

### История развития аналитической химии

История развития аналитической химии неотделима от истории развития химии и химической промышленности. Отдельные приёмы и методы химического анализа были известны с глубокой древности (распознавание веществ по цвету, запаху, вкусу, твердости). В IX–X вв. на Руси пользовались так называемым "пробирным анализом" (определение чистоты золота, серебра и руд). Так, сохранились записи Петра I о выполнении им "пробирного анализа" руд. При этом качественный анализ (определение качественного состава) всегда предшествовал количественному анализу (определение количественного соотношения компонентов).

Основоположником качественного анализа считают английского ученого Роберта Бойля, который впервые описал методы обнаружения  $SO_2$  и  $Cl^-$ -ионов с помощью  $Ba^{2+}$ - и  $Ag^+$ -ионов, а также применил органические красители в качестве индикаторов (лакмус). Однако аналитическая химия начала формироваться в науку после открытия Михаилом Васильевичем Ломоносовым (1711–1765) закона сохранения веса веществ при химических реакциях и применения весов в химической практике. Таким образом, М.В. Ломоносов – основоположник количественного анализа.

Современник Ломоносова академик Товий Егорович Ловиц (1775–1804) установил взаимосвязь между формой кристаллов и их химическим составом: "микросталлоскопический анализ". Первые классические работы по химическому анализу принадлежат академику Василию Михайловичу Севергину (1765–1826), опубликовавшему "Руководство по испытанию минеральных вод". В 1844 г. Профессор Казанского университета Карл Карлович Клаус (1796–1864), анализируя "сырую платину", обнаружил новый элемент – рутений.

Переломным этапом в развитии аналитической химии, в становлении её как науки было открытие периодического закона Д.И. Менделеевым (1869 г.). Труды Дмитрия Ивановича Менделеева (1834–1907) составили теоретический фундамент методов аналитической химии и определили основное направление её развития.

В 1871 г. вышло первое руководство по качественному и количественному анализу Николая Александровича Меншуткина "Аналитическая химия". Аналитическая химия создавалась трудами учёных многих стран. Неоценимый вклад в развитие аналитической химии внесли русские учёные: Александр Павлович Виноградов (1897–1975), Николай Александрович Тананаев (1878–1959), Иван Павлович Алимарин (1903–1989), Юрий Александрович Золотов (1932 р.), Анатолий Павлович Крешков (1905–1976), Лев Александрович Чугаев (1873–1922), Михаил Семенович Цвет (1872–1919), Евгений Александрович Божевольнов (1916-1975) и др.

Развитие аналитической химии в первые годы Советской власти проходило в трёх основных направлениях:

- помощь предприятиям в выполнении анализов;
- разработка новых методов анализа природных и промышленных объектов;
- получение химических реактивов и препаратов.

В годы Великой Отечественной войны аналитическая химия выполняла оборонные задания.

В настоящее время необходимо применять мощные, информативные и чувствительные методы анализа, чтобы контролировать концентрации загрязнителей, меньшие ПДК. В самом деле, что означает нормативное "отсутствие компонента"? Может быть, его концентрация настолько мала, что традиционным способом её не удаётся определить, но сделать это всё равно нужно. Действительно, охрана окружающей среды – вызов аналитической химии. Принципиально важно, чтобы предел обнаружения загрязняющих веществ аналитическими методами был не ниже 0,5 ПДК.

### Качественный анализ, классификация методов качественного анализа.

Задачей качественного анализа является выяснение качественного состава вещества, т. е. из каких элементов или ионов состоит данное вещество. При изучении состава неорганических веществ в большинстве случаев приходится иметь дело с водными растворами кислот, солей и оснований. Эти вещества являются электролитами и в растворах диссоциированы на ионы. Поэтому анализ сводится к определению отдельных ионов — катионов и анионов.

При проведении качественного анализа можно работать с различными количествами исследуемого вещества. Имеются так называемые грамм-метод, при котором масса исследуемого вещества берется более 0,5 г (более 10 мл раствора), сантиграмм-метод (масса исследуемого вещества от 0,05 до 0,5 г, или 1—10 мл раствора), миллиграмм-метод (масса исследуемого вещества от  $10^{-6}$  г до  $10^{-3}$  г, или от 0,001 до 0,1 мл раствора) и др. Наиболее распространенным является сантиграмм-метод, или полумикрометод.]

Методы качественного анализа делятся на химические, физико-химические и физические. Физические методы основаны на изучении физических свойств анализируемого вещества. К этим методам относятся спектральный, рентгеноструктурный, масс-спектрометрический анализы и др. В физико-химических методах течение реакции фиксируется измерением определенного физического свойства исследуемого раствора. К этим методам относятся полярография, хроматография и др. К химическим методам относятся методы, основанные на использовании химических свойств исследуемых веществ.

### **Закон действующих масс - основной закон аналитической химии**

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, сформулированная Гульдбергом Като Максимилианом (1836 – 1902) – норвежским физикохимиком и математиком и Петером Вааге (1833 – 1900) норвежским физикохимиком и минералогом в 1864 – 1867 г. г. получила название закона действующих масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов.

Рассмотрим обратимую реакцию общего вида

Экспериментальные исследования показывают, что в состоянии равновесия выполняется следующее соотношение:

(квадратные скобки означают концентрацию). Приведенное соотношение представляет собой математическое выражение закона действующих масс, или закона химического равновесия, согласно которому в состоянии химического равновесия при определенной температуре произведение концентраций продуктов реакции в степенях, показатели которых равны соответствующим коэффициентам в стехиометрическом уравнении реакции, деленное на аналогичное произведение концентраций реагентов в соответствующих степенях, представляет собой постоянную величину. Эта постоянная  $K_c$  называется константой равновесия. Выражение константы равновесия через концентрации продуктов и реагентов характерно для реакций в растворах.

Отметим, что правая часть выражения для константы равновесия содержит только концентрации растворенных веществ. Она не должна включать никаких членов, относящихся к участвующим в реакции чистым твердым веществам, чистым жидкостям, растворителям, так как эти члены постоянны.

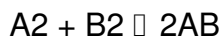
Для реакций с участием газов константа равновесия выражается через парциальные давления газов, а не через их концентрации. В этом случае константу равновесия обозначают символом  $K_p$ .

Концентрацию газа можно выразить через его давление при помощи уравнения состояния идеального газа (см. разд. 3.1):  $pV=nRT$

### **Константа хим. равновесия , принцип Ле-Шателье.**

Химическое равновесие — состояние химической системы, в котором обратимо

протекает одна или несколько химических реакций, причём скорости в каждой паре прямая-обратная реакция равны между собой. Для системы, находящейся в химическом равновесии, концентрации реагентов, температура и другие параметры системы не изменяются со временем.

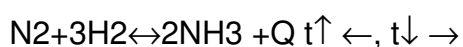


Положение химического равновесия зависит от следующих параметров реакции: температуры, давления и концентрации. Влияние, которое оказывают эти факторы на химическую реакцию, подчиняются закономерности, которая была высказана в общем виде в 1885 году французским ученым Ле-Шателье.

Факторы влияющие на химическое равновесие:

### 1) температура

При увеличении температуры химическое равновесие смещается в сторону эндотермической (поглощение) реакции, а при понижении в сторону экзотермической (выделение) реакции.



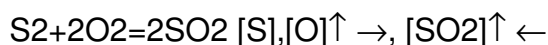
### 2) давление

При увеличении давления химическое равновесие смещается в сторону меньшего объёма веществ, а при понижении в сторону большего объёма. Этот принцип действует только на газы, т.е. если в реакции участвуют твердые вещества, то они в расчет не берутся.



3) концентрация исходных веществ и продуктов реакции

При увеличении концентрации одного из исходных веществ химическое равновесие смещается в сторону продуктов реакции, а при увеличении концентрации продуктов реакции - в сторону исходных веществ.



Катализаторы не влияют на смещение химического равновесия!

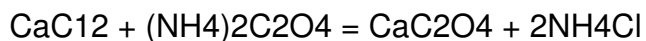
### **Дробный и систематический ход анализа катионов и анионов.**

Дробным анализом называют обнаружение ионов с помощью специфических реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, производимое в любой последовательности.

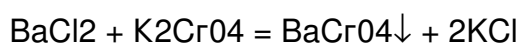
Дробный анализ применяют агрохимические и заводские лаборатории, особенно в тех случаях, когда состав исследуемого материала достаточно хорошо известен и требуется только проверить отсутствие некоторых примесей. Если же используемые реакции не специфичны, а мешающее действие посторонних ионов устранить не удастся, то проведение дробного анализа невозможно. В этом случае применяют систематический ход анализа.

Систематическим ходом анализа – называется определенная последовательность выполнения аналитических реакций, при которой каждый ион обнаруживают после того, как будут обнаружены и удалены другие ионы, мешающие его обнаружению.

Допустим, что раствор нужно испытать на присутствие катиона  $\text{Ca}^{2+}$ , но в нем одновременно может содержаться и ион  $\text{Ba}^{2+}$ . Катион  $\text{Ca}^{2+}$  принято обнаруживать в виде оксалата:



Эта реакция достаточно чувствительна, но не специфична, так как оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  дает белый кристаллический осадок не только с  $\text{Ca}^{2+}$ , но также с  $\text{Ba}^{2+}$  и некоторыми другими ионами. Поэтому прежде чем обнаруживать катион  $\text{Ca}^{2+}$ , необходимо проверить, присутствует ли в растворе мешающий ион  $\text{Ba}^{2+}$ . Последний можно обнаружить в \_\_\_\_\_ отдел  
ной порции раствора, действуя хроматом калия, с которым  $\text{Ba}^{2+}$  дает характерный желтый осадок:



Присутствие иона  $\text{Ca}^{2+}$  не мешает обнаружению иона  $\text{Ba}^{2+}$  этой реакцией, так как хромат кальция  $\text{CaCrO}_4$  хорошо растворим в воде (выпадает в осадок только из очень концентрированных растворов солей кальция).

Дальнейший ход анализа зависит от результата проведенного испытания. Если окажется, что ион  $\text{Ba}^{2+}$  отсутствует, то в другой порции раствора можно обнаруживать катион  $\text{Ca}^{2+}$ , действуя оксалатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Если же катион  $\text{Ba}^{2+}$  присутствует, то прежде чем обнаруживать  $\text{Ca}^{2+}$ , следует полностью удалить из раствора ионы  $\text{Ba}^{2+}$ . Для этого на весь раствор действуют избытком хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (или дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), убеждаются, что ионы  $\text{Ba}^{2+}$  полностью осаждены в виде хромата бария  $\text{BaCrO}_4$  и, отделив осадок, беспрепятственно обнаруживают катионы  $\text{Ca}^{2+}$ .

Следовательно, в систематическом ходе анализа применяют не только реакции обнаружения отдельных ионов, но также и реакции отделения их друг от друга.

Разделение ионов чаще всего основывается на различной растворимости аналогичных солей (например,  $\text{BaCrO}_4$  и  $\text{CaCrO}_4$ ). Иногда в этих целях используют и различную летучесть соединений. Так, отделение катиона  $\text{NH}_4^+$  от ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  осуществляют выпариванием раствора и прокаливанием сухого остатка. При этом непрочные соли аммония разлагаются, улетучиваются, и соединения  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  освобождаются от мешающих примесей этих солей, отделяя один ион от другого, нужно

внимательно следить за полнотой этого разделения, без которой результаты анализа будут ошибочными. Например, при неполном удалении иона  $\text{NH}_4^+$  можно в дальнейшем „переоткрыть”  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ , так как с реактивами на эти катионы взаимодействуют и соли аммония. Полноту удаления мешающего иона проверяют в каждом случае специальной пробой. Систематический анализ не следует противопоставлять дробному: эти методы взаимно дополняют друг друга. Каждый из них имеет свою область применения.

Один из вариантов классификации катионов, который разработал еще Н. А. Меншуткин, основан на применении групповых реактивов: соляной кислоты, растворов сероводорода, сульфида и карбоната аммония. В соответствии с взаимодействием этих реактивов с катионами, выделено пять аналитических групп.

