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

2. Константы диссоциации кислот и оснований

Название	Формула	K	pK
Кислоты			
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Аминоуксусная (глицин)	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-3}$	2,35
		$K_2 = 1,7 \cdot 10^{-10}$	9,78
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борная (орто)	H_3BO_3	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
		$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
		$K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Борная (тетра)	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
		$K_2 = 2,0 \cdot 10^{-8}$	7,66
Винная (D)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HCON} \\ \\ \text{HCON} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-4}$	3,04
		$K_2 = 4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
Дихромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,64

Название	Формула	K	pK
Лимонная	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$K_1 = 7,4 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 1,7 \cdot 10^{-5}$ $K_3 = 4,0 \cdot 10^{-7}$	3,13 4,76 6,40
Малеиновая	$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-7}$	1,91 6,33
Муравьиная	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая	H_3AsO_4	$K_1 = 5,7 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 1,1 \cdot 10^{-7}$ $K_3 = 3,2 \cdot 10^{-12}$	2,24 6,96 11,50
Пероксид водорода	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Пирокатехин	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$K_1 = 4,0 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-13}$	9,40 13,00
Пирофосфорная	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$K_1 = 0,16$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-3}$ $K_3 = 2,0 \cdot 10^{-7}$ $K_4 = 4,0 \cdot 10^{-10}$	0,80 2,20 6,70 9,40
Серная	H_2SO_4	$K_2 = 0,01$	2,00
Сероводородная	H_2S	$K_1 = 9,5 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-14}$	7,02 13,90
Сернистая	H_2SO_3	$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,6 \cdot 10^{-8}$	1,91 7,18
Синильная	HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21
Уксусная	CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фосфорная	H_3PO_4	$K_1 = 4,7 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 4,5 \cdot 10^{-13}$	2,15 7,20 12,35
o-Фталевая	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 3,9 \cdot 10^{-6}$	2,95 5,41
Хромовая	H_2CrO_4	$K_1 = 1,6$ $K_2 = 3,1 \cdot 10^{-7}$	0,20 6,51
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$	1,25 4,27

Название	Формула	K	pK
Эриохром черный Т	H_2Ind	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-6}$ $K_2 = 1,1 \cdot 10^{-12}$	5,81 11,95
Этилендиамин- тетрауксусная	H_4EDTA	$K_1 = 0,01$ $K_2 = 2,2 \cdot 10^{-3}$ $K_3 = 6,9 \cdot 10^{-7}$ $K_4 = 5,7 \cdot 10^{-11}$	2,00 2,66 6,16 10,24
Основания			
Аммиак	$NH_3 + H_2O$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,76
Гидразин	$H_2NNH_2 + H_2O$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	6,02
Гидроксиламин	$HONH_2 + H_2O$	$9,1 \cdot 10^{-9}$	8,04
Диметиламин	$(CH_3)_2NH + H_2O$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	3,23
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH + H_2O$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	3,07
Метиламин	$CH_3NH_2 + H_2O$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	3,36
Триметиламин	$(CH_3)_3N + H_2O$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N + H_2O$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Этаноламин	$H_2NCH_2CH_2OH + H_2O$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	4,50
Этиламин	$CH_3CH_2NH_2 + H_2O$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	3,36
Этилендиамин	$H_2NCH_2=CH_2NH_2$	$K_1 = 8,5 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 7,1 \cdot 10^{-8}$	4,07 7,15

3. Производство растворимости

Соединение	ПР	pПР	Соединение	ПР	pПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28	$Fe(OH)_2$	$7,1 \cdot 10^{-16}$	15,15
Ag_2CO_3	$1,2 \cdot 10^{-12}$	11,09	$Fe(OH)_3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$	37,20
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	9,75	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	17,30
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95	Hg_2Br_2	$5,8 \cdot 10^{-23}$	22,24
$Ag_2Cr_2O_7$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00	Hg_2Cl_2	$1,3 \cdot 10^{-18}$	17,88
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,80

Соединение	ПР	рПР	Соединение	ПР	рПР
Ag_2S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	49,20	KClO_4	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97	MgCO_3	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
Al(OH)_3	$3,2 \cdot 10^{-34}$	33,59	MgF_2	$6,5 \cdot 10^{-9}$	8,19
AlPO_4	$5,8 \cdot 10^{-19}$	18,24	MgNH_4PO_4	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
BaCO_3	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,40	Mg(OH)_2	$6,0 \cdot 10^{-10}$	9,22
BaCrO_4	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,93	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
BaF_2	$1,1 \cdot 10^{-6}$	5,98	Na[Sb(OH)_6	$4,0 \cdot 10^{-8}$	7,40
BaMnO_4	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60	Ni(OH)_2	$2,0 \cdot 10^{-15}$	14,89
Ba(OH)_2	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$	18,50
$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$3,0 \cdot 10^{-11}$	10,50	Pb(OH)_2	$7,9 \cdot 10^{-16}$	15,10
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,60
CaCO_3	$3,8 \cdot 10^{-9}$	8,42	PbCl_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,79
CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$	8,64	PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-8}$	8,98
CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40	PbCrO_4	$1,8 \cdot 10^{-14}$	13,75
Ca(OH)_2	$6,5 \cdot 10^{-6}$	5,19	PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
CaSO_4	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,60	RbBF_4	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,00
CdCO_3	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12,00	RbClO_4	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
Cd(OH)_2	$2,2 \cdot 10^{-14}$	13,66	Sn(OH)_2	$6,3 \cdot 10^{-27}$	26,20
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	27,80	SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,60
Co(OH)_2 (розовая)	$1,6 \cdot 10^{-15}$	14,80	SrCO_3	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
$\text{CoS}(\alpha)$	$4,0 \cdot 10^{-21}$	20,40	SrCrO_4	$3,6 \cdot 10^{-5}$	4,44
Cr(OH)_3	$6,3 \cdot 10^{-21}$	30,20	SrF_2	$2,5 \cdot 10^{-9}$	8,61
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,96	Zn(OH)_2	$1,4 \cdot 10^{-17}$	17,88
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	35,20	ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$	21,60
Cu(OH)_2	$8,3 \cdot 10^{-20}$	19,08	Zn(OH)_4	$7,9 \cdot 10^{-55}$	54,10

