

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕ-СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**Кафедра «Аналитическая, физическая и коллоидная химия»**

# **КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ**

**по аналитической химии**

**Ташкент – 2014 г.**

В данном конспекте лекций приведены основные материалы предмета «Аналитическая химия», для обучения студентов по направлению 5310900 – Метрология, стандартизация и менеджмент качества продукции (по отраслям);

Аналитическая химия, играет большую роль в областях науки –минералогии, геологии, микробиологии, а также медицинских, технических науках.

В конспекте лекции освещены методы качественного и количественного химического анализа. практической задачей аналитической химии является установление химического состава веществ или их смесей. А также приведены условия проведения аналитических реакций, электролитическая диссоциация, окислительно-восстановительные реакции, классификация методов количественного анализа, теория ошибок и другие.

Конспект лекции рекомендуется для пользования студентами обучения 5310900 – Метрология, стандартизация и менеджмент качества продукции (по отраслям);

Обучения ТХТИ Конспект лекции обсужден и рекомендован к утверждению на заседании кафедры 2014 года от \_\_\_\_\_ (протокол № \_\_) и на научно-методическом совете факультета от « \_\_\_\_ » (протокол № \_\_)

В конспекте лекций приведены основные материалы предмета «Аналитическая химия», для обучения студентов по направлениям химическая технология.

В части качественного химического анализа представлены анализ катионов и анионов, анализ сухой соли. В количественном реакции -гравиметрический и титриметрические методы анализа наряду с этим освещены теоретические основы аналитической химии, и условия проведения аналитических реакций, теория ошибок и методы их устранения. Гравиметрические методы анализа представлены на основе методов отгонки и осаждения, титриметрические методы анализа на основе нейтрализации.

Конспект лекций предназначен для студентов обучающихся в бакалавриатуре по следующим направлениям образования:

5310900 – Метрология, стандартизация и менеджмент качества продукции (по отраслям);

Целью настоящего конспекта лекций – помочь студентам химических и нехимических направлений образования бакалавриатуры ориентироваться в большом объеме теоретического материала по разделам аналитической химии.

Конспект лекций по дисциплине «Аналитическая химия» подготовлен на кафедре «Аналитическая, физическая и коллоидная химия» ТХТИ и включает основные теоретические положения аналитической химии, ключевые слова и выражения по каждой теме лекции, а также вопросы для самоподготовки.

Настоящая учебно-методическая пособия обсуждена на заседании кафедры и рекомендован для пользования студентов бакалавриатуры (протокол заседания кафедры от 2014 г.№ )

Составители: проф. Назирова Р.А.

Рецензент:

Конспект лекций по аналитической химии обсужден и рекомендован к печати на заседании научно-методическом совете факультета ФХТНВ (протокол №\_\_ от 22 апреля 2012 года).

Председатель НМС ФХТНВ

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие химической, нефтегазовой и пищевой промышленности Республики Узбекистан – одно из важнейших условий технического прогресса и укрепления экономической стабильности страны. Нет ни одной отрасли народного хозяйства, не связанной с применением аналитической химии. Поэтому столь большое внимание уделяется химическому образованию студентов в вузах.

Предмет аналитической химии, его цели и задачи, классификация методик анализа. Значение аналитической химии в народном хозяйстве и химической технологии. Дробный и систематический анализ. Общая характеристика I и II группы катионов.

Анализ "мокрым путем", обратимые и необратимые реакции в аналитической химии. Закон действия масс и его значение в анализе. Способы проведения аналитических реакций. Основы качественного полумикроанализа.

Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации электролитов и связь с константой диссоциации. Закон разбавления Освальда. Условия проведения аналитических реакций. Чувствительность аналитических реакций. Равновесие в гетерогенных системах. Произведение растворимости<sup>TM</sup>. Факторы, влияющие на полноту осаждения.

Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели, шкала pH. Буферные растворы. Расчет pH буферных растворов. Буферная емкость. Значение буферных растворов в анализе.

Общая характеристика III-V групп катионов. Ход анализа I-V группы катионов. Гидролиз солей. Степень гидролиза и связь её с константой гидролиза. Факторы, влияющие на гидролиз солей. Применение гидролиза в анализе. Амфотерность. Применение явления амфотерности в анализе.

Простые и двойные соли.

Комплексные соединения. Строение комплексных соединений и их устойчивость. Внутриклеточные соединения. Применение комплексных соединений в аналитической химии.

Окислительно-восстановительные реакции. Гальванический элемент. Нахождение очистителей и восстановителей. Степени окисления и восстановления. Определение заряда сложных ионов. Значения окислительно-восстановительных реакций в анализе.

Общая характеристика анионов.

Анализ смеси анионов трёх групп. Анализ сухой соли. Способы разделения и концентрирования элементов.

### **Количественный анализ**

Основы количественных методов анализа и их классификация. Применение количественных методов анализа. Теория ошибок их виды и способы устранения. Способы выражения ошибок.