1-ая аналитическая группа: Ионы натрия, аммония, калия, рубидия, цезия, лития, магния. Группового реактива нет.

2-ая группа: Ионы кальция, стронция, бария. Групповым реактивом данной группы является карбонат аммония (натрия), осаждающий эти катионы в виде нерастворимых карбонатов  $\text{MeCO}_3$ .

3-ая группа: Ионы бериллия, железа, алюминия, хрома, кобальта, никеля, цинка, марганца. Групповой реактивы – сульфид аммония, осаждающий эти катионы в виде нерастворимых сульфидов или гидроксидов.

Первая подгруппа: бериллий, алюминий, хром – осаждаются в виде гидроксидов

Вторая подгруппа: железо, кобальт, никель, цинк, марганец – осаждаются в виде сульфидов.

В отличие от катионов четвертой и пятой группы, эти катионы не осаждаются сероводородом в кислой среде.

4-ая группа: Ионы ртути, меди, висмута, кадмия, олова, сурьмы. Все указанные катионы осаждаются в виде сульфидов раствором сероводорода.

5-ая группа: Ионы свинца, серебра, золота, меди (+1), ртути (+1). Эти катионы образуют нерастворимые хлориды, выпадающие при взаимодействии солей указанных катионов с растворимыми хлоридами или соляной кислотой. Принципы классификации катионов и анионов на группы.

В основу классификации анионов легло образование нерастворимых в воде осадков солей бария и серебра, окислительно-восстановительные свойства, способность образовывать газообразные вещества и др. Все анионы делятся на три аналитические группы (табл. 5). I группа анионов - соли бария, нерастворимые в воде. Групповым реагентом является хлорид бария, имеющий нейтральную или слабощелочную реакцию. Ко II группе анионов относятся ионы, образующие малорастворимые соли серебра. Групповой реагент -  $\text{AgNO}_3$ . К III группе относятся анионы, соли серебра и бария которых растворимы в воде.

## Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда и Лоури.

Протолитическая теория кислот и оснований была предложена в 1923 году независимо друг от друга датским учёным Й. Брэнстедом и английским учёным Т. Лоури. В ней понятие о кислотах и основаниях было объединено в единое целое, проявляющееся в кислотно-основном взаимодействии:  $A + B + H$ . Согласно этой теории кислотами являются молекулы или ионы, способные быть в данной реакции донорами протонов, а основаниями являются молекулы или ионы, присоединяющие протоны. Кислоты и основания получили общее название протолитов.

Сущностью кислотно-основного взаимодействия является передача протона от кислоты к основанию. При этом кислота, передав протон основанию, сама становится основанием, так как может снова присоединять протон, а основание, образуя протонированную частицу, становится кислотой. Таким образом, в любом кислотно-основном взаимодействии участвуют две пары кислот и оснований, названные Бренстедом сопряженными:  $A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$ .

Одно и то же вещество в зависимости от условий взаимодействия может быть как кислотой, так и основанием. Например, вода при взаимодействии с сильными кислотами является основанием:  $H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$ , а реагируя с аммиаком, становится кислотой:  $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ .

## Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса.

Растворы всех веществ можно разделить на две группы: электролиты-проводят электрический ток, неэлектролиты-проводниками не являются.

Электролитическая диссоциация-это процесс распада веществ на ионы при растворении или расплавлении.

Для объяснения особенностей водных растворов электролитов шведским ученым С.Аррениусом в 1887 г. была предложена теория электролитической диссоциации. В дальнейшем она была развита многими учеными на основе учения о строении атомов и химической связи. Современное содержание этой теории можно свести к следующим трем положениям:

1. Электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на ионы - положительные и отрицательные.

Ионы находятся в более устойчивых электронных состояниях, чем атомы. Они могут состоять из одного атома - это простые ионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и т.д.) - или из нескольких атомов - это сложные ионы ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и т.д.).

2. Под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение: положительно заряженные ионы движутся к катоду, отрицательно заряженные - к аноду. Поэтому первые называются катионами, вторые - анионами.

Направленное движение ионов происходит в результате притяжения их

противоположно заряженными электродами.

3. Диссоциация - обратимый процесс: параллельно с распадом молекул на ионы (диссоциация) протекает процесс соединения ионов (ассоциация).

Поэтому в уравнениях электролитической диссоциации вместо знака равенства ставят знак обратимости. Например, уравнение диссоциации молекулы электролита  $KA$  на катион  $K^+$  и анион  $A^-$  в общем виде записывается так:



Теория электролитической диссоциации является одной из основных теорий в неорганической химии и полностью согласуется с атомно-молекулярным учением и теорией строения атома.

### **Автопротолиз и ионное произведение воды.**

Автопротолиз — гомофазный процесс самоионизации, обратимый процесс передачи протона от одной нейтральной молекулы жидкости к другой и образования в результате равного числа катионов и анионов.

Наиболее важное значение имеет автопротолиз воды. Константа автопротолиза для воды обычно называется ионным произведением воды и обозначается как  $K_w$ . Ионное произведение численно равно произведению равновесных концентраций ионов гидроксония и гидроксид-анионов. Обычно используется упрощенная запись:

$K_w = [H_3O^+][OH^-]$ . Ионное произведение численно равно произведению равновесных концентраций ионов гидроксония и гидроксид-анионов. Обычно используется упрощенная запись:

При стандартных условиях ионное произведение воды равно  $10^{-14}$ . Оно является постоянной не только для чистой воды, но также и для разбавленных водных растворов веществ. Автопротолиз воды объясняет, почему чистая вода, хоть и плохо, но всё же проводит электрический ток.

На основе ионного произведения воды вычисляются водородный показатель и константа гидролиза солей, константа сольватации (произведение растворимости) — важнейшие характеристики равновесных процессов в растворах электролитов.

### 10. Водородный показатель и его роль в качественном анализе.

Водородный показатель, pH (произносится «пэ аш», английское произношение англ. pH — pi 'eitf «Пи эйч») — мера активности (в очень разбавленных растворах она эквивалентна концентрации) ионов водорода в растворе, и количественно выражающая его кислотность, вычисляется как отрицательный (взятый с обратным знаком) десятичный логарифм активности водородных ионов, выраженной в молях на литр:

Кислотность среды имеет важное значение для множества химических процессов, и возможность протекания или результат той или иной реакции часто зависит от pH среды. Для поддержания определённого значения pH в реакционной системе при проведении лабораторных исследований или на производстве применяют буферные растворы, которые позволяют сохранять практически постоянное значение pH при разбавлении или при добавлении в раствор небольших количеств кислоты или щёлочи.

Водородный показатель pH широко используется для характеристики кислотно-основных свойств различных биологических сред.

Кислотность реакционной среды особое значение имеет для биохимических реакций, протекающих в живых системах. Концентрация в растворе ионов водорода часто оказывает влияние на физико-химические свойства и биологическую активность белков и нуклеиновых кислот, поэтому для нормального функционирования организма поддержание кислотно-основного гомеостаза является задачей исключительной важности. Динамическое поддержание оптимального pH биологических жидкостей достигается благодаря действию буферных систем организма.

---

**Буферные системы , их химическая природа.**

буферные растворы, буферные смеси, системы, поддерживающие определённую концентрацию ионов водорода  $H^+$ , то есть определённую кислотность среды. Кислотность буферных растворов почти не изменяется при их разбавлении или при добавлении к ним некоторых количеств кислот или оснований.

Примером Б. с. служит смесь растворов уксусной кислоты  $CH_3COOH$  и её натриевой соли  $CH_3COONa$ . Эта соль как сильный электролит (См. Электролиты) диссоциирует практически нацело, т. е. даёт много ионов  $CH_3COO^-$ . При добавлении к Б. с. сильной кислоты, дающей много ионов  $H^+$ , эти ионы связываются ионами  $CH_3COO^-$  и образуют слабую (то есть мало диссоциирующую) уксусную кислоту:

Наоборот, при подщелачивании Б. с., то есть при добавлении сильного основания (например,  $NaOH$ ), ионы  $OH^-$  связываются  $H^+$ -ионами, имеющимися в Б. с. благодаря диссоциации уксусной кислоты; при этом образуется очень слабый электролит — вода:

По мере расходования  $H^+$ -ионов на связывание ионов  $OH^-$  диссоциируют всё новые и новые молекулы  $CH_3COOH$ , так что равновесие (1) смещается влево. В результате, как в случае добавления  $H^+$ -ионов, так и в случае добавления  $OH^-$ -ионов, эти ионы связываются и потому кислотность раствора практически не меняется.

Кислотность растворов принято выражать так называемым водородным показателем (См. Водородный показатель)  $pH$  (для нейтральных растворов  $pH=7$ , для кислых —  $pH$  меньше, а для щелочных — больше 7). Приливание к 1 л чистой воды 100 мл 0,01 молярного раствора  $HCl$  (0,01 М) изменяет  $pH$  от 7 до 3. Приливание того же раствора к 1 л Б. с.  $CH_3COOH + CH_3COONa$  (0,1 М) изменит  $pH$  от 4,7 до 4,65, то есть всего на 0,05. В присутствии 100 мл 0,01 М раствора  $NaOH$  в чистой воде  $pH$  изменится от 7 до 11, а в указанной Б. с. лишь от 4,7 до 4,8. Кроме рассмотренного, имеются многочисленные другие Б. с. (примеры см. в табл.). Кислотность (и, следовательно,  $pH$ ) Б. с. зависит от природы компонентов, их концентрации, а для некоторых Б. с. и от температуры. Для каждой Б. с.  $pH$  остаётся примерно постоянным лишь до определённого предела, зависящего от концентрации компонентов.

Б. с. широко используются в аналитической практике и в химическом производстве, так как многие химические реакции идут в нужном направлении и с достаточной скоростью лишь в узких пределах рН. Б. с. имеют важнейшее значение для жизнедеятельности организмов; они определяют постоянство кислотности различных биологических жидкостей (крови, лимфы, межклеточных жидкостей). Основные Б. с. организма животных и человека: бикарбонатная (угольная кислота и её соли), фосфатная (фосфорная кислота и её соли), белки (их буферные свойства определяются наличием основных и кислотных групп). Белки крови (прежде всего гемоглобин, обуславливающий около 75% буферной способности крови) обеспечивают относительную устойчивость рН крови. У человека рН крови равен 7,35—7,47 и сохраняется в этих пределах даже при значительных изменениях питания и др. условий. Чтобы сдвинуть рН крови в щелочную сторону, необходимо добавить к ней в 40—70 раз больше щёлочи, чем к равному объёму чистой воды. Естественные Б. с. в почве играют большую роль в сохранении плодородия полей.

### **Буферная емкость.**

***Способность буферного раствора сохранять рН не безгранична. Буфер имеет определенную «буферную емкость».***

«Буферная емкость» - способность буферного раствора оказывать сопротивление действию кислот или щелочей, вводимых в раствор в одинаковых количествах и определенной концентрации.

**Пример.** Если к (1) и (2) буферным растворам прилить одинаковые количества HCl равной концентрации, и pH (1) изменится на 1, а pH (2) – на 2 единицы pH, то можно сказать, что у раствора (1) буферная емкость больше, чем у (2).

Если буферная емкость будет исчерпана, то при прибавлении кислоты или основания pH буферного раствора резко изменится. Буфер перестает быть буфером. Практически допускается изменение pH раствора на  $\pm 1$ .

**Число эквивалентов  $N$  кислоты или основания, необходимое для смещения pH одного литра буферного раствора на 1 единицу называется буферной емкостью:**

$$B = N / (pH_1 - pH_0), \text{ где}$$

$pH_1$  - pH буферного раствора после добавления кислоты или основания;

$pH_0$  – pH исходного раствора

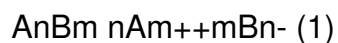
Буферная емкость раствора тем больше, чем больше концентрация компонентов буфера (кислоты и её соли, основания и его соли).