4. Константы устойчивости комплексных соединений

Комплексное соединение	β	lgβ	Комплексное соединение	β	lgβ
Комплексы с неорганическими лигандами					
Ag(NH ₃) ⁺	2,0 · 10 ³	3,31	FeOH ⁺	3,2 · 10 ⁴	4,50
Ag(NH ₃) ₂ ⁺	1,7 · 10 ⁷	7,22	FeOH ²⁻	8,5 · 10 ¹¹	11,81
CdNH ₃ ²⁺	3,5 · 10 ²	2,55	NiOH ⁺	1,3 · 10 ⁴	4,10
Cd(NH ₃) ₂ ²⁺	3,6 · 10 ⁴	4,56	HgOH ⁺	4,0 · 10 ¹⁰	10,60
Cd(NH ₃) ₃ ²⁺	7,9 · 10 ⁵	5,90	PbOH ⁺	2,0 · 10 ⁶	6,30
Cd(NH ₃) ₄ ²⁺	5,5 · 10 ⁶	6,74	ZnOH ⁺	1,0 · 10 ⁵	5,00
CuNH ₃ ²⁺	1,1 · 10 ⁴	4,04	ZrOH ³⁺	2,0 · 10 ¹⁴	14,30
Cu(NH ₃) ₂ ²⁺	2,9 · 10 ⁷	7,47	BaNO ₃ ⁺	8,0	0,90
Cu(NH ₃) ₃ ²⁺	1,9 · 10 ¹⁰	10,27	BiNO ₃ ²⁺	50,0	1,70
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	5,6 · 10 ¹¹	11,75	CaNO ₃ ⁺	5,0	0,70
NiNH ₃ ²⁺	5,3 · 10 ²	2,72	CdNO ₃ ⁺	3,1	0,50
Ni(NH ₃) ₂ ²⁺	7,8 · 10 ⁴	4,89	FeNO ₃ ²⁺	10,0	1,00
Ni(NH ₃) ₃ ²⁺	3,5 · 10 ⁶	6,55	PbNO ₃ ⁺	15,0	1,17
Ni(NH ₃) ₄ ²⁺	4,7 · 10 ⁷	7,67	FeSCN ²⁺	1,0 · 10 ³	3,02
Ni(NH ₃) ₅ ²⁺	2,2 · 10 ⁸	8,34	Fe(SCN) ₂ ⁺	4,7 · 10 ⁴	4,67
Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	2,0 · 10 ⁸	8,31	HgCl ⁺ (I = 1,0)	5,2 · 10 ⁶	6,72
ZnNH ₃ ²⁺	1,6 · 10 ²	2,21	HgCl ₂ •	1,7 · 10 ¹³	13,23
Zn(NH ₃) ₂ ²⁺	3,1 · 10 ⁴	4,50	HgCl ₃ ⁻ •	1,5 · 10 ¹⁴	14,20
Zn(NH ₃) ₃ ²⁺	7,2 · 10 ⁶	6,86	HgCl ₄ ²⁻	2,0 · 10 ¹⁵	15,30
Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	7,8 · 10 ⁸	8,89	AlF ²⁻	1,0 · 10 ⁷	7,00
HgBr ⁺ (I = 3,0)	2,5 · 10 ⁹	9,40	AlF ₂ ⁺	4,0 · 10 ¹²	12,60
HgBr ₂ •	9,6 · 10 ¹⁷	17,98	AlF ₃	5,0 · 10 ¹⁶	16,70
HgBr ₃ ⁻ •	5,0 · 10 ²⁰	20,70	AlF ₄ ⁻	1,3 · 10 ¹⁹	19,10
HgBr ₄ ²⁻ •	2,7 · 10 ²²	22,23	FeF ²⁺	1,0 · 10 ⁶	6,00

Комплексное соединение	β	$\lg\beta$	Комплексное соединение	β	$\lg\beta$
AlOH^{2+}	$1,0 \cdot 10^9$	9,01	FeF_2^+	$1,3 \cdot 10^9$	9,13
BiOH^{2+}	50,0	1,70	FeF_3	$8,0 \cdot 10^{11}$	11,90
CdOH^+	$8,0 \cdot 10^3$	3,90	$\text{ZrF}_3^+(I=4)$	$2,6 \cdot 10^9$	9,40
CoOH^+	$2,0 \cdot 10^4$	4,30	ZrF_2^{2+} *	$1,6 \cdot 10^{17}$	17,20
CrOH^{2+}	$1,2 \cdot 10^{10}$	10,07	ZrF_3^- *	$5,0 \cdot 10^{23}$	23,70
CuOH^+	$2,0 \cdot 10^6$	6,30			
Комплексы с органическими лигандами					
MgC_2O_4	$5,7 \cdot 10^2$	2,76	CoEDTA^{2-}	$2,0 \cdot 10^{16}$	16,31
$\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	$1,7 \cdot 10^4$	4,24	CuEDTA^{2-}	$6,3 \cdot 10^{18}$	18,80
FeSal^+	$2,8 \cdot 10^{17}$	17,44	HgEDTA^{2-}	$5,0 \cdot 10^{21}$	21,70
AlEDTA^{3-}	$4,0 \cdot 10^{16}$	16,60	NiEDTA^{2-}	$4,2 \cdot 10^{18}$	18,62
CaEDTA^{2-}	$1,0 \cdot 10^{11}$	11,00	PbEDTA	$1,1 \cdot 10^{18}$	18,04
CdEDTA^{2-}	$2,9 \cdot 10^{16}$	16,46	ZnEDTA^{2-}	$3,1 \cdot 10^{16}$	16,50