### **Гравиметрический анализ**

Основы и методы гравиметрических методов анализа. Основы методов отгонки и осаждения Требования к реакциям в гравиметрическом анализе. Условия образования кристаллических и аморфных осадков. Соосаждение и методы борьбы с ней. Требования к осаждаемой и весовой формам. Весы, типы весов и взвешивание. Расчеты в гравиметрическом анализе. Примеры гравиметрических методов анализа.

### **Титриметрический анализ**

Основы титриметрического анализа, классификация по реакциям, применяемым в титриметрии. Методы прямого, обратного и титрования по методу замещения. Нахождение эквивалентной точки (индикаторным, безиндикаторные и физико-химическими методами). Расчеты в титриметрическом анализе. Типы концентраций.

Титрования по методу нейтрализации. Расчет рН раствора в процессе титрования. Кривые титрования. Ионная и хромофорная теории индикаторов Подбор индикаторов. Определение концентраций кислот, оснований, растворов солей и временной жесткости воды.

Окислительно-восстановительное титрование. Окислительной-восстановительный потенциал. Факторы, влияющие на потенциал, уравнение Нернста. Кривые титрования в оксидиметрии.

Теория подбор индикаторов. Примеры окислительно-восстановительного титрования (Перманганометрия, иодометрия, броматометрия, Бихроматометрия)

## ЛЕКЦИЯ I.

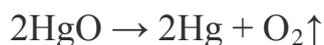
Предмет и задачи аналитической химии. Классификация методов анализа.  
Общая характеристика I и II группы катионов. Закон действия масс.  
Значение закона и применение в анализе.

### ПЛАН:

1. Предмет аналитической химии
2. Классификация методов анализа
3. Общая характеристика I и II группы катионов.
4. Закон действия масс.

**Аналитическая химия** – это наука, разрабатывающая теоретические основы и практические методы анализа. Практической задачей аналитической химии является установление химического состава веществ или их смесей.

**Анализ**-способ исследования путем разложения вещества на простые составные части. Например, при термическом разложении окиси ртути образуются серебристые капли ртути на стенках пробирки и выделяется газообразный кислород:



что подтверждает о составе окиси ртути из атомов ртути и кислорода. Химический анализ имеет огромное значение для народного хозяйства, без него невозможен химический контроль производства в важнейших отраслях промышленности.

Аналитическая химия ставит перед собой две основные задачи:

I Качественный анализ-определение из каких ионов атомов или молекул состоит исследуемое вещество. После определения качественного состава вещества определяют его количественный состав. Качественный анализ обычно предшествует количественному. Качественная реакция может дать представление о количестве того или иного компонента в исследуемом объекте: много ли этого компонента, мало ли или только «следы», очень малое содержание его.

II. Количественный анализ-определение в каком количестве ионы, атомы или молекулы находятся в исследуемом веществе- Причем методами количественного анализа, совокупно с другими методами исследования можно определять химические формулы, состав и строения молекул веществ.

Аналитическая химия и в частности, качественный анализ имеют огромное научное и практическое значение, представляя совокупность методов исследования и их превращений. Важнейшую роль она играет также и в смежных с химией областях науки- минералогии, геологии, физиологии, микробиологии, а также медицинских, агрономических и технических науках. Почти при всяком начале развития аналитической химии в XVII веке, когда Р.Бойль (1627-1691) ввел понятия об химических элементах, привел в

систему все известные до него качественные реакции и предложил ряд новых реакций, заложив основы анализа «мокрым путем», т.е. анализ после перевода веществ в растворённую форму, которая легла впоследствии в основу всех аналитических реакций. Его то и считают основоположником аналитической химии.

В XVIII веке Т.Бергман (1735-1784) ввел метод выделения из растворов катионов целыми группами и было положено начало систематическому ходу анализа, которым пользуются и в настоящее время.

В это же время М.В.Ломоносов (1711-1765) открыл метод микрокристаллоскопического анализа, а в количественном анализе впервые применил метод взвешивания исходных и образующихся при химических реакциях веществ. Закон сохранения массы веществ, открытый и экспериментально подтвержденный Ломоносовым в 1756 г. явился теоретической основой количественного анализа

Большой вклад в развитии аналитической химии в Узбекистане внес академик Ш.Т. Талипов (1908-1994), который более 40 лет возглавил кафедру аналитической химии Ташкентского Госуниверситета и создал школу аналитиков республики.

Школа активационного анализа при институте ядерной физики, созданная академиком А.Г.Ганиевым (1931-2002) была одной из ведущих в мире по радиометрическим методам анализа.

### **Классификация методов анализа**

Анализ можно проводить различными методами.

I. Химические методы - основаны на чисто химических реакциях, в результате которого наблюдаются специфические изменения (образование осадков, изменение окраски и т.д.) Используемая реакция называется аналитической реакцией, а добавляемое вещество – реагентов. Этим методом можно осуществить и качественный и количественный анализы. Недостатки - малая чувствительность, избирательность и длительность анализа. Преимущество- высокая точность.