Буферное действие раствора прекращается, как только один из компонентов раствора будет израсходован примерно на 90 %. Наиболее часто применяют буферные растворы с концентрацией компонентов 0.1M.

## Степень и константа диссоциации электролитов, расчеты.

Электролитическая диссоциация — обратимый равновесный процесс. Поэтому для диссоциации, так же как и для других, можно записать выражение для константы равновесия.

В общем виде диссоциация электролита  $A_nB_m$  происходит по уравнению:



Следовательно, константа равновесия будет равна:

$$K = \frac{[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m}{[A_nB_m]}$$

где константа равновесия  $K$  называется константой диссоциации  $K_D$ ,  $[A^{m+}]$ ,  $[B^{n-}]$  и

$[AnBm]$  — соответствующие концентрации, выраженные в моль/л.

Константа диссоциации зависит только от температуры, но не зависит от концентрации раствора.

Помимо константы диссоциации, существует еще одна количественная характеристика поведения электролита в растворе.

Степень диссоциации — это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворившихся молекул.

$$\alpha = n/N,$$

где  $n$  — число молекул, распавшихся на ионы, а  $N$  — общее число растворенных молекул. Поскольку  $n \leq N$ , то соответственно соответственно  $0 \leq \alpha \leq 1$  (или в процентах:  $0 \leq \alpha \leq 100\%$ ).

По степени диссоциации электролиты разделяются на слабые, средние и сильные.

Если значение  $\alpha$  близко к нулю (или к 0%), то это значит, что диссоциации нет, и такие электролиты называют слабыми. Если

$\alpha \approx 1$  (или  $\alpha \approx 100\%$ ), то говорят, что диссоциация полная, а электролит — сильный.

Сильными электролитами являются многие хорошо растворимые кислоты, имеющие

молекулярное строение: серная, хлороводородная, азотная, хлорная, бромоводородная и др. Сильными электролитами являются также все ионные соединения (все соли и гидроксиды), даже если они плохо растворимы, поскольку они не могут существовать в растворе в молекулярном виде.

Слабые электролиты — это такие кислоты, как сернистая» борная, уксусная и большинство органических кислот, и вода.

Степень диссоциации, в отличие от константы диссоциации, зависит от концентрации. Чем меньше концентрация, тем выше значение  $\alpha$ . Эта зависимость выполняется для всех электролитов (сильных и слабых), имеющих молекулярное строение. Степень диссоциации ионных электролитов от концентрации не зависит, т.к. для них всегда  $\alpha = 1$ .

### **Ионная сила электролитов и закон разбавления Оствальда.**

Ионная сила раствора — мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе. Полусумма произведений из концентрации всех ионов в растворе на квадрат их заряда. Формула впервые была выведена Льюисом:

где  $c_V$  — молярные концентрации отдельных ионов (моль/л),  $z_V$  заряды ионов

Суммирование проводится по всем типам ионов, присутствующих в растворе. Если в растворе присутствуют два или несколько электролитов, то вычисляется общая суммарная ионная сила раствора.

Ионная сила раствора имеет большое значение в теории сильных электролитов Дебая — Хюккеля. Основное уравнение этой теории (предельный закон Дебая — Хюккеля) показывает связь между коэффициентом активности иона  $\gamma_{\pm}$  и ионной силой раствора  $I$  в виде:

,

где  $\gamma$  — коэффициент активности,  $A$  — постоянная, не зависящая от заряда иона и ионной силы раствора, но зависящая от диэлектрической постоянной растворителя и температуры.

Оствальда закон разбавления - соотношение, выражающее зависимость эквивалентной электропроводности разбавленного раствора бинарного слабого электролита (См. Электролиты) от концентрации раствора:

Здесь  $K$  — константа диссоциации электролита,  $c$  — концентрация,  $\lambda$  и  $\lambda_{\infty}$  — значения эквивалентной электропроводности соответственно при концентрации  $c$  и при

бесконечном разбавлении. Соотношение является следствием Действующих масс закона и равенства  $\lambda/\lambda_{\infty} = \alpha$ , где  $\alpha$  — степень диссоциации. О. з. р. выведен В. Оствальдом в 1888 и им же подтвержден опытным путём. Экспериментальное установление правильности О. з. р. имело большое значение для обоснования теории электролитической диссоциации.

---

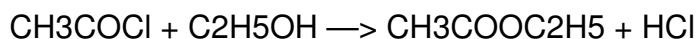
### Виды сольволиза

Сольволиз — реакция обменного разложения между растворенным веществом и растворителем. Сольволиз в воде — гидролиз, сольволиз в аммиаке — аммонолиз, сольволиз в спиртах — алкоголиз и т. д. В отличие от сольватации сольволиз приводит к образованию новых химических соединений определенного состава.

Гидролиз (от др.-греч. ὕδωρ — вода и λύσις — разложение) — один из видов химических реакций сольволиза, где при взаимодействии веществ с водой происходит разложение исходного вещества с образованием новых соединений. Механизм гидролиза соединений различных классов: соли, углеводы, белки, сложные эфиры, жиры и др.

имеет существенные различия.

Алкоголиз — обменная реакция разложения соединения под действием спиртов. Например, взаимодействие хлористого ацетила с этиловым спиртом относится к реакциям алкоголиза:



Так же как и гидролиз, является частным случаем сольволиза.

АММОНОЛИЗ (от новолат. *ammonia* -аммиак и греч. *lysis*-разложение, распад), обменная р-ция между в-вом и аммиаком, напр.:

Протекает по механизму нуклеоф. Замещения.

**Понятие активности, коэффициент активности в реальных растворах.**

Активность компонентов раствора — эффективная (кажущаяся) концентрация

компонентов с учётом различных взаимодействий между ними в растворе, то есть с учётом отклонения поведения системы от модели идеального раствора.

Активность была предложена в 1907 году Льюисом как новая переменная, применение которой вместо концентрации позволяет использовать для описания свойств реальных растворов относительно простые уравнения, полученные для идеальных систем. Альтернативой этому пути является использование более сложных уравнений, учитывающих взаимодействие между частицами (см., например, уравнение Ван-дер-Ваальса).

Активность отличается от общей концентрации на некоторую величину. Отношение активности ( $a$ ) к общей концентрации вещества в растворе называется коэффициентом активности:

Коэффициент активности служит мерой отклонения поведения раствора (или компонента раствора) от идеального. Отклонения от идеальности могут быть обусловлены различными химическими и физическими причинами — дипольные взаимодействия, поляризация, образование водородных связей, ассоциация, диссоциация, сольватация и др.

Коэффициент активности в общем случае может быть как больше, так и меньше единицы (при этом говорят о положительных или отрицательных отклонениях от идеального поведения соответственно, или о положительных и отрицательных отклонениях от закона Рауля). Возможны и знакопеременные отклонения от идеального поведения в одной диаграмме (с изменением в пределах от 0,01 и менее до 10 и более, что отражает сложный характер взаимодействия компонентов в системе). Важно отметить, что величина активности и коэффициента активности может быть различной в зависимости от выбора стандартного состояния.

### Солевой эффект при проведении реакции осаждения.

**ВЫСАЛИВАНИЕ**, выделение в-ва из р-ра путем введения в р-р другого, как правило, хорошо растворимого в данном р-рителе в-ва-высаливателя. Высаливаемое в-во может выделяться в виде новой фазы - твердого осадка, жидкой или газовой фазы, а в случае экстракции р-рителем - переходить в фазу последнего. Противоположный высаливанию эффект (увеличение р-римости одного в-ва в присут. другого) наз. всаливание м. Высаливаемое в-во и высаливатель м. б. как электролитами, так и неэлектролитами. Высаливание обусловлено увеличением термодинамич. активности высаливаемого в-ва при добавлении высаливателя, независимо от того, сопровождается или не сопровождается высаливание образованием новой фазы.

Наиб. изучено высаливание малорастворимых неэлектролитов из водных р-ров под действием электролитов, к-рое при не слишком высоких концентрациях электролита обычно хорошо описывается эмпирич. ур-нием Сеченова:  $\log(c^\circ/c) = KScS$ , где  $c^\circ$  и  $c$  - р-римость (моль/л) неэлектролита в чистом р-рителе и в р-ре соли с концентрацией  $s$  соотв.,  $KS$ -коэф. высаливания, или коэф. Сеченова (при всаливании  $KS < 0$ ). В подобных системах высаливание хорошо описывается также модифициров. ур-нием Дебая:  $c/c^\circ = 1 - KDcS + AcS^4/3$ , где  $KD$  и  $A$  - постоянные коэффициенты. Это ур-ние основано на модели электростатич. выталкивания молекул высаливаемого неэлектролита из околоионных областей более полярными молекулами воды.

Высаливание малорастворимого электролита АВ хорошо р-римым электролитом АС обусловлено как увеличением концентрации общего иона А, так и изменением коэф. активности электролита АВ. При отсутствии у добавляемой соли общих ионов с малорастворимым электролитом в разб. р-рах обычно наблюдается всаливание вследствие уменьшения коэф. активности электролита с увеличением ионной силы р-ра. В конц. р-рах электролитов может наблюдаться как высаливание, так и всаливание в

зависимости от наличия общего иона и закономерности изменения коэф. активности в смешанном р-ре. Высаливание электролитов неэлектролитами (обычно из водных р-ров) обусловлено уменьшением концентрации р-рителя, а также молекулярным связыванием р-рителя взаимодействующим с ним добавляемым неэлектролитом, напр. ацетоном.

Высаливание применяют в хим. технологии при гетерог. процессах извлечения и разделения в системах жидкость - жидкость и жидкость - твердое в-во для перевода ценного компонента в осадок или др. жидкую фазу.

### **Произведение растворимости, его роль в качественном анализе.**

Произведение растворимости (ПР,  $K_{sp}$ ) — произведение концентрации ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе при постоянной температуре и давлении. Произведение растворимости — величина постоянная.

При постоянной температуре в насыщенных водных растворах малорастворимых электролитов устанавливается равновесие между твердым веществом и ионами, образующими это вещество. Например, в случае для  $\text{CaCO}_3$  это равновесие можно записать в виде:

Константа этого равновесия рассчитывается по уравнению:

В приближении идеального раствора с учётом того, что активность чистого компонента равна единице, уравнение упрощается до выражения:

Константа равновесия такого процесса называется произведением растворимости.

В общем виде, произведение растворимости для вещества с формулой  $A_mB_n$ , которое диссоциирует на  $m$  ионов  $A^{n+}$  и  $n$  ионов  $B^{m-}$ , рассчитывается по уравнению:

где  $[A_{n+}]$  и  $[B_{m-}]$  — равновесные молярные концентрации ионов, образующихся при электролитической диссоциации.

Из произведений растворимости можно рассчитать концентрации катионов и анионов в растворе малорастворимого электролита. Значения произведений растворимости приведены в справочниках.

---

**Гидролиз солей, три случая гидролиза.**

Гидролиз соли - это обратимый, обменный процесс взаимодействия ионов соли с водой, приводящий к образованию слабых электролитов. В результате гидролиза изменяется кислотность среды.

Рассмотрим наиболее типичные случаи гидролиза солей.

1. Соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой (гидролиз по катиону).





В растворе накапливаются ионы  $\text{H}^+$ , в результате чего реакция смещается в кислую сторону, pH в растворах солей подобного типа меньше 7.

2. Соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой (гидролиз по аниону).



В данном случае гидролиз ведет к увеличению концентраций ионов в растворе, среда щелочная,  $\text{pH} > 7$ .

3. Соль, образованная слабой кислотой и слабым основанием (гидролиз по катиону и по аниону).



В результате гидролиза ацетата аммония происходит образование двух слабых электролитов, раствор оказывается близким к нейтральному,  $\text{pH} \sim 7$ .

#### 4. Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой.

Под гидролизом солей подразумеваются процессы реакций между молекулами воды и молекулами растворенных в ней солей. В результате подобной реакции образуются малодиссоциированные соединения. Процесс может происходить не только с участием солей, но и в случае присутствия в воде прочих растворенных веществ – углеводов, белков, жиров или эфиров. Численно к реакции применяются две величины – степень гидролиза ( $\beta$ ) и константа гидролиза солей ( $K[\text{г}]$ ).