5. Кислотно-основные (pH-индикаторы)

Индикатор	pK	Интервал перехода (pH) и окраска раствора	
Крезоловый красный	$pK_2 = 8,46$	0,2 — красный 7,0 — желтый	1,8 желтый 8,8 пурпурный
Тропеолин 00		1,3 — красный	3,2 оранжево-желтый
Тимоловый синий	$pK_2 = 9,20$	1,2 — красный 8,0 — желтый	2,8 желтый 9,6 синий
Диметилловый желтый		2,9 — красный	4,0 оранжево-желтый

Индикатор	pK	Интервал перехода (pH) и окраска раствора	
Бромфеноловый синий	4,10	3,0 — 4,6 желтый	пурпурный
Метилоранжевый	3,46	3,1 — 4,4 красный	желтый
Метилоранжевый	5,00	4,4 — 6,2 красный	желтый
Лакмус		4,5 — 8,3 красный	синий
Бромкрезоловый пурпурный	6,30	5,2 — 6,8 желтый	пурпурный
Бромтимоловый синий	7,20	6,0 — 7,20 (7,6) желтый	синий
Феноловый красный	7,90	6,4 (6,0) — 8,2 желтый	красный
Нейтральный красный	7,40	6,8 — 8,0 красный	оранжево-желтый
Фенолфталеин		8,2 — 9,8 бесцветный	пурпурный

6. Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	E°, В	Окраска	
		Ind _{ок}	Ind _{ред}
2,2' - Дипиридил (комплекс с рутением)	1,33	Нет	Желтая
1,10 - Фенантролин (ферроин) комплекс с Fe ²⁺)	1,06	Бледно-голубая	Красная
N-Фенилантрахиноновая кислота	1,08	Фиолетово-красная	Нет
2,2' - Дипиридил (комплекс с Fe ²⁺)	0,97	Бледно-голубая	Красная
Дифениламин	0,76	Фиолетовая	Нет
Дифенилбензидин	0,76	Фиолетовая	Нет
Вариаминовый синий	0,71	Фиолетовая	Нет

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автопротолиз 90
— воды 90
— — константа 90
— метанола 90
Адсорбент 268
Адсорбция 268
— изотерма 269
— неравновесная 270
— обменная 287
— правило Панета—Фаянса—Гана 270
Азот, определение по Кьельдалю 159
Активность 52
— в стандартном растворе 63, 93
— коэффициент 52, 63
— относительная 63, 93
Актиноиды 15
Ализариновый желтый 134, 140
Аликвота 76, 294
Алюминий, определение
— — броматометрическое 248
— — гравиметрическое 304, 307
Аммиак
— «вспомогательный» лиганд 192
— кривая титрования 140
— определение 159
Аммонийный буфер 190, 298
Аммония
— ванадат 250
— соли, определение 159
— тиоцианат 275
Амфолит 83, 109
Амфотерность 88
Анализ 6
— аргентометрический 274
— броматометрический 246
— ванадометрический 250
— вещественный (фазовый) 5
— воспроизводимость 30
— гравиметрический 281
— — метод осаждения 281
— — отгонки 281
— иодометрический 234
— *кинетический* 220
— комплексонометрический 189
— микрокристаллоскопический 9
— молекулярный (функциональный) 6
— органических соединений 6, 17, 160
— перманганатометрический 230
— правильность 25, 29
— пробирный 8
— схема 18
— титриметрический 10, 68
— — основные методы 81
— точность 30
— физико-химический 11
Антраниловая кислота 249, 303
Аргентометрия 274
Аргиродит 7
Арсенит, определение 220
— — броматометрическое 250
— — иодометрическое 239
Атмосфера ионная 54
Ацетилсалициловая кислота, определение гравиметрическое 309
Ацетон 88, 239
— определение 239
Ацетонитрил 88

- Бария**
 — хромат, определение 241
 — сульфат 282
- Бензойная кислота** 126
- Бензол** 87
- Бренстеда—Лоури теория** 82 и сл.
- Броматометрия** 246
- Бромирование** 249
- Бромтимоловый синий** 132, 139
- Бромфеноловый синий** 280
- Бура** 126
- Буферная емкость** 115
- Буферный раствор** 112
 — — аммонийный 190, 196
 — — ацетатный 116
- Ванадатометрия** 250
- Вариамин синий** 237
- Вероятность**
 — доверительная 37
- Вещества установочные (стандартные)** 70, 126
- Винклера метод** 244
- Висмут, определение**
 — — броматометрическое 248
- Влияние температуры на реакцию**
 — кислотно-основного взаимодействия 123, 124
 — комплексообразования 179
 — окисления—восстановления 223
 — осаждения 266
- Вода**
 — ионное произведение 90
 — — зависимость от температуры 92
 — окислительно-восстановительные свойства 216
 — определение 306
 — — жесткости 158
 — — иодометрическое 240
- Водородная ошибка** 133
- Водородный показатель, pH** 93
 — электрод стандартный 210
- Возникающих реактивов метод** 285
- Воспроизводимость анализа** 25, 29, 30
- Восстановители, сила** 213
 — определение иодометрическое 239
 — — перманганометрическое 232
- Выбор индикатора** 127, 131, 151
- Выборка случайная** 31
- Вычисления**
 — в гравиметрическом анализе 291
 — в титриметрическом 75 и сл.
- Гальванический элемент** 209
- Гаммета функция кислотности** 122
- Гаусса закон распределения** 36
- Гафний** 13
- Гей-Люссака метод** 277
- Германий** 7
- Гиббса стандартная энергия** 64, 124
- Гидрокарбонат, определение** 157
- Гидроксид натрия** 120
 — — кривая титрования 131
- Гидроксидная ошибка** 134
- Гидроксидов разделение** 296
- Гравиметрическая форма** 290
- Гравиметрический анализ** 281
 — фактор 291
- Границы доверительные** 37
- Группы**
 — ауксохромные 119
 — хромофорные 120
- Декантация** 288
- Дентатность лиганда** 167
- Джонса редуктор** 233
- Диаграмма равновесий** 107, 174
- Диантипирилметан** 303
- Диметилглиоксим** 280, 303
- Диметилсульфоксид** 88
- Диметилсульфат** 285
- Диметилформамид** 88
- Диоксид**
 — марганца 250
 — свинца 250
 — углерода 126
- Дисперсия** 33, 48
 — выборочная 33