II. Физические методы – основаны на измерении, при помощи приборов, приборок, физических свойств (параметров) вещества - электропроводности, величины потенциала, плотности, вязкости, показателя преломления, спектра испускания и т.д. Методы позволяют проводить и качественные и количественные определения, в ограниченной степени. Преимущества – высокая чувствительность и быстрота анализа.

III. Физико-химические методы - основаны на измерении физических параметров в процессе химических реакций. Методы высокоуниверсальные, позволяют проводить и качественные и количественные анализы и являются наиболее перспективными в развитии и применении.

Многообразие физико-химических методов анализа привело к довольно широкой их классификации.

I. Оптические методы анализа

1. Эмиссионный спектральный анализ:

- а) пламенная фотометрия;
  - б) рентгеноспектральный анализ;
  - в) масспектральный анализ.
2. Абсорбционный спектральный анализ:
- а) атомно-абсорбционный анализ;
  - б) молекулярно-абсорбционный анализ (фотоэлектроколориметрия, спектрофотометрия);
  - в) Фототурбодиметрия и нефелометрия.
3. Современные методы спектрального анализа ИК-, УФ-, ЛМР-, ЭПР-спектроскопия.
- II. Электрометрические методы анализа:
- 1. потенциометрия;
  - 2. полярография и амперометрическое титрование;
  - 3. кондуктометрия;
  - 4. кулонометрия;
  - 5. электровесовой анализ.

III. Хроматография.

IV. Прочие методы анализа (радиометрический анализ, термометрия и т.д.)

Эти методы анализа нашли самое широкое распространение в научных и производственных лабораториях. Все центральные и цеховые заводские лаборатории оснащены приборами физико-химических методов анализа. Датчики этих приборов позволяют проводить непрерывный контроль за технологическим процессом и автоматизацию его.

Однако, по своей простоте, дешевизне, а иногда и по точности, химические методы анализа до сих пор не утратили своего значения и часто применяются для анализа не сложных по составу объектов.

### Характеристика катионов I и II группы

Рассмотрим катионы I и II групп.

I гр. -  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{++}$

II гр. -  $Ca^{++}$ ,  $Ba^{++}$ ,  $Sr^{++}$  и др.

I группа катионов не имеют группового реагента, т.е. группового осадителя.

Для осаждения II группы катионов используют групповой реагент  $(NH_4)_2CO_3$  при pH=9.2, что создается буферной смесью  $NH_4OH$  и  $NH_4Cl$ . В этих условиях катионы II группы полностью осаждаются в виде карбонатов, а I группа катионов остаются в растворе.

Хотя, основными карбонатами магния  $(MgOH)_2CO_3$  и гидроксидом  $Mg(OH)_2$  малорастворимые, при pH=9.2 они не выпадают в осадок. Только начиная с pH>10.4 они осаждаются и становятся полным при pH=12.4.

Итак, ведя осаждение при pH=9.2 карбонатом аммония достигается полное осаждение катионов I и II групп.

## Закон действия масс.

В большинстве своем и качественные и количественные аналитические проводятся после предварительного растворения, т.е. «мокрым путем», основы которого были заложены Р. Бойлем.

Поэтому наиболее существенными теоретическими вопросами в аналитической химии является теория растворов и учения о химической равновесии.

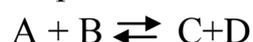
В большинстве своем аналитические реакции бывают обратимыми, т.е. протекает в двух взаимно противоположных направлениях:



В этой реакции осаждают сульфид цинка, но образовавшаяся соляная кислота в то же время растворяет осадок и поэтому реакция протекает в двух направлениях. Через некоторое время наступает химическое равновесие, т.е., скорость прямой реакции выравнивается со скоростью обратной реакции.

Скорость химической реакции измеряется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Допустим в растворе протекает реакция:



Для прямой реакций скорость можно записать:

$$V_1 = K_1[\text{A}] \cdot [\text{B}] \quad (1)$$

где,  $K_1$  - константа скорости прямой реакции.

Если концентрация  $[\text{A}]$  и  $[\text{B}] = 1$  моль/л, то  $V_1 = K_1 [\text{A}] \cdot [\text{B}]$  концентрации реагирующих веществ А и В. Скорость обратной реакции:

$$V_2 = K_2[\text{C}] \cdot [\text{D}] \quad (2)$$

При химическом равновесии  $V_1 = V_2$ . Подставляя их значения получим:

$$K_1[\text{A}] \cdot [\text{B}] = K_2[\text{C}] \cdot [\text{D}]$$

Преобразуем уравнение, переведя коэффициенты в левую часть уравнение и пи-лучим:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{C}] \cdot [\text{D}]}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]}$$
 отношение двух констант, т.е., постоянных величин, тоже

величина постоянная. Обозначим ее через  $\frac{K_1}{K_2} = K$  и получим:

$$K = \frac{[\text{C}] \cdot [\text{D}]}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]} \quad (3)$$

величину  $K$  называют константой равновесия реакции. Если учесть стехиометрические коэффициенты в реакции:



то уравнение (3) выглядит:

$$K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

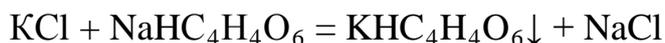
Это уравнение - математическое выражение одного из основных законов химии – закон действия масс.