В результате реакции, как правило, наблюдается изменение кислотности исходного раствора. Вместо органического растворителя (воды) может использоваться растворитель другого типа. Однако в этом случае реакцию между растворителем и солью называют сольволизом.

Важно знать, что в гидролиз вовлекаются лишь те соли, которые являются производными компонентами слабых оснований и кислот. Соли, полученные из сильных оснований и кислот, гидролитической реакции не подвержены.

Чтобы дать характеристику полноте протекания процесса, используется специальное определение – степень гидролиза ( $\beta$ ). Степень гидролиза определяет соотношение величины концентрации молекул, которые подвергаются гидролизу ( $C[\text{гидр}]$ ) к

первоначальной (исходной) концентрации уже растворенной соли ( $C[\text{исх.}]$ ).  
Математически это можно выразить следующим уравнением:  $\beta = C[\text{гидр}] / C[\text{исх.}]$ .

Степень реакции напрямую зависит от трех факторов:

- природы ионов, из которых состоит соль;

- концентрации ионов соли;

- температуры раствора.

Степень гидролиза имеет свойство увеличиваться по мере уменьшения константы диссоциации слабого основания или кислоты, а также при снижении степени концентрации солей и повышении температуры.

Реакция может происходить в заметной степени лишь в разбавленных растворах. Поэтому если величина  $C[H_2O]$  имеет примерно постоянное значение, значит, появляется возможность вычислить и производную величину  $K[\gamma]$  (или константа гидролиза). В зависимости от относительных свойств кислоты и основания, из которых образованы соли, гидролиз может происходить по одной из трех схем, поэтому и константа гидролиза соли рассчитывается по-разному.

Гидролиз солей, являющихся производными частями сильной кислоты и слабого основания (другое название процесса – гидролиз по катиону)

Константа гидролиза определяется по следующей формуле:  $K[\gamma] = K[W] / K[\text{основание}]$ , где  $K[W]$  – это результат ионного произведения воды ( $C[H] + C[OH(-)]$ ).

Из приведенного выражения константы гидролиза видно, что при снижении силы основания наблюдается увеличение значения константы гидролиза, а, значит, и степени гидролиза. В свою очередь, степень гидролиза имеет свойство увеличиваться при уменьшении величины силы основания и степени концентрации солей в растворе. Увеличение температуры реакции также ведет к увеличению константы гидролиза и росту значения степени гидролиза.

Гидролиз солей, являющихся производными сильного основания и слабой кислоты (другое название процесса – гидролиз по аниону)

Константа гидролиза вычисляется по следующей формуле:  $K[\gamma] = K[W] / K[\text{кислота}]$ , где значение  $K[\text{кислота}]$  – это константа диссоциации для слабой кислоты.

Гидролиз солей, являющихся производными слабого основания и слабой кислоты (другое название – гидролиз по катиону и аниону)

В этом случае константа гидролиза будет определяться величинами константы диссоциации слабого основания и слабой кислоты. Рассчитывается она по следующей формуле:  $K[\gamma] = K[W] / K[\text{кислота}] * K[\text{основание}]$ .

### Значение процесса гидролиза

Реакции, происходящие в гидролизного процесса, широко используются в современных производственных процессах. Например, такая реакция используется для очистки воды от вредных примесей коллоидного и грубодисперсного ряда. Для этого применяются специальные осадки гидроксидов железа и алюминия, получаемые благодаря гидролизу сульфатов железа, хлоридов железа и сульфатов алюминия.

Гидролиз – это важная часть процесса пищеварения живых организмов на Земле. Большая часть энергии, необходимой для существования организма, запасается в качестве аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). Выделение же энергии происходит благодаря процессу гидролиза с участием АТФ.

**ОВР в качественном анализе, уравнение Нернста, расчеты.**

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала, отвечающего полуреакции восстановления перманганат-иона в кислой среде (и, как уже отмечалось, одновременно полуреакции окисления катиона  $Mn^{2+}$  до перманганат-иона в кислой среде) от перечисленных выше определяющих его факторов количественно описывается уравнением Нернста

$$\varphi(MnO_4^-, H^+ / Mn^{2+}) = \varphi^0(MnO_4^-, H^+ / Mn^{2+}) + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

В общем случае уравнение Нернста принято записывать в условной форме

$$\varphi(Ox/Red) = \varphi^0(Ox/Red) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

отвечающей условной записи полуреакции восстановления окислителя



Каждая из концентраций под знаком натурального логарифма в уравнении Нернста возводится в степень, соответствующую стехиометрическому коэффициенту данной частицы в уравнении полуреакции,  $n$  – число принимаемых окислителем электронов,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $F$  – число Фарадея.

Измерить окислительно-восстановительный потенциал в реакционном сосуде во время протекания реакции, т.е. в неравновесных условиях, невозможно, так как при измерении потенциала электроны должны передаваться от восстановителя к окислителю не непосредственно, а через соединяющий электроды металлический проводник. При этом скорость передачи электронов (силу тока) нужно поддерживать очень малой за счет приложения внешней (компенсирующей) разности потенциалов. Иначе говоря, измерение электродных потенциалов возможно только в равновесных условиях, когда прямой контакт между окислителем и восстановителем исключен.

Поэтому квадратными скобками в уравнении Нернста обозначены, как обычно, равновесные (в условиях измерения) концентрации частиц. Хотя потенциалы окислительно-восстановительных пар во время протекания реакции нельзя измерить, их можно вычислить, подставляя в уравнение Нернста текущие, т.е. отвечающие данному моменту времени концентрации.

Если рассматривается изменение потенциала по мере протекания реакции, то сначала это начальные концентрации, затем концентрации, зависящие от времени, и, наконец, после прекращения реакции, равновесные.

По мере протекания реакции вычисляемый по уравнению Нернста потенциал окислителя уменьшается, а отвечающий второй полуреакции потенциал восстановителя, напротив, увеличивается. Когда эти потенциалы выравниваются, реакция прекращается, и система приходит в состояние химического равновесия.

### **Количественный анализ, виды и характеристика.**

Методы количественного анализа. Количественный анализ предназначен для определения количественного состава анализируемого вещества. Существуют химические, физические и физико-химические методы количественного анализа. Основой всякого количественного исследования является измерение. Химические методы количественного анализа основаны на измерении массы и объема. Количественные исследования позволили ученым установить такие основные законы химии, как закон сохранения массы вещества, закон постоянства состава, закон эквивалентов и др. законы, на которых основана химическая наука. Принципы количественного анализа являются основой для химико-аналитического контроля производственных процессов различных отраслей промышленности и составляют предмет т. н. технического анализа. Различают 2-ва основных метода количественного химического анализа: весовой или гравиметрический и объемный или титриметрический.

Весовым анализом наз-ся метод количественного анализа, в котором точно измеряют только массу. Объемный анализ – основан на точном измерении массы веществ и объема раствора реактива известной концентрации, реагирующего с определенным количеством анализируемого вещества. Особым видом кол-го анализа является анализ газов и газовых смесей, т.н. газовый анализ, выполняемый тоже путем измерения объема или массы анализируемой смеси или газа. Определение одного и того же вещества можно выполнить весовым или объемным методами анализа. Выбирая метод

определения, аналитик должен учитывать необходимую точность результата, чувствительность реакции и быстроту выполнения анализа, а в случае массовых определений – доступность и стоимость применяемых реактивов.

В связи с этим различают макро-, микро-, полумикро-, ультрамикрометоды кол-го анализа, при помощи которых можно проводить анализ минимальных количеств анализируемого вещества. В настоящее время простые химические методы все больше вытесняются физическими и физико-химическими методами, для работы с которыми необходимы дорогостоящие приборы и оборудование. Оптические, электрохимические, хроматографические, различные спектро- и фотометрические исследования (инфракрасная, атомноадсорбционная, пламенная и т.д.), потенциометрия, полярография, масс-спектрометрия, ЯМР исследования. С одной стороны эти методы ускоряют получение результатов, повышают их точность и чувствительность измерений: предел обнаружения ( $1 \cdot 10^{-9}$  мкг) и предельная концентрация (до  $10^{-15}$  г/мл), селективность (можно определять составные компоненты смеси без их разделения и выделения), возможность их компьютеризации и автоматизации.

Но с другой стороны все более удаляют от химии, снижают знание химических методов анализа у аналитиков, что и привело к ухудшению преподавания химии в школах, отсутствию хороших учителей-химиков, оснащенных школьных химических лабораторий, снижению знаний по химии у школьников

Классификация химических методов количественного анализа:

## Гравиметрический анализ, классификация.

Гравиметрия (весовой анализ) — метод количественного анализа в аналитической химии, который основан на изменении массы определяемого компонента, выделенном в виде веществ определённого состава.

Используется уравнение химической реакции типа:  $aX + bR = X_aR_b$  для получения осадка  $X_aR_b$

При выполнении весовых определений определяемый компонент смеси, или составную часть (элемент, ион) вещества количественно связывают в такое химическое соединение, в виде которого она может быть выделена и взвешена (так называемая гравиметрическая форма, ранее она именовалась «весовая форма»). Состав этого соединения должен быть строго определённым, то есть точно выражаться химической формулой, и оно не должно содержать каких-либо посторонних примесей.

В гравиметрии используются различные неорганические и органические химические соединения. Так, например, 1,2,3-Бензотриазол применяется для гравиметрического определения металлов: меди, серебра, цинка и др.

Вершины своего развития весовой анализ достиг в 1950-е годы, когда ещё не было широкого применения спектральных и хроматографических методов.

В настоящее время он остаётся своеобразным эталоном, методической базой при разработке и аттестации других методов.

В гравиметрии есть три метода: отгонка, осаждение и выделение.

Гравиметрические методы применяют редко. Основное их достоинство — исключается построение калибровочных графиков (построение графика при анализе многокомпонентных смесей затруднительно, из-за невозможности приготовления стандартной смеси, точно моделирующей пробу, не зная заранее состава пробы). Гравиметрические методы применяют в качестве арбитражных при определении магния, натрия, кремнекислоты, сульфат-ионов, суммарного содержания нефтепродуктов, жиров.

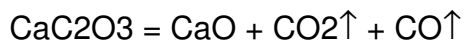
### **Метод осаждения**

Навеску анализируемого вещества растворяют в воде или другом растворителе и осаждают определяемый элемент реактивом в виде малорастворимого соединения. Полученный осадок отфильтровывают, промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают. Зная массу осадка, вычисляют содержание определяемого элемента в массовых долях или процентах от взятой навески.

Поскольку осаждённое вещество может не соответствовать тому, что получается после прокаливания, различают осаждаемую и гравиметрическую форму осадка.

Например:  $\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_3 = \text{CaC}_2\text{O}_3 + 2(\text{NH}_4)\text{Cl}$

где  $\text{CaC}_2\text{O}_3$  будет являться осаждаемой формой, так как при прокаливании он изменяет свой состав:



### Метод выделения

Основан на выделении определяемого компонента из анализируемого вещества и его точном взвешивании. Например определение золы в твердом топливе.

### Метод отгонки

В этом методе определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения действием кислоты или высокой температуры. Возможны различные варианты этого метода:

определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения и поглощают поглотителем. Расчёт ведут по изменению массы поглотителя

отгоняемое вещество отгоняют и отгон (дистиллят) взвешивают

вещество взвешивают, совершают отгон и вновь взвешивают. Расчёт производят по

уменьшению массы навески.

### Метод осаждения в гравиметрическом анализе, ход анализа, расчеты.

Эти методы основаны на довольно простой общей схеме определения, когда навеску анализируемого образца ( $m_{нав}$ ), содержащего определяемое вещество (В), переводят в раствор и добавляют избыток реагента-осадителя (А). Образовавшийся осадок (форма осаждения  $BbAa$ ) отфильтровывают, промывают, высушивают (прокаливают) до постоянной массы (весовая форма С) и взвешивают на аналитических весах:



Зная точную массу и состав весовой формы можно вычислить массу и массовую долю определяемого вещества в анализируемом образце.