- Диссоциация 52
 — константа 101
 — слабого основания 99
 — степень 97
 Дифениламин 222, 245
 Дифенилбензидин 222
 Дифенилкарбазид 188
 Дифенилкарбазон 188, 280
 Дихлорфлуоресцеин 278
 Дихромат калия 245
 Диэлектрическая проницаемость 85, 265
- Единица количества вещества 50
- Желатина** 273
Железо
 — комплексы тиоцианатные 278
 — определение гравиметрическое 307
 — — иодометрическое 243
 — — комплексонометрическое 201
 — — перманганатометрическое 220
 — — хроматометрическое 246
 — отделение от магния 297
- Жесткость воды** 158
 — карбонатная 158
 — определение кислотно-основным методом 159
 — — комплексонометрически 203
 — постоянная 159
- Жидкость промывная** 288
- Загрязнение окружающей среды** 8
Закон
 — действующих масс 6, 11
 — периодический Д. И. Менделеева 6, 10, 13
 — предельный Дебая 54
 — распределения погрешности Гаусса 36
 — электронной нейтральности 51
- Защитное действие коллоидов** 273
Значимости уровень 37
- Изоморфизм** 271
Иминодиуксусная кислота 168
- Ингибитор** 60
Индикаторная ошибка 133
Индикаторы 117
 — адсорбционные 278
 — аргентометрии 277
 — броматометрии 247
 — выбор 131
 — интервал перехода 119
 — иодометрии 237
 — кислотно-основные 117
 — — интервал перехода 119
 — — теория ионных окрасок 118
 — — хромофорная 119
 — — константа диссоциации 118
 — комплексонометрии 194
 — меркуриметрии 188
 — меркурометрии 279
 — необратимые 282
 — показатель титрования 133
 — редокс 221
 — универсальные 121
 — хроматометрии 245
- Интервал**
 — доверительный 40
 — перехода индикатора 119, 196, 222
 — — зависимость от температуры 121
- Иод, растворимость в воде** 235
 — устойчивость растворов 235
Иодометрия 234
Ион центральный 166
Ионная сила 55, 56, 271
Ионное произведение воды 90
- Кадмий, определение**
 — — броматометрическое 249
 — — комплексонометрическое 197
- Калия**
 — бромат 247
 — гексацианоферрат 280
 — гидрофталат 126
 — дихромат 245
 — определение гравиметрическое 308
 — перманганат 230
 — хромат 277

- Кальция, определение
 — — комплексометрическое 203
 — — оксалат 287
 — — перманганатометрическое 230
 Карбамид, гидролиз 285
 Карбонат
 — кривая титрования 147
 — определение в растворе 157
 — — гравиметрическое 290
 Катализатор 220
 Квартование 19
 Кинетика 59
 Кислород растворенный, определение 243
 Кислотная ошибка 139
 Кислоты
 — кривые титрования 127 и сл.
 — определение иодометрическое 244
 — равновесие в растворах
 — — — многоосновных 101 и сл.
 — — — — одноосновных 95 и сл.
 — сильные 95
 — слабые 95
 — сопряженные 93
 — стандартизация растворов 126
 Кислотность 105
 — константа 91
 — шкала 91
 — функция Гаммета 122
 Коагуляция 273
 Кобальт, определение
 — — броматометрическое 249
 — — комплексометрическое 201
 Количество вещества 5
 — — эквивалента 74
 Коллектор 304
 Коллоидные растворы 272
 — гидрофильные 273
 — гидрофобные 273
 Комплекс активированный 219
 Комплексные соединения 166
 — — инертные 184
 — — лабильные 184
 — — равновесие в растворах 169
 Комплексометрия 189
 — кривая титрования 190
 — погрешность титрования 200
 — практическое применение 200
 Комплексон III 168
 Комплексоны 168
 Константа
 — автопротолиза 90
 — диссоциации индикатора 118
 — — кислоты 57, 95, 101
 — — ступенчатая 101, 104
 — кислотности 87, 91
 — нестойкости 171
 — основности 91
 — равновесия 52
 — — зависимость от температуры 58, 123, 124
 — — и изменение стандартной энергии Гиббса 64, 124, 178
 — — концентрационная (стехиометрическая) 53, 56, 171
 — — термодинамическая 53, 56, 171
 — — условная 180
 — скорости 59
 — устойчивости 170
 — общая 172
 — ступенчатая 171
 — условная 180, 197, 198
 Концентрация 50, 103, 104, 105 и сл.
 — молярная 50
 — — эквивалента 74
 — общая 51
 — предельно допустимая (ПДК) 8
 — равновесная 51, 96
 Концентрирование 271
 Координационное число 167
 Коэффициент
 — активности 53, 54
 — побочной реакции 182
 — поправочный 77
 — Стьюдента 39
 Крахмал, индикатор 237
 Кремниевая кислота, определение 306
 Кривые титрования
 — — в методе кислотно-основного взаимодействия 127, 136, 140
 — — — — комплексообразования 190

- — — — окисления—восстановления 226
- — — — осаждения 275
- — учет разбавления 127
- Критерий Q 44
- Купферон 304
- Кьельдаля метод 159

- Лакмус 132
- Лантаноиды 13
- Лиата ионы 90
- Лиганд 166
- Линия
 - нейтральности 128
 - эквивалентности 128
- Лиония ионы 90
- Льюиса теория кислот и оснований 85