Отношение  $\frac{K_1}{K_2}$  т.е. величина К показывает во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной. Если  $K > 1$ , то реакция идет в прямом направлении. Если  $K < 1$ , то реакция идет в обратном направлении. Если К достаточно большая величина, то реакция протекает достаточно с большой скоростью. Значит величина К показывает направление реакции.

Величина К зависит от температуры и природы реагирующих веществ.

Если  $K = 1$ , то наступает химическое равновесие, т.е.  $V_1 = V_2$ . Тогда изменяя концентрации реагирующих или продукта реакции можно сдвинуть химическое равновесие и вести реакцию в нужном направлении.

Допустим, при осаждении катионов калия используют кислый, виннокислый натрий.



Вместо виннокислой соли можно использовать и винную кислоту, который, диссоциируя по первой ступени образует ионы, осаждающие ионы калия.



Однако реакция сопровождается в этом случае образованием сильной кислоты, который растворяет осадок и делает реакцию обратимой.



Чтобы сдвинуть равновесие вправо, т.е., в сторону образования осадка необходимо связать ионы водорода. Поэтому наряду с реагентом добавляют ацетат натрия, который связывает ионы водорода в слабодиссоциируемую уксусную кислоту. То же самое наблюдается при осаждении ионов цинка сероводородом:

Здесь добавляют буферную смесь  $NH_4OH + NH_4Cl$ , которая образует щелочную среду и связывает ионы водорода. Реакция, в результате, сдвигается вправо и успешно осаждаются ионы цинка.



Кроме этого закон действия масс применяют при выводе различных расчетных формул и уравнений, с которыми мы ознакомимся в дальнейшем, при изучении аналитической химии.

## Способы проведения аналитических реакций.

Аналитические реакции могут выполняться «Сухим» и «мокрым» путем. В первом случае исследуемое вещество и реагент берут в сухом виде, тщательно перемешивают и нагревают. При этом наблюдается изменение окраски по которым судят о прохождении реакции.

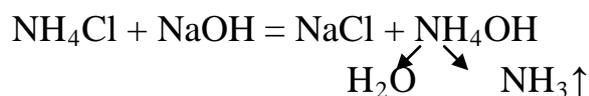
Второй способ сухим путем – реакция окрашивания пламени. В этом методе, например на кончике платиновой проволоки вносят кристаллики натрия в пламя горелки и происходит окрашивание пламени в желто-оранжевый цвет, соли калия – в красно-фиолетовый цвет, соли бария и меди – в зеленый цвет и т.д.

К числу реакции сухим путем относятся и метод растирания исследуемого вещества с твердым реагентом, в фарфоровой ступке, при котором тоже наблюдается изменение окраски.

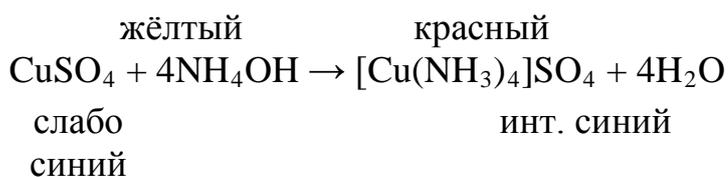
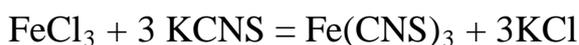
Чаще всего в анализе применяют реакции, проводимые мокрым путем. Для этого исследуемое вещество переводят в растворенное состояние, используя воду или растворы кислот. Реагент тоже добавляют в растворенном виде.

В химических методах анализа применяют реакции с внешним эффектом, т.е. по легкоразличимым изменениям, по которым можно судить о прохождении реакции:

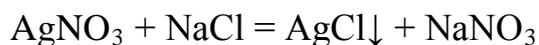
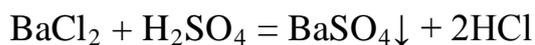
I. Выделение газов:



II. Образование окрашенных растворов:



III. Наиболее чисто в качественном анализе применяют реакции с образованием осадков или их растворения:



В зависимости от количества определяемого вещества в качественном

анализе различают макро-, полумикро-, микро-, и ультрамикро методы.

При микроанализе исследуют сравнительно большие количества (0,5-1 г) или 20-50мл растворов. Реакции проводят в обычных пробирках, колбах и стаканах.

При микрометодом количество исследуемого вещества берут в 100 раз меньше-несколько мг или доли мл раствора. Реакцию проводят либо микрокристаллоскопическим способом, либо капельным. При микрокристаллоскопическим способе реакцию проводят на предметном стекле и формы кристаллов исследуют при помощи микроскопа. В капельном методе каплю исследуемого вещества обычно помещают на фильтр и приливают каплю реагента и по цвету окраски или окрашенного пятна делают заключение.