Гравиметрический анализ методом осаждения включает в себя следующие основные

этапы:

- взятие навески анализируемого образца и перевод её в раствор;
- перевод определяемого вещества в форму осаждения (осаждение);
- отделение осадка от раствора (фильтрование) и удаление примесей (промывание);
- перевод формы осаждения в весовую (гравиметрическую) форму;
- взвешивание весовой формы на аналитических весах;
- расчет результатов анализа.

Далее в настоящих методических указаниях подробно рассмотрен материал, относящийся к методам осаждения в гравиметрии, хотя отдельные положения справедливы и к методам выделения и отгонки.

25. Виды титриметрического анализа. Практические примеры.

Титриметрический анализ (титрование) — методы количественного анализа в аналитической и фармацевтической химии, основанные на измерении объема раствора реактива известной концентрации, расходуемого для реакции с определяемым веществом. Титриметрический — от слова титр.

### Виды титриметрического анализа

Титриметрический анализ использует различные типы химических реакций:

нейтрализации (кислотно-основное титрование) — реакции с изменением pH растворов.

окисления-восстановления (перманганатометрия, иодометрия, хроматометрия) — реакции, которые происходят с изменением окислительно-восстановительных потенциалов в системе титрования.

осаждения (аргентометрия) — реакции, протекающие с образованием малорастворимого соединения, при этом изменяются концентрации осаждаемых ионов в растворе.

комплексобразования (комплексометрия) — реакции, основанные на образовании прочных комплексных соединений ионов металлов (всех, кроме одновалентных) с комплексом III (двуназиевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты), при этом изменяются концентрации ионов металлов в титруемом растворе.

## Типы титрования

Различают прямое, обратное титрование и титрование заместителя.

При прямом титровании к раствору определяемого вещества (аликвоте или навеске, титруемому веществу) добавляют небольшими порциями раствор титранта (рабочий раствор).

При обратном титровании к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента и затем титруют его остаток, не вступивший в реакцию.

При заместительном титровании к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента и затем титруют один из продуктов реакции между анализируемым веществом и добавленным реагентом.

**Определение жесткости воды.** Жесткость воды характеризуют молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния ( $f_{\text{э}}=1/2$ ) и выражают в ммоль/л. Различают карбонатную, или устранимую, жесткость и постоянную. Карбонатная жесткость определяется содержанием в воде гидрокарбонатов. При кипячении они разлагаются

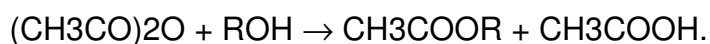




### **Определение солей аммония и азота в органических соединениях по Кьельдалю.**

Ион аммония  $\text{NH}_4^+$  – очень слабая кислота, поэтому прямое титрование его в растворе с кислотно-основным индикатором невозможно. Определяют соли аммония обычно методом обратного титрования и титрования по замещению.

Определение спиртов. Спирты и многие другие органические вещества могут быть определены методом кислотно-основного титрования по замещению. При анализе спирта  $\text{ROH}$  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 ,

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.

В гравиметрическом анализе рассчитывают: 1) размер навески;

количество растворителя, необходимое для растворения навески; 3) количество осаждаемого реактива; 4) результаты анализа. Расчеты по 1, 2 и 3-му пунктам ведут приближенно. В этом случае необходимо знать 1— 2 значащие цифры. Вычисление результатов анализа (п. 4) ведут с той точностью, которая отвечает точности взвешивания. В нашем случае до десятитысячных долей грамма.

### Построение кривых титрования.

В ходе кислотно-основного титрования с каждой порцией приливаемого титранта изменяется рН раствора. В точке эквивалентности рН достигает определённого значения. В этот момент времени титрование необходимо прекратить и измерить объём титранта, пошедший на титрование. Для определения рН в точке эквивалентности строят *кривую титрования* – график зависимости рН раствора от объёма прибавляемого титранта. Кривую титрования можно построить экспериментально, измеряя рН в различные моменты титрования, или рассчитать теоретически, используя формулы (2) или (3). Для примера рассмотрим титрование сильной кислоты HCl сильным основанием NaOH

Таблица 1. Титрование 100мл 0,1М раствора HCl 0,1М раствором NaOH.

V	NaOH	(мл)
---	------	------

n	NaOH (моль)
---	-------------

n	HCl	(моль)	вступившее в реакцию.
---	-----	--------	-----------------------

n	HCl	остающееся в растворе (моль)
---	-----	------------------------------

c	HCl
---	-----

pH
----

50,0
------

5,00 10

-3

5,00 10

-3

0,05

0.0500

1.3

90,0

9,00 10

-3

9,00 10

-3

1 10

-2

0.0100

2.0

99,0

9,90 10

-3

9,90 10

-3

1 10<sup>-3</sup>

0.0010

3.0

99,9

9,99 10<sup>-3</sup>

9,99 10<sup>-3</sup>

1 10<sup>-4</sup>

0.0001

4.0

100,0

1,00 10

-2

1,00 10

-2

0

0

7.0

101,0

1,01 10

-2

1,01 10

-2

0

0

11

110

1,10	×	10	-2
------	---	----	----

1,10	×	10	-2
------	---	----	----

0

0

12

По мере прибавления щёлочи к раствору кислоты, происходит уменьшение количества кислоты и pH раствора увеличивается. В точке эквивалентности кислота полностью нейтрализована щёлочью и  $\text{pH} = 7$ . Реакция раствора нейтральная. При дальнейшем добавлении щёлочи pH раствора определяется избыточным количеством NaOH. При добавлении 101 и 110мл. раствора

NaOH

избыток щёлочи составляет соответственно 1 и 10 мл.

К

оличество

NaOH

в этих двух точках, исходя из формулы молярной концентрации

раствора

равно

соответственно

0.1

10

$\cdot 10^{-3}$

моль

и

1 10

$\cdot 10^{-3}$

моль

Исходя из формулы (3) для титруемого раствора с избытком щёлочи 1 и 10 мл. имеем значения pH соответственно 10 и 11. По рассчитанным значениям pH строим кривую титрования.

По кривой титрования видно, что в начале титрования рН раствора определяется присутствием в растворе соляной кислоты и слабо изменяется при добавлении раствора щёлочи. Вблизи точки эквивалентности происходит резкий скачок рН при добавлении очень малого количества щёлочи. В точке эквивалентности в растворе присутствует только соль и вода. Соль сильного основания и сильной кислоты гидролизу не подвергается и поэтому реакция раствора нейтральная  $\text{pH} = 7$ . Дальнейшее прибавление щёлочи приводит к увеличению рН раствора, которое также незначительно изменяется от объёма приливаемого титранта, как и в начале титрования. В случае титрования сильных кислот сильными основаниями и наоборот, точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности раствора.

При титровании слабой кислоты сильным основанием наблюдается несколько иная картина. Слабые кислоты в растворах диссоциируют не полностью и в растворе устанавливается равновесие..

**Материалы и оборудование гравиметрического анализа.**

Стаканы. В гравиметрическом методе анализа применяют химические стаканы различной вместимости. Для осаждения кристаллических осадков обычно применяют стаканы с носиком вместимостью 200—250 мл, для осаждения аморфных осадков — стаканы вместимостью 100—150 мл. При одинаковой вместимости стаканы могут быть различной высоты, лучше применять более низкие стаканы, так как их дно легче очищать от осадка.

Воронки, применяемые для фильтрования, могут быть различного диаметра, в зависимости от количества отделяемого осадка: они должны иметь наклои стенок  $60^\circ$  и удлиненный косо срезанный конец, внутренний диаметр которого в верхней части меньше, чем в нижней, благодаря чему увеличивается скорость фильтрования и промывания осадка.

Применяют также воронки с ребристой внутренней поверхностью и с шарообразным расширением в месте перехода воронки в трубку, что дает возможность увеличить скорость фильтрования почти в 3 раза.

Тигли. Фарфоровые тигли применяют для высокотемпературного прокаливания осадков. Фарфоровые тигли можно нагревать до температур не выше  $1200^\circ\text{C}$ . При работе с несколькими тиглями их надо пронумеровать специальной огнестойкой краской или концентрированными растворами хлорида железа, после нанесения надписи тигли прокаливают. Кроме фарфоровых тиглей в гравиметрическом анализе для высокотемпературного сплавления и прокаливания применяют металлические

(платиновые, золотые, серебряные, никелевые, стальные), кварцевые и другие тигли. До окончания всех операций (взвешивание, прокаливание) тигли нельзя брать руками, а только при помощи металлических тигельных щипцов.

Фарфоровые треугольники для прокаливания тиглей на газовых горелках состоят из железной проволоки, продетой сквозь фарфоровые трубки; тигель, вставленный в треугольник, должен выдаваться наружу не более чем на  $\frac{1}{3}$  высоты.

Стеклянные фильтрующие тигли представляют собой стеклянные тигли с вплавленными фильтрующими пластинками из прессованного пористого стекла. Их применяют для фильтрования с последующим высушиванием в сушильном шкафу (доведение массы тигля с осадком до постоянной) осадков, которые разлагаются при высоких температурах ( $\text{AgCl}$ , осадков, получаемых действием органических осадителей на катионы металлов,— диметилглиоксимата никеля, гидроксихинолината алюминия и др.).

При работе с этими тиглями не рекомендуется проводить высушивание при температуре выше  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Выпускают несколько сортов стеклянных фильтрующих тиглей с различным размером пор, различаемых по номерам, при этом с увеличением номера фильтра пористость уменьшается. Фильтрующие тигли, изготовленные из плавленного кварца, можно применять при высоких температурах. При температурах  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  применяют фильтрующие тигли из неглазурованного фарфора. Тигель Гуча является разновидностью фильтрующих тиглей, он представляет собой фарфоровый тигель с сетчатым дном, на которое помещены фильтрующая подушечка из асбеста или кружочки

из прессованного толченого стекла. Тигли Гуча можно нагревать до температуры не выше 1200 °С, они непригодны для фильтрования студенистых осадков. Фильтрование через фильтрующие тигли проводят на установках с использованием отсоса.

Применение фильтрующих тиглей дает возможность снизить продолжительность гравиметрического анализа, повысить его точность и увеличить ассортимент компонентов, определяемых гравиметрическим методом.

Эксикаторы применяют для охлаждения тиглей (пустых или с прокаливаемым осадком) при доведении их массы до постоянного значения, а также для хранения прокаленных тиглей и высушивания. В качестве осушителя в эксикаторах чаще всего применяют безводный хлорид кальция, реже — концентрированную  $H_2SO_4$ ,  $P_2O_5$  и др. При работе с эксикатором необходимо соблюдать следующие правила: 1) необходимо следить, чтобы притертые части всегда были смазаны; 2) перенося эксикатор, обязательно следует придерживать его крышку; 3) поместив горячий тигель в эксикатор, крышку эксикатора оставляют приоткрытой в течение 3—5 мин, пока воздух внутри эксикатора не прогреется; 4) нельзя оставлять эксикатор открытым; 5) открывая и закрывая эксикатор, крышку следует сдвигать в сторону, а не поднимать.

Кроме перечисленной посуды применяют также стеклянные палочки обычные и с резиновыми насадками (для снятия осадка со стенок и дна стаканов), часовые стекла для накрывания стаканов с осадками, промывалки, мерные цилиндры и др.

Стеклянную посуду, применяемую в гравиметрическом анализе, моют моющими жидкостями, водопроводной и затем дистиллированной водой. Если внутренние стенки

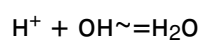
стаканов неравномерно смачиваются водой (вода не стекает непрерывной пленкой), необходимо пропарить стаканы водяным паром. Фильтрующие тигли промывают подходящим растворителем и водой из промывалки, отсасывая промывную жидкость с помощью водоструйного насоса. Фарфоровые тигли очищают механическим путем от загрязнений и протирают фильтровальной бумагой. При значительных загрязнениях тигли промывают раствором HCl (1:1) и ополаскивают дистиллированной водой.