- Магния, определение
 - броматометрическое 248
 - — гравиметрическое 304
 - — комплексонометрическое 198
- Макрометод 16
- Марганца диоксид, определение 234
- Масса молярная 73
 - — эквивалента 74
- Медь, определение
 - — иодометрическое 241
 - — комплексонометрическое 197
- Менделевий 15
- Меркуриметрия 185
- Меркурометрия 279
- Металлоиндикаторы 194
- Метиловый красный 247, 250
 - оранжевый 118, 132, 139
- Метод
 - возникающих реактивов 285
 - электронно-ионный подбор коэффициентов 208
- Механизм
 - образования осадков 284
 - окислительно-восстановительных реакций 219
- Микрокомпонент 395
- Микрометод 16

- Мицелла 272
 - ядро 272
- Моль 50
- Молярная
 - концентрация 50
 - масса эквивалента 74
 - — в реакциях окисления—восстановления 225
- Мора метод 277
 - соль 246, 250
- Мостик солевой 209
- Мурексид 194

- Надежность статистическая 37
- Наставление 287
- Натрия
 - арсенит 239, 250
 - ацетат 112
 - гидроксид 157
 - — кривая титрования 131
 - карбонат 157
 - — кривая титрования 147
 - нитропруссид 188
 - оксалат 231
 - определение гравиметрическое 308
 - тетраборат декагидрат (бура) 126
 - тетрафенилборат 303
 - тиосульфат 236
 - хлорид 185, 279
 - этилендиаминтетраацетат двухзамещенный 190
- Неводное титрование 163
 - — кислот 163
 - — оснований 164
 - — солей 165
- Нейтральности
 - линия 128
 - точка 128
- Неокулферон 303
- Нернста уравнение 211
- Никель
 - определение 204, 303
- Нитрат, определение 246
- α -Нитрозо- β -нафтол 303

- Образцы стандартные** 28, 29
Ожидание математическое 30
Окислителей, сила 213
 — определение иодометрическое 240
 — — перманганатометрическое 234
Окклюзия 270
Округление числа 41
Оксалат, титрование перманганатом 220, 232
Оксиды полуторные 307
Оксихинолин-8 246, 304
Олово хлорид, восстановитель 232
 — определение иодометрическое 239
Органических соединений
 — — определение гравиметрическое 308
 — — — перманганатометрическое 234
 — — — иодометрическое 239
Осадители органические 302
Осадок
 — аморфный 286
 — кристаллический 286
 — настаивание 287
 — пептизация 289
 — переосаждение 287
 — прокаливание 290
 — промывание 288
 — растворимость 265
 — старение 287
 — теория образования 284
 — требования в гравиметрическом анализе 282
 — условия выпадения 255
 — чистота 234
Осаждение 282
 — из гомогенного раствора 285
 — полнота 282
 — с коллектором 304
 — форма 282
Основание (я) 83, 95
 — константа диссоциации 57
 — кривая титрования 140
 — многопротонные 142
 — слабое, протонирование 121
 — сопряженное 83
Основность, константа 91
Отбор пробы 20
Отклонение 29
 — единичное, случайное 29, 32
 — стандартное выборочное 29
 — стандартное среднего результата 33
Ошибка титрования 133
 — водородная 133
 — гидроксидная 134
 — индикаторная 133
 — кислотная 139
 — предубеждения 27
 — щелочная 149
Пептизация 274
Переосаждение 287
Пересыщение относительное 284
Перманганатометрия 230
Пероксиды, определение 244
Пирофосфорная кислота 161
Пиролюзит, определение 234
Плавни 22
Погрешность 24, 25
 — абсолютная 25
 — вероятная относительная 40
 — гравиметрического анализа 293
 — личные 27
 — обратного титрования 79
 — оперативная 27
 — относительная 25
 — предубеждения 27
 — произведения 43
 — прямого титриметрического анализа 76
 — систематическая 25, 26
 — случайная 25, 26
 — средняя квадратическая суммы 43
 — теория 36
Показатель титрования 133
Полнота осаждения 282
Полумикрометод 16
Полуреакция окисления—восстановления 207
Полуэлемент 209

- Последовательных приближений метод 97
- Постоянная Авогадро 85
- универсальная газовая 85
 - Фарадея 211
- Потенциал
- влияние кислотности 214
 - — комплексообразования 214
 - — образования осадков 216
 - окислительно-восстановительный 209
 - стандартный 212
 - — пар галоген/галогенид 213
 - формальный 212
 - электрода 210
- Правило
- Каблукова—Нернста—Томсена 85
 - Панета—Фаянса—Гана 270
 - произведения растворимости 255
 - Хлопина 271
 - Шульце—Гарди 273
- Правильность анализа 25, 29
- Предел статистический 33
- Проба
- представительная 19
 - разложение 20
 - сплавление 21
 - средняя 19, 20
- Произведение растворимости 252
- концентрационное 253
 - термодинамическое 252
 - условное 258
- Промахи, обнаружение 26
- Промывание осадков 288
- Проницаемость диэлектрическая 85, 265
- Протолическая теория 82
- Равновесия**
- в водных растворах кислот и оснований 94
 - комплексных соединений 169
 - диаграммы 169, 174
 - конкурирующие 180
 - при осаждении двух соединений 257
- Равного помутнения метод 277
- Разделение
- гидроксидов 296
 - методом осаждения 281, 295
 - — отгонки 281
 - методы 295
 - с использованием комплексообразования 301
 - с помощью органических реагентов 302
 - сульфидов 299
- Распределение
- нормальное Гаусса 36
 - *t*-параметры 36
- Растворение
- малорастворимых соединений 260
 - — — вследствие действия кислот 269
 - — — комплексообразования 263
 - — — окисления—восстановления 264
 - пробы 20
- Растворимость
- влияние ионной силы 253
 - — размера частицы 284
 - — растворителя 265
 - — температуры 266
 - малорастворимых соединений 260
- Растворители 50, 87
- амфотерные 88
 - апротонные 87
 - дипольные апротонные 88, 89
 - дифференцирующие 88
 - донорно-акцепторные свойства 87, 89
 - кислотно-основные свойства 87
 - кислотные 87
 - координирующие 89
 - нивелирующие 88
 - основные 87
 - полярные 88
 - протонные 87
- Растворы
- бромат-бромидные 247
 - буферные 112