Чаще всего качественный анализ проводят полумикрометодом. Количество исследуемого вещества составляет среднее между микроанализом и макроанализом – около 50 мг сухого вещества или несколько капель раствора. Анализ проводят в обычных пробирках либо суженных к низу центрифужных пробирках. Преимущества полумикроанализа перед микроанализом - экономия исследуемого вещества и реагентов, а перед макроанализом – не требует дополнительного оборудования (микроскопа и т.д.) при той же надежное определения, что в обоих методах.

### **Ключевые слова и выражения.**

1. Анализ «сухим» и «мокрым» путем.
2. Химическое равновесие.
3. Скорость химической реакции,
4. Константа скорости реакции.
5. Закон действия масс.
6. Внешний эффект реакции.
7. Микроанализ.
8. Микроанализ.
9. Полу микроанализ.
10. Капельный способ анализа.
11. Анализ.
12. Качественный анализ.
13. Количественный анализ
14. Химические методы анализа.
15. Физические методы анализа.
16. Физико-химические методы анализа.
17. Систематический анализ.
18. Дробный анализ.
19. Групповой реагент

## Вопросы для самоподготовки.

1. Теория растворов в химическом анализе.
2. Понятие о химическом равновесии.
3. Вывод уравнения закона действия масс.
4. Значение закона действия масс в анализе.
5. Реакция с внешним эффектом.
6. Примеры реакции с выделением газов.
7. Примеры реакции осаждения.
8. Реакции с изменением окраски.
9. Макрометод в химическом анализе.
10. Основы микроанализа.
11. Основы и задачи аналитической химии.
12. История развития аналитической химии.
13. Основы и методы аналитической химии.
14. Физические методы анализа.
15. Классификация физико-химических методов анализа.
16. Сравнительная характеристика химических, физических и физико-химических методов анализа.

## ЛЕКЦИЯ № II

### Условия проведения аналитических реакций. диссоциация. Сильные и слабые электролиты и равновесие в гетерогенных системах.

#### ПЛАН:

1. Электролитическая диссоциация.
2. Сильные и слабые электролиты.
3. Степень диссоциации.
4. Связь степени диссоциации с константой диссоциации.
5. Условия проведения аналитических реакций.
6. Равновесие в гетерогенных системах.

Как было указано выше, большинство аналитических реакции проводят мокрым путем, т.е., после предварительного растворения, в основном в воде или в других растворителях. А в водных растворах электролиты распадаются (диссоциируют) на ионы, значит мы наблюдаем реакцию ионов и очень важно знать какие электролиты, в какой мере диссоциируют на ионы. Количественно ее выражают через степень диссоциации ( $\alpha$ ) - это число показывающее какая часть общего числа электролитов распадаются на ионы:

$$\alpha = \frac{C_{\text{ионов}}}{C_{\text{общ.концентрация}}}$$

Если  $\alpha=0,1$ , то электролит диссоциировал на  $0,1 \cdot 100=10\%$ . Если  $\alpha=1$ , то диссоциация полная, т.е. 100%. Величина  $\alpha$  определяют через электропроводность растворов, через понижение точки замерзания и повышения точки кипения (криоскопически и эбулиоскопически).

По мере диссоциации электролиты бывают сильными и слабыми. Хорошо диссоциируемые электролиты называют сильными - это сильные кислоты и щелочи, хорошо растворимые в воде соли. Слабые электролиты - слабые кислоты, основания и мало растворимые соли.

Рассмотрим диссоциацию слабых электролитов на примере уксусной кислоты:



Пользуясь законом действия масс константу диссоциации ее можно выразить:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Или в общем виде:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_a \cdot C_k}{C_{\text{кисл.}}} \quad (1)$$

где,  $C_a$  - концентрация анионов.

$C_k$  - концентрация катионов.

$C_{\text{кисл.}}$  - концентрация непродиссоциированных молекул кислоты.

Если концентрация уксусной кислоты -  $C$  моль/л, а степень диссоциации  $\alpha$ , то число диссоциированных молекул будет  $C_\alpha$ , т.е.  $C_a=C_k=C_\alpha$ , а число непродиссоциированных молекул равно разности между общей концентрацией  $C$  и продиссоциированных молей  $C_\alpha$ :

$$C_M = C - C_\alpha = C(1 - \alpha)$$

Подставим эти значения в уравнение (1):

$$K = \frac{C_\alpha \cdot C_\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C_\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Это выражение - закон разбавления Освальда. Оно показывает зависимость между степенью диссоциации слабого электролита и ее константой диссоциации.

Если электролит слабый и недостаточно разбавлен, то значение  $\alpha$  очень мала и практически  $1-\alpha=1$ , т.е. мало отличается от единицы. Для этого случая выражения константы диссоциации будет выглядеть:

$$K = C \cdot \alpha \quad \text{отсюда} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

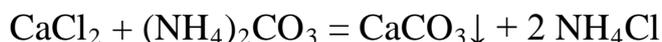
Из этого уравнения видно, что чем меньше концентрация, т.е., чем больше разбавлен раствор, тем больше значение степени диссоциации, том

лучше распадаются даже слабые электролиты.