## Кислотно-основное титрование, характеристика. Расчеты.

Для титриметрических определений широко используют реакции в растворах между кислотами и основаниями. В классической химии реакцию между кислотой и основанием с образованием соли и воды называют реакцией нейтрализации и соответственно сам метод называют метод  
ом нейтрализации.

Обратимся к хорошо известной реакции нейтрализации:

$\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  Напишем ее в ионной форме:



В действительности подобный процесс не может протекать, так как ион  $H^+$  или протон  $p$  не существует

в

растворе в свободном состоянии.

Второй продукт правой части равенства реакции нейтрализации—соль может в водных растворах не только быть нейтральной, но и проявлять как кислотные, так и основные свойства. Например,

Na

2

C

0

3

ведет себя как основание,

а

$NaHS$

0

4

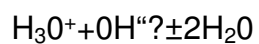
—как кислота. Эти противоречия исключаются теорией Бренстеда

В качестве титрантов предпочитают использовать для получения лучших результатов либо сильные кислоты, либо сильные основания. С учетом этого можно выделить следующие системы.

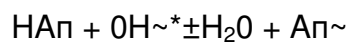
1. Титрование сильной кислотой сильного основания.

2. Титрование сильным основанием сильной кислоты.

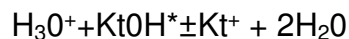
Обе эти системы основываются на уравнении



3. Титрование сильным основанием слабой кислоты. Оно основывается на уравнении



4. Титрование сильной кислотой слабого основания. Оно основывается на уравнении



Титрование сильным электролитом слабого электролита в анализе не находит применения.

Метод кислотно-основного титрования нашел широкое применение для определения разнообразных веществ: сильных и слабых кислот и оснований, многих солей, оксидов. Проводят также определение азота, фосфора, бора. Возможности метода кислотно-основного титрования были значительно расширены использованием неводных сред. На кислотно-основных реакциях основано определение многих органических функциональных групп (например, алкилиминной, аминной, ацильной, гидразинной, карбоксильной, сульфоксидной, эпоксидной и др.). Сульфамидную группу  $\text{SO}_2\text{NH}_2$  определяют титрованием хлорной кислотой в неводных средах, а определение ацильных групп проводят в водной среде.

### **Окислительно-восстановительное титрование, виды, расчеты.**

Методы редоксометрии основаны на реакциях окисления-восстановления. Разработано очень много методов. Их классифицируют в соответствии с применяемым стандартным (рабочим, титрантом) раствором. Наиболее часто применяются следующие методы:

Перманганатометрия - метод, который основан на окислительной способности рабочего раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ . Титрование ведется без индикатора.

Применяется для определения только восстановителей при прямом титровании.

Иодометрия – метод, в котором рабочим титрованным раствором служит раствор свободного иода в KI. Метод позволяет определять как окислители, так и восстановители. Индикатором служит крахмал.

Дихроматометрия основана на использовании в качестве рабочего раствора дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$ . Метод может применяться как для прямых так и косвенных определений восстановителей.

Броматометрия основана на использовании в качестве титранта бромата калия  $KBrO_3$  при определении восстановителей.

Иодатометрия применяет в качестве рабочего раствора раствор иодата калия  $KIO_3$  при определении восстановителей.

Ванадатометрия дает возможность использовать окислительную способность ванадата аммония  $NH_4VO_3$ . Кроме перечисленных методов в лабораторной практике используются и такие методы как цериметрия ( $Ce^{4+}$ ), титанометрия и другие.

Для вычисления молярной массы эквивалента окислителей или восстановителей учитывается число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции ( $M_{\text{э}} = M/n_e$ , где  $n$  – число электронов  $e$ ). Для определения числа электронов необходимо знать начальную и конечную степень окисления окислителя и восстановителя.

Из большого числа окислительно-восстановительных реакций для химического анализа используют только те реакции, которые:

- протекают до конца;
- проходят быстро и стехиометрично;
- образуют продукты определенного химического состава (формулы);
- позволяют точно фиксировать точку эквивалентности;

- не вступают в реакцию с побочными продуктами, присутствующими в исследуемом растворе.

Наиболее важными факторами, оказывающими влияние на скорость реакции, являются:

- концентрация реагирующих веществ;

- температура;

- значение pH раствора;

- присутствие катализатора.

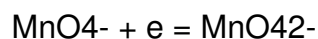
В большинстве случаев скорость реакции находится в прямой зависимости от температуры и pH раствора. Поэтому многие определения методом окислительно-восстановительного титрования следует проводить при определенном значении pH и при нагревании.

В сильноокислой среде перманганат-ионы ( $\text{MnO}_4^-$ ) обладают высоким окислительно-восстановительным потенциалом, восстанавливаясь до  $\text{Mn}^{2+}$ , и их применяют для определения многих восстановителей:

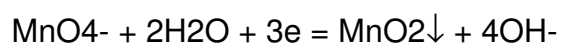


$$E^0 \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ В}$$

В щелочной среде  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается до манганат иона:



В нейтральной или слабощелочной среде перманганат ион восстанавливается до марганцовистой кислоты  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  или до  $\text{MnO}_2$ :



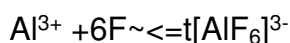
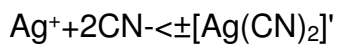
$$E^0 \text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2 = 0,59 \text{ В}$$

При титровании перманганатом не применяют индикаторы, так как реагент сам окрашен и является чувствительным индикатором: 0,1 мл 0,01М раствора  $\text{KMnO}_4$  окрашивает 100 мл воды в бледно-розовый цвет. В результате реакции перманганата калия с восстановителем в кислой среде образуются бесцветные ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , что позволяет четко фиксировать точку эквивалентности.

**Комплексонометрическое титрование. Практическое применение, расчёты.**

Метод комплексонометрического титрования (комплексометрия) основан на реакции образования внутрикомплексных соединений ионов металлов со специальными комплексообразующими органическими реагентами – комплексонами, в частности, аминополикарбонowymi кислотами и их солями. Комплексоны образуют с ионами металлов прочные комплексы состава 1:1 (комплексонаты), что исключает ступенчатое комплексообразование и упрощает анализ и сопутствующие ему расчёты. Метод комплексонометрического титрования обладает высокой чувствительностью (до  $10^{-3}$  моль/л) и точностью (погрешность 0,1-0,3%), быстр и прост в исполнении, имеет достаточно высокую избирательность (селективность), что обеспечило его широкое применение в практике химического анализа.

Методы комплексометрии основаны на реакциях комплексообразования, например:



Методами комплексометрии можно количественно определять разные катионы ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,

$\text{Al}^{3+}$

,  $\text{Al}^{3+}$

$\text{Hg}^{2+}$

и др.) и анионы (

$\text{CN}^-$

$\text{F}^-$ ,

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

-

,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и др.), склонные вступать в реакции комплексообразования. Особое положение

среди методов комплексообразования занимает так называемая комплексометрия,

основанная на применении реакций образования прочных комплексных соединений с

нитротриуксусной, этилендиаминтетрауксусной и другими аминокислотами, дающими прочные комплексные соединения с  $\text{Ca}^{2+}$

и др. катионами.

$\text{Ca}^{2+}$

,

$\text{Mg}^{2+}$

$\text{Ca}^{2+}$

,  
Zn  
2

' и другими катионами. Указанные соединения называют комплексонами. К простейшим комплексонам относят производные аминополикарбоновых кислот.

Комплексометрическое титрование проводят несколькими методами: прямое и обратное титрование, титрование заместителя, кислотно-основное титрование, окислительно-восстановительное титрование.

**Прямым титрованием** определяют катионы бария, стронция, кальция, магния, никеля, кобальта, цинка, железа (III), меди и др.

**Обратное титрование.** Применяют, если невозможно определить катионы прямым титрованием, так как нет подходящего индикатора или комплексообразование протекает медленно.

К аликвотной части анализируемого раствора приливают определенный объем

стандартного раствора ЭДТА. Смесь нагре-вают для завершения процесса комплексообразования, затем охлаждают и титруют стандартным раствором сульфата магния, цинка или другой соли. Точку эквивалентности определяют с помощью соответствующего индикатора

**Титрование заместителя.** Основано на том, что ионы магния образуют с ЭДТА менее устойчивое комплексное соединение ( $pA'=8,7$ ), чем большинство других катионов

### Кислотно-основное титрование

Метод применяют для быстрого определения двухвалентных металлов (Си, Cd, Hg, Pb, Co, Ni, Mn) и редкоземельных элементов. При совместном присутствии нескольких элементов определяют их сумму.

В фармации комплексометрическое титрование используют для количественного определения препаратов кальция (хлорид, глюконат, лактат и др.), цинка (оксид и сульфат, цинк-инсулин), железа (глицерофосфат, лактат, сахарат, аскорбинат, сульфат и др.), кобальта (цианкобламин, коамид, ферковен), препаратов, содержащих соли магния, висмута, ртути, свинца и других металлов Широко применяют комплексометрию при анализе воды, в частности, при определении её жесткости, обусловленную присутствием солей кальция и магния. При анализе различных минералов и растительного сырья метод комплексометрического титрования позволяет проводить определение разных элементов при их совместном присутствии. Большое значение комплексометрии имеет при анализе промышленных отходов и сточных вод, а также при определении экологической чистоты природных объектов. Косвенной комплексометрией методами обратного и заместительного титрования можно определять анионы (сульфаты, фосфаты, арсенаты, оксалаты и др.), образующие малорастворимые соединения с катионами, титруемыми комплексонами.

## Комплексные соединения, строение, характеристика.

Комплексные соединения (лат. complexus — сочетание, обхват) или координационные соединения (лат. co — «вместе» и ordinatio — «упорядочение») — частицы (нейтральные молекулы или ионы), которые образуются в результате присоединения к данному иону (или атому), называемому комплексообразователем, нейтральных молекул или других ионов, называемых лигандами. Теория комплексных соединений (координационная теория) была предложена в 1893 г. А. Вернером.

Комплексные соединения мало диссоциируют в растворе (в отличие от двойных солей). Комплексные соединения могут содержать комплексный малодиссоциирующий анион ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ), комплексный катион ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ), либо вообще не диссоциировать на ионы (соединения типа не электролитов, например карбонилы металлов). Комплексные соединения разнообразны и многочисленны.

Существует несколько классификации комплексных соединений в основу которых положены различные принципы.

По заряду комплекса

1) Катионные комплексы образованы в результате координации вокруг положительного иона нейтральных молекул (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> и др.).

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  — хлорид тетраамминцинка(II)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  — хлорид гексаамминкобальта(II)

2) Анионные комплексы: в роли комплексообразователя выступает атом с положительной степенью окисления, а лигандами являются простые или сложные анионы.

$\text{K}_2[\text{BeF}_4]$  — тетрафторобериллат(II) калия

$\text{Li}[\text{AlH}_4]$  — тетрагидridoалюминат(III) лития

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  — гексацианоферрат(III) калия

3) Нейтральные комплексы образуются при координации молекул вокруг нейтрального атома, а также при одновременной координации вокруг положительного иона — комплексообразователя отрицательных ионов и молекул.

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  — тетракарбонилникель

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  — дихлородиамминплатина(II)

[править]

По числу мест, занимаемых лигандами в координационной сфере

Структура комплексного иона, образованного катионом металла и анионом ЭДТА

1) Монодентатные лиганды. Такие лиганды бывают нейтральными (молекулы  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $NO$  и др.) и заряженными (ионы  $CN^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $SCN^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$  и др.).

2) Бидентатные лиганды. Примерами служат лиганды: ион аминокислоты  $H_2N-CH_2-COO^-$ , оксалатный ион  $-O-CO-CO-O-$ , карбонат-ион  $CO_3^{2-}$ , сульфат-ион  $SO_4^{2-}$ .