- — емкость 115
- коллоидные 272
- рабочие 126
- стандартные (титрованные) 69
- Реагенты возникающие, метод 285
- Реактивы
 - групповые 10, 296
 - селективные органические 302
- Реакция
 - автокаталитическая 220
 - автопротолиза 90
 - кислотно-основного взаимодействия 82
 - в неводных растворителях 162
 - комплексообразования 166
 - — скорость 125
 - окисления—восстановления 207
 - — константа равновесия 217
 - требования гравиметрического анализа 282
 - — титриметрического анализа 69
- Рекристаллизация 287
- Родамин 6G
- Ртуть(I) нитрат 279
- Ртуть(II)
 - нитрат 185
 - хлоридные комплексы 174
 - — диаграмма равновесий 174
- Свинец, определение
 - — иодометрическое 241
 - — комплексонометрическое 201
- Серебро
 - галогенид, определение 279
 - нитрат, рабочий раствор 275
 - хромат 277
- Серная кислота
 - — определение в смеси с фосфорной 158
 - — эквивалент 73
- Сероводородная кислота 103
 - — равновесия в растворе 103
- Сила ионная 54
- Силикаты, анализ 306
- Скачок титрования 129, 192
 - влияние константы равновесия 139, 192
 - — концентрации 130, 192
 - — температуры 130
- Скорость реакции 5, 58, 59, 183
 - — зависимость от температуры 184
 - — окисления—восстановления 219
- Смесь защитная 233
- Совокупность генеральная 33
 - выборочная 33
- Солевой эффект 57, 123
- Соосаждение 268
- Состав вещества химический 5, 6, 50
- Состояние стандартное 64, 211
- Спирты, определение 162
- Сплавление 21
- Среда окружающая 8
 - — контроль за загрязнением 8
- Среднее
 - арифметическое 30
 - генеральное 31
 - геометрическое 32
 - выборочное 31
- Стандарты первичные 70, 126
- Старение осадка 287
- Степень
 - диссоциации 97
 - оттитрованности 71
- Структура бетаиновая 168
- Субмикрометод 16
- Сульфат, определение
 - — гравиметрическое 282
 - — комплексонометрическое 204
- Сульфиды, определение
 - — иодометрическое 239
 - разделение 299
- Сурьма, определение
 - броматометрическое 248
 - иодометрическое 239
- Теория
 - Дебая—Хюккеля 54, 171
 - ионных окрасок индикатора 118
 - погрешностей 36
 - протолитическая кислот 82, 83
 - растворов химическая 86

- соударений активных 219
- электронная кислот 85
- Термодинамика 60
- Тиомочевина, определение 239
- Тиосульфат натрия, устойчивость раствора 236
- Тиоцианат 14
 - аммония 278
 - калия 278
 - меди 242
- Тиоцианатометрия 278
- Титр 68
 - по определяемому веществу (условный) 78
- Титрант 68, 186
- Титрование 68
 - заместителя 71, 72
 - кислотно-основное 125
 - комплексонометрическое 185
 - кривые 71
 - неводное 162
 - обратное 71, 72
 - окислительно-восстановительное 225
 - осадительное 274
 - погрешность 76
 - прямое 71
 - скачок 129
- Точка
 - нейтральности 128
 - эквивалентности 68, 128, 146
- Точность анализа 29, 30
- Трилон Б 168
- Триметилфосфат 285

- Углерода тетрахлорид 88
- Уксусная кислота
 - — как растворитель в титриметрии 164
 - — кривая титрования 136
- Ультрамикрометод 16
- Уравнение
 - Аррениуса 59
 - Дебая—Хюккеля 54, 55
 - Дэвиса 54, 56
 - изобары реакции 66
 - Лэнгмюра 269
- материального баланса 51, 58, 102, 109
- Нерста 211
- окислительно-восстановительной реакции 207, 217
- протолитической теории 85
- связи 23
- Уровень значимости 37, 48
- Условие электронейтральности 52, 109
- Установочные вещества 126

- Фактор**
 - пересчета 291
 - эквивалентности 73
- Фаянса метод** 278
- Фенилантраниловая кислота** 245
- Фенол, определение** 249
- Фенолфталин** 117, 120, 133, 134, 139, 140, 147, 150 и сл., 157 и сл.
- Ферроин** 231
- Фиксанал** 90, 127
- Фильтруемость осадков** 299
- Фишера метод** 240
- Флуоресцеин** 276
- Фольгарда метод** 278
- Форма** 73
 - гравиметрическая 290
 - осаждения 282
 - эквивалентная 73
- Формальдегид, определение** 239
- Фосфат, определение** 104
- Фосфорная кислота**
 - — кривая титрования 144
 - — определение в смеси с серной 158
- Функция образования** 172
 - связь с константой устойчивости 172

- Хелатометрия** 189
- Хелаты** 168
- Хлопина правило** 271
- Хлорид**
 - натрия 185, 279
 - определение 274
 - ртути(I) 279

— ртути(II) 185
— серебра 275
Хлорная кислота как титрант 164
Хлороводородная кислота 127
— — кривая титрования 127
Хлороформ 164, 237
Хроматометрия 245

Цвиттер-ион 168

Центры кристаллизации 284

Цериметрия 249

Циклов правило 168

Циклогексан 88

Цинк, определение

— — броматометрическое 249
— — комплексометрическое 197,
204

Частица 50

— реальная 50

— условная 50

Число

— координационное 167

— параллельных проб 42

— степеней свободы 38

Чугаева реактив 303

Шихта 71

Щавелевая кислота 104, 126

— — равновесия в растворе 104
и сл.