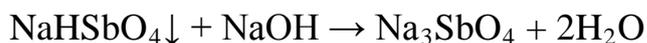
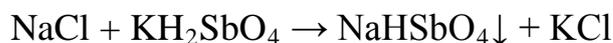
### Условие проведения аналитических реакций

Большую роль в проведении аналитических реакций имеют условия (среда, температура, концентрация).

Если осадок растворим в кислотах, естественно реакцию нельзя проводить в кислых средах:

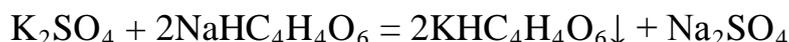


Если осадок растворим в щелочах, то реакцию нельзя проводить в щелочной среде:



Осадок растворяется

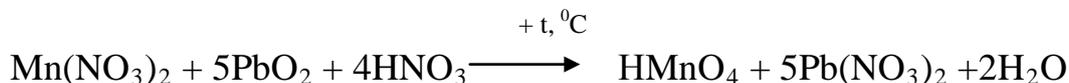
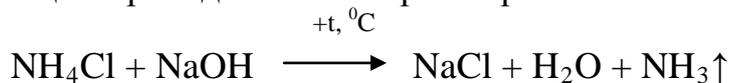
Если осадок растворим в кислотах и щелочах, то необходимо проводить осаждение в нейтральной среде:



Осадок растворяется и в кислотах и в щелочах.

Другим важным условием является температура. Если растворимость осадков повышается с повышением температуры, реакцию проводят на холоду – пример осаждения калия гидротартратом натрия.

Некоторые реакции проводят только при нагревании:



Здесь заодно видно и влияние среды на реакцию.

Для проведения аналитической реакции необходимо достаточно высокая концентрация. Всякое вещество способно образовать осадок, если его концентрация превышает его растворимость.

Если растворимость вещества очень мала, то для выпадения осадка достаточно и малая концентрация ионов. Такие реакции называют чувствительными.

Количественно чувствительность выражают:

- открываемым минимумом (m) – это наименьшее количество вещества

ил иона, которое может быть обнаружено посредством данной реакции (МКГ, МГ и т.д.). Недостаток выражении то, что здесь не учитывается объем раствора.

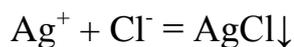
- более объективно выражать чувствительность через предельное разбавление – эта наименьшая концентрация вещества или иона, которое возможно обнаружить посредством данной реакции.

### Равновесие в гетерогенных системах.

В ранее рассмотренных системах были ионные равновесия в растворах электролитов – т.е. с однородных (гомогенных).

Чаще в анализе сталкиваются с более сложными неоднородными - гетерогенными системами, где осадок соприкасается с его же раствором, двумя несмешивающимися жидкостями, жидкость и находящейся с ней в равновесии газ и т.д. отдельные части гетерогенной системы называют фазами - твердая фаза (осадок), жидкая фаза (раствор), газообразная фаза и т.д.

Рассмотрим систему осадок-насыщенный раствор на примере реакции



Не все ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  целиком выпадают в осадок, а только те ионы, которые сталкиваются и образуют молекулу. В то же время дипольные молекулы воды отрицательным полюсом связываются с ионами  $\text{Ag}^+$  в кристалле, положительным полюсом с анионом  $\text{Cl}^-$ . т.е. ионы гидратируются и переходят в раствор. В растворе ли ионы встречаясь вновь образуют молекулу (дегидратируются) между твердой фазой (осадком) и раствором возникает динамическое равновесие. Производные оставшихся в растворе ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  величина постоянная при данной температуре и носит название произведения растворимости ( $\text{ПР}_{\text{AgCl}}$ ).

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

В случае бинарных ионов т.е. раствора состоящего их одноименных катионов и одноименных анионов, в нашем случае  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , значение их концентрации называют растворимостью и находят по формуле:

По значению растворимости можно судить – выпадает осадок или нет. Если концентрация ионов в растворе превышает величину растворимости, то в системе наблюдается образование осадка. Если концентрация ионов меньше величины растворимости, то осадка не будет. Величина произведения растворимости представляется в таблицах, отсюда вычисляется значение  $\text{P}$  и зная концентрацию можно заранее прогнозировать выпадет осадок или нет.

### Факторы влияющие на полноту осаждения.

1. Основным фактором влияющим на полноту осаждения является

концентрация ионов. Ранее было сказано, что осадок образуется если концентрация ионов превышает его растворимость или полнее - осадок любого мало растворимого вещества образуется лишь в том случае, если произведение концентрации определяемых ионов превышает произведения растворимости при данной температуре. Второй не мало важный фактор-температура. Высокая температура почти для всех осадков отрицательно влияет на полноту осаждения. При образования некоторых осадков необходимо даже дополнительно охлаждать реакционную среду.