3) Полидентатные лиганды. Например, комплексоны — органические лиганды, содержащие в своём составе несколько групп  $-C\equiv N$  или  $-COOH$  (этилендиаминтетрауксусная кислота — ЭДТА). Циклические комплексы, образуемые некоторыми полидентатными лигандами, относят к хелатным (гемоглобин и др.).

По природе лиганда

1) Аммиакаты — комплексы, в которых лигандами служат молекулы аммиака, например:  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ,  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ,  $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$  и др.

2) Аквакомплексы — в которых лигандом выступает вода:  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  и др.

3) Карбонилы — комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы оксида углерода(II):  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ .

4) Ацидокомплексы — комплексы, в которых лигандами являются кислотные остатки. К ним относятся комплексные соли:  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ , комплексные кислоты:  $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ .

5) Гидроксокомплексы — комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают гидроксид-ионы:  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  и др.

Строение комплексных соединений рассматривают на основе координационной теории, предложенной в 1893 г. швейцарским химиком Альфредом Вернером, лауреатом Нобелевской премии. Его научная деятельность проходила в Цюрихском университете. Ученый синтезировал много новых комплексных соединений, систематизировал ранее известные и вновь полученные комплексные соединения и разработал экспериментальные методы доказательства их строения.

В соответствии с этой теорией в комплексных соединениях различают комплексообразователь, внешнюю и внутреннюю сферы. Комплексообразователем обычно является катион или нейтральный атом. Внутреннюю сферу составляет определённое число ионов или нейтральных молекул, которые прочно связаны с комплексообразователем. Их называют лигандами. Число лигандов определяет координационное число (КЧ) комплексообразователя. Внутренняя сфера может иметь положительный, отрицательный или нулевой заряд.

Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляя внешнюю координационную сферу.

Если заряд лигандов компенсирует заряд комплексообразователя, то такие комплексные соединения называют нейтральными или комплексами-неэлектролитами: они состоят только из комплексообразователя и лигандов внутренней сферы. Таким нейтральным комплексом является, например,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .

Природа связи между центральным ионом (атомом) и лигандами может быть двойкой. С одной стороны, связь обусловлена силами электростатического притяжения. С другой — между центральным атомом и лигандами может образоваться связь по донорно-акцепторному механизму по аналогии с ионом аммония. Во многих комплексных соединениях связь между центральным ионом (атомом) и лигандами обусловлена как силами электростатического притяжения, так и связью, образующейся за счёт неподеленных электронных пар комплексообразователя и свободных орбиталей лигандов.

Комплексные соединения, имеющие внешнюю сферу, являются сильными электролитами и в водных растворах диссоциируют практически нацело на комплексный ион и ионы внешней сферы.

При обменных реакциях комплексные ионы переходят из одних соединений в другие, не изменяя своего состава.

Наиболее типичными комплексообразователями являются катионы d-элементов.

Лигандами могут быть:

а) полярные молекулы —  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ;

б) простые ионы —  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}^+$ ;

в) сложные ионы —  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ .

Для описания взаимосвязи пространственного строения комплексных соединений и их физико-химических свойства используются представления стереохимии.

Сtereoхимический подход — удобный прием представления свойств вещества в части влияния того или иного фрагмента структуры вещества на свойство.

Объекты стереохимии — комплексные соединения, органические вещества, высокомолекулярные синтетические и природные соединения. А. Вернер, один из основоположников координационной химии, приложил большие усилия к развитию неорганической стереохимии. Именно стереохимия является центральной в этой теории, до сих пор остающийся ориентиром в координационной химии.

**Физико-химические методы анализа, преимущества и недостатки.**

Аналитический контроль должен обеспечить нужды химической, атомной, электронной промышленности, металлургии, геологической службы, сельского хозяйства, медицины, научно-исследовательской деятельности. В значительной степени он опирается на

физико-химические методы.

К физико-химическим методам анализа относится большое число методов количественного анализа, основанных на измерении различных физических свойств простых веществ или химических соединений при проведении химических реакций.

Физико-химические методы анализа близко подходят к физическим методам, основанным на измерении только физических свойств вещества. И в физических, и в физико-химических методах используют разнообразную аппаратуру, поэтому их объединяют под общим названием инструментальных методов. Измеряют такие свойства, как теплоты реакций, плотность, поверхностное натяжение, вязкость, показатели преломления, полуэлектродные потенциалы, электрическую проводимость, флуоресценцию, вращение плоскости поляризации, помутнение, излучение радиации, поглощение лучистой энергии и др.

Физико-химические методы анализа можно разделить на электрохимические, оптические, хроматографические, радиометрические и масс-спектрометрические.

1. Электрохимические методы анализа основаны на использовании электрохимических свойств анализируемых веществ. К ним относятся следующие методы.

Электрогравиметрический метод, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, -которые выделяются на электродах при прохождении постоянного электрического тока через анализируемый раствор.

Кондуктометрический метод, основанный на измерении электрической проводимости растворов, которая изменяется в результате протекающих химических реакций и зависит от свойств электролита, его температуры и концентрации растворенного вещества.

Потенциометрический метод, основанный на измерении потенциала электрода, погруженного в раствор исследуемого вещества. Потенциал электрода зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе при постоянных условиях измерений, которые проводят с помощью приборов потенциометров.

Полярографический метод, основанный на использовании явления концентрационной поляризации, возникающей на электроде с малой поверхностью при пропускании электрического тока через анализируемый раствор электролита.

Кулонометрический метод, основанный на измерении количества электричества, израсходованного на электролиз определенного количества вещества. В основе метода лежит закон Фарадея.

2. Оптические методы анализа основаны на использовании оптических свойств исследуемых соединений. К ним относятся следующие методы.

Эмиссионный спектральный анализ, основанный на наблюдении линейчатых спектров, излучаемых парами веществ при их нагревании в пламени газовой горелки, искры или электрической дуге. Метод дает возможность определять элементный состав веществ.

Абсорбционный спектральный анализ в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. Различают спектро-фотометрический и фотоколориметрический методы. Спектрофотометрический метод анализа основан на измерении поглощения света (монохроматического излучения) определенной длины волны, которая соответствует максимуму кривой поглощения вещества. Фотоколориметрический метод анализа основан на измерении светопоглощения или определения спектра поглощения в приборах—фотоколориметрах в видимом участке спектра.

Рефрактометрия, основанная на измерении коэффициента преломления.

Поляриметрия, основанная на измерении вращения плоскости поляризации.

Нефелометрия, основанная на использовании явлений отражения или рассеивания света неокрашенными частицами, взвешенными в растворе. Метод дает возможность определять очень малые количества вещества, находящиеся в растворе в виде взвеси.

Турбидиметрия, основанная на использовании явлений отражения или рассеивания света окрашенными частицами, которые находятся во взвешенном состоянии в растворе. Свет, поглощенный раствором или прошедший через него, измеряют так же, как и при фотоколориметрии окрашенных растворов.

Люминесцентный или флуоресцентный анализ, основанный на флуоресценции веществ, которые подвергаются облучению ультрафиолетовым светом. При этом измеряется интенсивность излучаемого или видимого света.

Пламенная фотометрия (фотометрия пламени), основанная на распылении раствора исследуемых веществ в пламени, выделении характерного для анализируемого элемента излучения и измерении его интенсивности. Метод используют для анализа щелочных, щелочно-земельных и некоторых других элементов.

3. Хроматографические методы анализа основаны на использовании явлений избирательной адсорбции. Метод применяют в анализе неорганических и органических веществ для разделения, концентрирования, выделения отдельных компонентов из смеси, очистки от примесей.

4. Радиометрические методы анализа основаны на измерении радиоактивного излучения данного элемента.

5. Масс-спектрометрические методы анализа основаны на определении масс отдельных ионизированных атомов, молекул и радикалов, в результате комбинированного действия электрического и магнитного полей. Регистрацию разделенных частиц проводят электрическим (масс-спектрометрия) или фотографическим (масс-спектрография) способами. Определение проводят на приборах—масс-спектрометрах или масс-спектрографах.

## Колориметрические методы анализа, практические примеры.

Колориметрия — это метод количественного определения содержания веществ в растворах, либо визуально, либо с помощью приборов, таких как колориметры.

Колориметрия может быть использована для количественного определения всех тех веществ, которые дают окрашенные растворы, или могут быть, с помощью химической реакции, дать окрашенное растворимое соединение. Колориметрические методы основываются на сравнении интенсивности окраски исследуемого раствора, изучаемого в пропущенном свете, с окраской эталонного раствора, содержащего строго определенное количество этого же окрашенного вещества, или же с дистиллированной водой.

Любопытна история возникновения колориметрии и фотометрии. Ю. А. Золотов упоминает, что Роберт Бойль (так же, как и некоторые ученые до него) использовал экстракт дубильных орешков, чтобы различить железо и медь в растворе. Однако, по-видимому, именно Бойль впервые заметил, что чем больше железа содержится в растворе, тем более интенсивна окраска последнего. Это был первый шаг к колориметрии. А первым инструментом колориметрии стали колориметры типа колориметра Дюбоска (1870), которые использовались вплоть до недавнего времени.

Более совершенные приборы — спектрофотометры — отличаются возможностью исследования оптической плотности в широком диапазоне длин волн видимого спектра, а также в ИК и УФ-диапазонах, с меньшей дискретностью длины волны (с использованием монохроматора).

Фотоколориметры и спектрофотометры измеряют величину пропускания света при определенной длине волны света. Контроль (обычно дистиллированная вода или исходный материал без добавления реагентов) используется для калибровки устройства.

Колориметрия широко применяется в аналитической химии, в том числе для гидрохимического анализа, в частности — для количественного анализа содержания биогенных веществ в природных водах, для измерения рН, в медицине, а также в промышленности при контроле качества.□

Фотокolorиметрия — количественное определение концентрации вещества по поглощению света в видимой и ближней ультрафиолетовой области спектра. Поглощение света измеряют на фотокolorиметрах или спектрофотометрах.

**Потенциометрия, практическое применение.**

Потенциометрия (от лат. *potentia*-сила, мощность и греч. *metreo*- измеряю), электрохимический метод исследования и анализа веществ, основанный на зависимости

равновесного электродного потенциала  $E$  от термодинамической активности  $a$  компонентов электрохимической реакции:  $aA + bB + \dots + ne \rightleftharpoons mM + pP + \dots$  Эта зависимость описывается Нернста уравнением

где  $E^0$  стандартный потенциал,  $R$ -газовая постоянная,  $T$  - абсолютная температура,  $F$ -постоянная Фарадея,  $n$ -число электронов. участвующих в реакции,  $a, b, \dots, m, p$  ...-стехиометрические коэффициенты при компонентах реакции  $A, B, \dots, M, P$  (которыми м.б. ионы и молекулы в жидкой, твердой или газовой фазе). Активности твердых и газообразных компонентов и растворителей принимают за единицу.

При потенциометрич. измерениях составляют гальванич. элемент с индикаторным электродом и электродом сравнения и измеряют эдс этого элемента. Различают прямую П. и потенциометрич. титрование. Прямая П. основана на определении активности (концентрации) веществ по измеренным значениям эдс или эп. В зависимости от объекта

исследования выбирают соответствующий индикаторный электрод. В качестве индикаторных электродов используют в П. серебряные, платиновые, стеклянные, а также ионоселективные электроды. Электроды сравнения имеют постоянный потенциал; чаще всего используют каломельный и хлорсеребряный электрод. Прямая П. широко применяется в теххимическом контроле виноделия для определения содержания в вине кальция, калия, растворенного кислорода, рН вина и виноматериалов и др.

Потенциометрическое титрование основано на измерении эдс или эп индикаторного электрода в процессе титрования для нахождения точки эквивалентности в реакциях нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования. Существенным является резкое изменение потенциала индикаторного электрода вблизи точки эквивалентности. Потенциометрич. титрование можно проводить при непрерывном измерении эдс компенсационным методом, а также с помощью различных упрощенных схем, позволяющих определить только скачок эдс в момент конца титрования. Потенциометрич. титрование находит применение при определении содержания кислот в соках и виноматериалах. Достоинства потенциометрич. титрования — низкие границы определяемых концентраций, объективность и точность установления конечной точки титрования, возможность титрования в окрашенных и мутных средах, последовательное титрование нескольких компонентов, простота автоматизации и др.