— — титрование

— — — броматом 249

— — — перманганатом 291

Щелочная ошибка 149

Эквивалент 73

— молярная масса 74, 126

Эквивалентность 72

— линия 128

— принцип 72

— точка 68, 128, 146

— фактор 73

Электродвижущая сила 210

Электролит поддерживающий (фон-
новый) 57

Электрона заряд 85

Электронейтральности закон 51, 52

Электронная теория Льюиса 85

Элемент

— гальванический 209

— редкоземельный 15

Энтальпии изменение 66, 123, 179,
180

Эозин 278

Эриохром черный Т

Эталон 24, 29

Этилендиаминтетрауксусная кис-
лота 168

n-Этоксихризоидин 247

Эффект

— солевой 57, 123

— Тиндаля 272

О Г Л А В Л Е Н И Е

<i>Предисловие</i>	3
В В Е Д Е Н И Е	
Значение и основные этапы развития аналитической химии	5
1.1. Предмет аналитической химии	5
1.2. Значение аналитической химии	7
1.3. Основные этапы развития аналитической химии ...	8
1.4. Периодический закон Д. И. Менделеева и аналитическая химия	13
1.5. Методы аналитической химии	16
Г Л А В А 1	
Общая схема аналитического определения	18
1.1. Обоснование и выбор методики	18
1.2. Усреднение пробы и взятие навески	19
1.3. Разложение (вскрытие) пробы, растворение	20
1.4. Разделение и концентрирование	22
1.5. Количественное измерение	23
1.6. Расчет результатов анализа	23
Г Л А В А 2	
Метрологические характеристики методов анализа	24
2.1. Основные понятия метрологии химического анализа	24
2.2. Классификация погрешностей	25
2.2.1. Систематические погрешности	26
2.2.2. Случайные погрешности	29
2.3. Правильность, воспроизводимость и точность анализа, среднее значение и стандартное отклонение	29

2.4. Нормальное распределение	36
2.5. <i>t</i> -Распределение	38
2.6. Погрешность суммы и произведения	43
2.7. Обнаружение промахов	44
2.8. Сравнение двух средних	46
г л а в а 3	
Общая характеристика реакций в растворе	49
3.1. Основные понятия	49
3.2. Влияние ионной силы раствора на константу равновесия	55
3.3. Скорость химических реакций в растворе	58
г л а в а 4	
Основные соотношения химической термодинамики ...	60
4.1. Термодинамические системы и функции состояния	60
4.2. Общие условия равновесия	62
4.3. Стандартные термодинамические свойства веществ и химическое сродство	64
4.4. Зависимость константы равновесия от температуры	66
г л а в а 5	
Титриметрический анализ	68
5.1. Сущность титриметрического анализа	68
5.2. Стандартизация раствора титранта	69
5.3. Кривые титрования	71
5.4. Основные приемы титриметрических определений ..	71
5.5. Расчеты в титриметрическом анализе	72
5.5.1. Принцип эквивалентности	72
5.5.2. Расчет результата прямого титрования при разных способах выражения концентрации раствора	75
5.5.3. Расчет результата в методе обратного титрования ..	78
5.6. Основные методы титриметрического анализа	81
г л а в а 6	
Реакции кислотно-основного взаимодействия	82
6.1. Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда—Лоури	82
6.2. Электронная теория Льюиса. Теория Усановича и другие теории	85

6.3. Кислотно-основные и некоторые другие свойства растворителей	86
6.4. Автопротолиз	90
6.5. Равновесия в водных растворах кислот и оснований	94
6.5.1. Одноосновные кислоты и основания	95
6.5.2. Многоосновные кислоты и основания	101
6.5.3. Аминокислоты	111
6.6. Буферные растворы	112
6.7. Кислотно-основные индикаторы	117
6.8. Функция кислотности Гаммета	122
6.9. Влияние ионной силы и температуры на кислотно-основные равновесия	123
6.10. Константа равновесия реакции кислотно-основного взаимодействия и изменение стандартной энергии Гиббса	124

Г Л А В А 7

Кислотно-основное титрование	125
7.1. Рабочие растворы	125
7.2. Кривые титрования и выбор индикатора	127
7.2.1. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием	127
7.2.2. Кривая титрования слабой одноосновной кислоты сильным основанием	136
7.2.3. Кривая титрования слабого основания сильной кислотой	140
7.2.4. Кривые титрования многоосновных [полипротонных] кислот и оснований	142
7.2.5. Кривые титрования смеси кислот и смеси оснований	151
7.3. Физико-химические методы обнаружения точки эквивалентности	156
7.4. Практическое применение методов кислотно-основного титрования	156
7.4.1. Анализ карбонатных и фосфатных смесей	157
7.4.2. Определение жесткости воды	158
7.4.3. Определение солей аммония и азота в органических соединениях по Кьельдалю	159
7.4.4. Определение фосфора	161
7.4.5. Определение спиртов	162
7.4.6. Неводное титрование	162
7.5. Общая оценка метода	165

ГЛАВА 8

Реакции комплексообразования	166
8.1. Основные характеристики комплексных соединений	166
8.2. Равновесия в растворах координационных соединений	169
8.3. Устойчивость комплексных соединений	174
8.4. Константы устойчивости и изменение стандартной энергии Гиббса	178
8.5. Влияние температуры на равновесия в растворах координационных соединений	179
8.6. Условные константы устойчивости	180
8.7. Скорость реакции комплексообразования в растворе	183

ГЛАВА 9

Комплексометрическое титрование	185
9.1. Меркуриметрия	185
9.2. Комплексонометрия (хелатометрия)	189
9.2.1. Рабочие растворы	190
9.2.2. Кривые титрования	190
9.2.3. Индикаторы	194
9.2.4. Практическое применение	200
9.2.5. Общая оценка метода	206