2. Положительно влияет на полноту осаждения присутствие одноименных ионов  $Ag^+$  меньше даже чем растворимость, добавление ионов и (HCl или KCl и т.д.) приводит к образованию осадка.

3. Если добавлять не одноименные ионы электролита, то осаждаемость уменьшается вследствие увеличения межзонных сил и уменьшается возможность сталкивания ионов выпадающих в осадок (солевой эффект).

4. Добавление органических растворителей хорошо растворимых в воде (спирт, ацетон и др.) приводит к увеличению образования осадка (эффект высаливания).

#### **Ключевые слова и выражения.**

1. Электролиты.
2. Степень диссоциации.
3. Закон разбавления Освальда.
4. Термоэффект реакции.
5. Растворимость.
6. Произведение растворимости
7. Солевой эффект.
8. Эффект высаливания.
9. Концентрация.
10. Чувствительность.

#### **Вопросы для самоподготовки.**

1. Электролитическая диссоциация.
2. Сильные и слабые электролиты.
3. Степень диссоциации электролитов.
4. Связь степени диссоциации с константой диссоциации.
5. Равновесие в гетерогенных системах.
6. Факторы, влияющие на растворимость осадков.
7. Влияние среды на аналитические реакции.
8. Влияние температуры.
9. Влияние концентрации.
10. Чувствительно

### **ЛЕКЦИЯ №III**

#### **Ионное произведение воды, буферные растворы и расчет pH**

## Растворов. Гидролиз солей. Амфотерность

ПЛАН:

1. Ионное произведение воды.
2. Водородные и гидроксильные показатели.
3. Буферные растворы
4. Расчет pH буферных растворов
5. Гидролиз солей. Амфотерность и значение их в анализе.

### Ионное произведение воды, pH.

Вода будучи слабым - электролитом незначительно диссоциирует по уравнению:



Степень диссоциации воды ничтожно мала. Так, при 25°C молекулы 1 л воды распадаются на ионы 1:10000000 (или  $10^{-7}$ ) моль.

Поскольку, одна молекула воды диссоциирует на равные  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионы, то:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ г-ион/л}$$

Применим закон действия масс к распаду воды на ионы и получим:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Отсюда,  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$

но,  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$

тогда  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$

Т.е.  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$  - эта величина постоянная и показывает ионное произведение воды. Смысл ее заключается в том, что как бы не изменилась концентрация ионов,  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  их произведение во всяком водном растворе сохраняет приблизительно постоянное значение, равное  $10^{-14}$  при 25°C.

Если прилить к чистой воде кислоту, то увеличиваются число  $\text{H}^+$  ионов и становится  $>10^{-7}$ , во столько же раз уменьшается число  $\text{OH}^-$  ионов и станут  $<10^{-7}$ .

( $10^{-8}$ ,  $10^{-9}$  и т.д.)

Значит в кислом растворе:

$$[\text{H}^+] > 10^{-7} > [\text{OH}^-]$$

Точно также в щелочном растворе:

$$[\text{H}^+] < 10^{-7} < [\text{OH}^-]$$

В нейтральных растворах:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

Значит, сравнивая концентрацию  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов с цифрой  $10^{-7}$  можно судить кислая или щелочная среда. Но обозначать среду в  $10^{-7}$  какой либо степени неудобно и было предложено пользоваться отрицательным логарифмом этой величины. Её называли водородным показателем и обозначили знаком рН:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

При  $[\text{H}^+] = 10^{-3}$   $\text{pH} = -\lg[10^{-3}] = -(-3) = 3$ . Если  $[\text{H}^+] = 10^{-12}$  то  $\text{pH} = -\lg[10^{-12}] = -(-12) = 12$ .

В первом случае ( $\text{pH} = 3$ ) среда кислая, то во втором случае ( $\text{pH} = 12$ ) среда щелочная. Рассмотрим рН нейтрального раствора, где  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ .

$\text{pH} = -\lg[10^{-7}] = -(-7) = 7$ . Значит в кислой среде  $\text{pH} < 7$ , в щелочной среде  $\text{pH} > 7$ , а в нейтральной  $\text{pH} = 7$ . Но на основании этого среду можно представить следующей шкалой рН:



Наряду с водородным показателем применяют гидроксильный показатель рОН:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

Если прологарифмировать и поменять знаки на обратное в уравнении

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ получим}$$

$$\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = \lg 10^{-14}$$

$$-\lg[\text{H}^+] - \lg[\text{OH}^-] = 14$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Отсюда  $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ . Пользуясь этой формулой рассчитывают рН щелочной растворов.