Потенциометрический метод – это метод качественного и количественного анализа, основанный на измерении потенциалов, возникающих между испытуемым раствором и погруженным в него электродом. Данный метод рекомендуется для установления доброкачественности и количественного анализа некоторых фармакопейных препаратов. Используя потенциометрическое титрование, можно более объективно устанавливать точку эквивалентности, поэтому метод находит широкое практическое применение. Одним из направлений потенциометрического метода является хронопотенциометрия. Сущность этого метода заключается в том, что потенциал одного из электродов записывают как функцию времени. Помимо аналитических целей метод может быть использован для изучения кинетики химических процессов. Потенциометрический метод также может быть использован при исследовании процессов разрушения лекарственных веществ при хранении.

**Атомно-абсорбционные, хроматографические методы анализа. Принципы и оборудование.**

Физическую основу атомно-абсорбционной спектроскопии составляет поглощение

резонансной частоты атомами в газовой фазе. Если на невозбужденные атомы направить излучение света с резонансной частотой поглощения атомов, то излучение будет поглощаться атомами, а его интенсивность уменьшится. И таким образом, если в эмиссионной спектроскопии концентрация вещества связывалась с интенсивностью излучения, которое было прямо пропорционально числу возбужденных атомов, то в атомно-абсорбционной спектроскопии аналитический сигнал (уменьшение интенсивности излучения) связан с количеством невозбужденных атомов.

Число атомов в возбужденном состоянии не превышает 1-2% от общего числа атомов определяемого элемента в пробе, поэтому аналитический сигнал в атомно-абсорбционной спектроскопии оказывается связанным с существенно большим числом атомов, чем в эмиссионной спектроскопии, и, следовательно, в меньшей степени подвержен влиянию случайных колебаний при работе атомно-абсорбционного спектрофотометра.

Уменьшение интенсивности резонансного излучения в условиях атомно-абсорбционной спектроскопии подчиняется экспоненциальному закону убывания интенсивности в зависимости от длины оптического пути и концентрации вещества, аналогичному закону Бугера-Ламберта-Бера. Если  $I_0$  - интенсивность падающего монохроматического света, а  $I$  - интенсивность этого света, прошедшего через пламя, то величину  $\lg(I_0/I)$  можно назвать оптической плотностью. Концентрационная зависимость оптической плотности выражается уравнением

$$\lg(I_0/I) = A = k l c ,$$

где  $k$  - коэффициент поглощения;  $l$  - толщина светопоглощающего слоя (пламени);  $c$  - концентрация.

В практике атомно-абсорбционного анализа для количественных определений обычно применяют метод градуировочного графика и метод добавок. Комплектные приборы для атомно-абсорбционной спектроскопии выпускаются во многих странах.

Методы атомно-абсорбционной спектроскопии могут быть использованы или используются в анализе практически любого технического или природного объекта, особенно там, где необходимо определить небольшие содержания элементов. Методики атомно-абсорбционного определения разработаны более чем для 70 элементов периодической системы Д.И. Менделеева.

Предел обнаружения с помощью атомно-абсорбционного анализа для многих элементов

характеризуется величиной порядка  $10^{-5}$ ... $10^{-6}$ %. Погрешность определения обычно составляет примерно 5% и в зависимости от различных условий изменяется в пределах от 3 до 10%.

Метод имеет также ряд ограничений. Атомно-абсорбционным методом не определяются элементы, резонансные линии которых лежат в далеком ультрафиолете (углерод, фосфор, галогены )

Приборы для атомно-абсорбционного анализа - атомно-абсорбционные спектрометры - прецизионные высокоавтоматизированные устройства, обеспечивающие воспроизводимость условий измерений, автоматическое введение проб и регистрацию результатов измерения. В некоторые модели встроены микроЭВМ. В качестве примера на рисунке приведена схема одного из спектрометров. Источником линейчатого излучения в спектрометрах чаще всего служат одноэлементные лампы с полым катодом, заполняемые неоном. Для определения некоторых легколетучих элементов (Cd, Zn, Se, Te и др.) удобнее пользоваться высокочастотными безэлектродными лампами.

Принципиальная схема пламенного атомно-абсорбционного спектрометра: 1-источник излучения; 2-пламя; 3-монохроматор; 4-фотоумножитель; 5-регистрирующий или показывающий прибор.

Хроматография впервые была введена в аналитическую практику русским ботаником М.С. Цветом. В первых же работах с помощью этого метода М.С. Цвет установил, что считавшийся однородным зеленый пигмент растений хлорофилл на самом деле состоит из нескольких веществ. При пропускании экстракта зеленого листа через колонку, заполненную порошком мела, и промывании петролейным эфиром он получил несколько окрашенных зон, что несомненно говорило о наличии в экстракте нескольких веществ. Впоследствии это было подтверждено другими исследователями. Этот метод он назвал хроматографией, хотя сам же указал на возможность разделения и бесцветных веществ.

Вещество подвижной фазы непрерывно вступает в контакт с новыми участками адсорбента и частью адсорбируется, а адсорбированное вещество контактирует со свежими порциями подвижной фазы и частично десорбируется.

Таким образом, создателю хроматографического метода был известен один механизм взаимодействия разделяемых веществ с материалом колонки – молекулярная адсорбция.

М.С. Цвет сформулировал закон, который назвал законом адсорбционного замещения:

Вещества, растворенные в определенной жидкости, образуют определенный адсорбционный ряд А, В, С, ..., выражающий относительное адсорбционное сродство его членов к адсорбенту. Каждый из членов адсорбционного ряда, обладая большим адсорбционным сродством, чем последующий, вытесняет его из соединения и в свою очередь вытесняется предыдущим.

Таким образом, основным условием для осуществления хроматографического процесса – процесса разделения веществ на колонке – М.С. Цвет считал различие в адсорбируемости.

В современной хроматографии для разделения веществ кроме молекулярной адсорбции используют и другие физико-химические явления. Имеется несколько классификаций, основанных на различных принципах. Общепринятыми являются следующие.

По агрегатному состоянию применяемых фаз. Согласно этой классификации хроматографию подразделяют на газовую и жидкостную. Газовая включает газо-жидкостную и газо-адсорбционную хроматографию. Жидкостная хроматография подразделяется на жидкостно – жидкостную, жидкостно – адсорбционную и жидкостно – гелевую. Первое слово в этой классификации характеризует агрегатное состояние подвижной фазы.

По механизмам разделения, т.е. по характеру взаимодействия между сорбентом и сорбатом. По этой классификации хроматографию подразделяют на следующие виды:

1. адсорбционная хроматография – разделение основано на различии в адсорбируемости разделяемых веществ твердым адсорбентом;
2. распределительная хроматография – разделение основано на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газовая хроматография) и на различии в растворимости разделяемых веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах;
3. ионообменная хроматография – разделение основано на различии в способности разделяемых веществ к ионному обмену;
4. проникающая хроматография – разделение основано на различии в размерах или формах молекул разделяемых веществ, например, при применении молекулярных сит (цеолитов);
5. осадочная хроматография – разделение основано на образовании различных по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом;

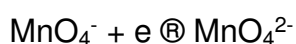
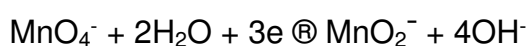
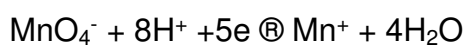
6. адсорбционно-комплексобразовательная хроматография – разделение основано на образовании координационных соединений различной прочности в фазе или на поверхности адсорбента.

---

**Особенности перманганатометрического и иодометрического титрования, практические примеры, расчеты.**

## **Перманганатометрия**

В данном методе окислительно-восстановительного титрования окислителем служит перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ . Перманганат калия сильный окислитель. Он способен вступать в реакции в кислой, нейтральной и щелочной средах. о различных средах окислительная способность перманганата калия неодинакова. Наиболее сильно она выражена в кислой среде.



Перманганатометрическим методом можно определять самые разнообразные вещества:

Fe

2+

, Cr

2+

, Mn

2+

, Cl

-

, Br

-

, SO

3

2-

, S

2

O

3

2-

, NO

2,

-

Fe

3+

, Ce

4+

, Cr

2

О

7

2+

, MnO

2

, NO

3

-

, ClO

3

-

.

И

Т

.

Д

.

Многие

органические

вещества

:

фенолы

,

аминосахара

,

альдегиды

,

щавелевую

кислоту

и

т

.

д

.

Перманганатометрия имеет много достоинств.

1. Перманганат калия является дешёвым и легкодоступным веществом.

2. Растворы перманганата окрашены в малиновый цвет, поэтому точку эквивалентности можно установить без применения индикаторов.

3. Перманганат калия сильный окислитель и поэтому пригоден для определения многих веществ, которые не окисляются другими окислителями.

4. Титрование перманганатом можно проводить при различной реакции среды.

Перманганатометрия имеет и некоторые недостатки.

1. Перманганат калия трудно получить в химически чистом виде. Поэтому приготовить стандартный раствор по точной навеске вещества затруднительно. Для титрования используют вторичные стандарты перманганата, концентрация которых устанавливается по стандартным растворам других веществ:  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,

Н

2

С

2

О

4

и др. которые называются установочными веществами.

2. Растворы перманганата неустойчивы и при длительном хранении меняют свою концентрацию, которую необходимо периодически проверять по растворам установочных веществ.

3. Окисление перманганатом многих веществ при комнатной температуре протекает медленно и для проведения реакции требуется нагревание раствора.

**Йодометрия.**

В йодометрическом титровании окислителем является йод. Йод окисляет многие восстановители:  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ , и т. д. Но окислительная способность у йода значительно меньше, чем у перманганата. Йод плохо растворим в воде, поэтому обычно его растворяют в растворе KI. Концентрацию стандартного раствора йода устанавливают стандартным раствором тиосульфата натрия Na

2

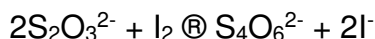
S

2

O

3

.



При йодометрическом определении используются различные способы титрования. Вещества, легко окисляемые йодом, титруют непосредственно стандартным раствором йода. Так определяют:  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , и др.

Вещества, которые труднее окисляются йодом, титруют методом обратного титрования: к раствору определяемого вещества приливают избыток раствора йода. После окончания реакции избыточный йод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата. Индикатором в йодометрическом титровании служит обычно крахмал, который даёт с йодом характерное синее окрашивание, по появлению которого можно судить о присутствии в растворе свободного йода.

Методом косвенного йодометрического титрования определяют многие окислители: к раствору окислителя приливают определённый объём стандартного раствора йодида калия, при этом выделяется свободный йод, который затем отитровывается стандартным раствором тиосульфата. Методом косвенного титрования определяют  $\text{Cl}_2$ ,

Br

2

, O

3

KMnO

4

, BrO

3

2-

и т. д.

Достоинства йодометрического метода.

1. Йодометрический метод является очень точным и превосходит по точности другие методы окислительно-восстановительного титрования.

2. Растворы йода окрашены, что позволяет в некоторых случаях определять точку эквивалентности без применения индикаторов.

3. Йод хорошо растворим в органических растворителях, что позволяет использовать его для титрования неводных растворов.

Йодометрия имеет и некоторые недостатки.

1. Йод является летучим веществом и при титровании возможны его потери за счёт испарения. Поэтому йодометрическое титрование нужно проводить быстро и по возможности на холоду.

2. Йодид ионы окисляются кислородом воздуха, по этой причине йодометрическое титрование необходимо проводить быстро.

3. В щелочной среде йод диспропорционирует:  $I_2 + OH^- \rightarrow I^- + HI^{+1}O_3$  По этой причине йодометрическое титрование нельзя проводить в щелочной среде.

4. Реакции с участием йода протекают медленно.

5. Стандартные растворы йода и тиосульфата неустойчивы, при хранении их концентрацию необходимо проверять.