ГЛАВА 10

Реакции окисления—восстановления	207
10.1. Уравнения окислительно-восстановительных реакций	207
10.2. Окислительно-восстановительные потенциалы ...	209
10.3. Влияние кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования и образования малорастворимых соединений на редокс-потенциал ...	214
10.4. Окислительно-восстановительные свойства воды ..	216
10.5. Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций	217
10.6. Скорость и механизм реакций окисления—восстановления	219
10.7. Редокс и другие индикаторы	221
10.8. Влияние ионной силы и температуры на протекание реакций окисления—восстановления ...	223

10.9. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции. ЭДС и изменение стандартной энергии Гиббса	224
---	-----

ГЛАВА 11

Окислительно-восстановительное титрование	225
11.1. Молярная масса эквивалента в реакциях окисления—восстановления	225
11.2. Кривые титрования	226
11.3. Индикаторы	229
11.4. Перманганатометрия	230
11.4.1. Рабочие растворы	230
11.4.2. Индикаторы	231
11.4.3. Практическое применение	232
11.5. Иодометрия	234
11.5.1. Рабочие растворы	235
11.5.2. Индикаторы	237
11.5.3. Основные условия проведения реакции иода с тиосульфатом	238
11.5.4. Практическое применение	238
11.6. Хроматометрия	245
11.7. Броматометрия	246
11.8. Цериметрия	249
11.9. Ванадатометрия	250

ГЛАВА 12

Осаждение и растворение малорастворимых соединений	252
12.1. Произведение растворимости	252
12.1.1. Произведение растворимости и изменение стандартной энергии Гиббса при осаждении	254
12.1.2. Условие выпадения осадка	255
12.1.3. Произведение растворимости при неполной диссоциации малорастворимого соединения	256
12.2. Условное произведение растворимости	258
12.3. Растворение малорастворимых соединений	260
12.3.1. Растворение под действием сильных кислот ...	260
12.3.2. Растворение осадков вследствие комплексообразования	263
12.3.3. Растворение в результате окислительно-восстановительных реакций	264
12.3.4. Влияние растворителя на растворимость	265
12.4. Влияние температуры на растворимость	266

12.5. Равновесия при осаждении двух малорастворимых соединений	267
12.6. Соосаждение	268
12.6.1. Адсорбция	268
12.6.2. Окклюзия	270
12.6.3. Изоморфизм	271
12.7. Коллоидные растворы	272

ГЛАВА 13

Титрование по методу осаждения	274
13.1. Аргентометрия	274
13.1.1. Кривые титрования	275
13.1.2. Индикаторы	277
13.1.3. Практическое применение	279
13.2. Меркурометрия	279
13.3. Другие методы осаждения	280

ГЛАВА 14

Гравиметрический анализ	281
14.1. Сущность гравиметрического анализа	281
14.2. Осаждение	282
14.2.1. Полнота осаждения	282
14.2.2. Чистота осадка	284
14.3. Фильтрование и промывание осадка	288
14.4. Высушивание и прокаливание	290
14.5. Расчеты в гравиметрическом анализе	291
14.6. Количественные разделения методом осаждения ..	295
14.6.1. Разделение гидроксидов	296
14.6.2. Разделение сульфидов	299
14.6.3. Разделение с использованием комплексообразования	301
14.6.4. Разделение с помощью органических реагентов ..	302
14.6.5. Осаждение с коллектором	304
14.7. Практическое применение	305
14.8. Общая оценка метода	309

ГЛАВА 15

Компьютерное моделирование равновесий в растворах по программе RRSU	311
15.1. Сущность алгоритма Бринкли	311
15.2. Описание программы RRSU	320
15.2.1. Блок-схема программы	320
15.2.2. Возможности программы	322

15.2.3. Инструкция к программе	323
15.3. Примеры применения программы RRSU	325
15.3.1. Расчет систем с известными общими концентрациями базисных частиц	325
15.3.2. Расчет систем с частично заданным составом ...	332
15.3.3. Расчет растворимости осадка в сложных системах	336
15.4. Типичные ошибки, совершаемые пользователями программы RRSU	338
15.5. Другие области применения программы RRSU ...	340
<i>Список литературы</i>	342
<i>Приложение</i>	343
<i>Предметный указатель</i>	351

Учебное издание

Васильев Владимир Павлович

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Титриметрические и гравиметрический методы анализа

**Учебник для студентов вузов,
обучающихся по химико-технологическим
специальностям**

Заведующая редакцией *Н. Е. Рудомазина*
Ответственный редактор *В. Н. Бораненкова*
Художественное оформление *Л. П. Копачева*
Технический редактор *Н. И. Герасимова*
Компьютерная верстка *А. В. Маркин*
Корректор *А. Ю. Буланова*

Санитарно-эпидемиологическое заключение
№ 77.99.02.953.Д.006315.08.03 от 28.08.2003.

Подписано к печати 18.05.05. Формат 60x90 ¹/₁₆.
Бумага типографская. Гарнитура «Школьная». Печать офсетная.
Усл. печ. л. 23,0. Тираж 4000 экз. Заказ № 4510053.

ООО «Дрофа». 127018, Москва, Сушеvский вал, 49.

**По вопросам приобретения продукции
издательства «Дрофа» обращаться по адресу:**
127018, Москва, Сушеvский вал, 49.

Тел.: (095) 795-05-50, 795-05-51. Факс: (095) 795-05-52.

Торговый дом «Школьник».

109172, Москва, ул. Малые Каменщики, д. 6, стр. 1А.

Тел.: (095) 911-70-24, 912-15-16, 912-45-76.

Магазины «Переелетные птицы».

127018, Москва, ул. Октябрьская, д. 89, стр. 1.

Тел.: (095) 912-45-76.

140408, Московская обл., г. Коломна, Голутвин,
ул. Октябрьской революции, 366/2.

Тел.: (095) 741-59-76.

Отпечатано с готовых монтажей
на ФГУИПП «Нижполиграф».
603006, Нижний Новгород, ул. Варварская, 32.