Например, чему равен рН 0.01N NaOH:

$$[\text{OH}^-]=0.01=10^{-2}$$

$$\text{pOH}=-\lg[\text{OH}^-]=-\lg[10^{-2}]=2$$

$$\text{pH}=14-\text{pOH}=14-2=12$$

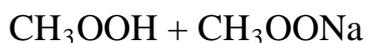
Пользуясь этими формулами можно вычислить pH кислот и щелочей. Однако концентрации ионов  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  совпадают с концентрациями кислот и щелочей при и\ полной диссоциации. т.е. имеют в вид; сильные кислоты и сильные основания. По закону разбавления Освальда даже сильные кислоты и основание (щелочи) при высоких концентрациях не полностью распаются на ионы. Поэтому корректнее говорить, не pH, а среда, допустим, с концентрацией. 0.1 N кислоты или щелочи.

### Буферные растворы

Если в чистой воде растворить 0.01 M раствор соляной кислоты, то  $\text{pOH}=-\lg 10^{-2}=2$ , т.е. с 7 pH падает до 2.

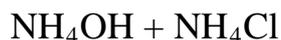
Если в воде растворить 0.01M NaOH, то  $\text{pOH}=-\lg 10^{-2}=2$ ,  $\text{pH}=14-\text{pOH}=14-2=12$ , т.е. при добавлению в воду или нейтральные растворы каких либо солей даже малые количества кислот или щелочей происходит резкое изменение pH. Как указывалось выше, среда играет существующую роль. Чтобы поддерживать pH реакционной среды и некотором итервале pH используют буферные растворы.

Буферным раствором может служить раствор слабой кислоты в смеси с раствором соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:



Так как здесь доминирующим является кислота, то такой буферный раствор будет кислым.

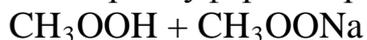
Примером щелочного буферного раствора может служить раствор слабого основания в смеси с солью образованной слабым основанием и сильной кислотой:



Эти смеси в зависимости от концентрации их компонентов могут поддерживать pH среды.

### Расчет pH буферных растворов

Мы приведем формулу расчета pH буферного раствора на примере



Так как здесь доминирующим является уксусная кислота запишем ее

диссоциацию



Применяя закон действия масс распишем выражение её константы диссоциации:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Отсюда найдем значение  $[\text{H}^+]$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (1)$$

Так как уксусная кислота диссоциирует очень слабо, кроме того присутствие одноименных ионов за счет диссоциации  $\text{CH}_3\text{COONa}$  сильно подавляет её диссоциацию, то непродиссоциированная часть практически равна её общей концентрации в растворе  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{кисл.}}$ .

$\text{CH}_3\text{COONa}$  сильный электролит и диссоциирует полностью,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  очень слабо, поэтому присутствующие в растворе диссоциированная часть  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  практически равна концентрации соли  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}}$ .

Подставим их значения в уравнении (1):

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл.}} \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$$

Прологарифмируем это уравнение и поменяем знаки на противоположные:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$\text{Отсюда: } \text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$$

Это и есть расчетная формула pH кислых буферных растворов.

### Расчет pH для щелочных буферов

Рассмотрим в качестве примера аммонийную буферную смесь -  $\text{NH}_4\text{OH}$  +  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . В этом случае доминирует  $\text{NH}_4\text{OH}$  и из ее константы диссоциации получим:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Отсюда находим:  $pOH = pK_{щелоч} - \lg \frac{C_{щелоч}}{C_{соли}}$

Пользуясь тем, что  $pH=14-pOH$  находим расчетную формулу pH для щелочных растворов буферных растворов:

$$pH = 14 - pK_{щелоч} + \lg \frac{C_{щелоч}}{C_{соли}}$$

Способность буферных смесей сохранять pH основана на том, что некоторые компоненты ее способны связывать ионы  $H^+$  или  $OH^-$  кислот и оснований. Эту способность называют буферной емкостью.

Буферная емкость – это предельное количество сильной кислоты или щелочи (моль/л или г-экв/л), которые можно добавить к буферному раствору, чтобы значение ее изменилось не более чем на единицу.

Буферная емкость раствора тем больше чем больше концентрация компонентов, составляющих буферную смесь.

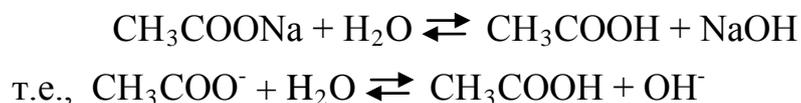
Максимальная буферная емкость наблюдается в растворах с равной концентрацией слабой кислоты или щелочи с его солью.

### Гидролиз солей

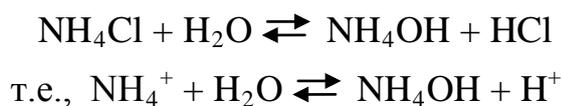
Гидролиз солей играет существенную роль в анализе, т.к. если вступающие в реакцию вещества за счет гидролиза сильно изменяют pH среды. Так, например, при осаждении сульфидов III группы катионов, если вместо аммонийной буферной смеси добавляем реагенты хорошо гидролизуемые и дающие щелочную реакцию, то вместо ожидаемых осадков  $Al_2S_3$  или  $Cr_2(S_3)_3$  выпадают в осадок гидроокиси этих металлов.

Гидролиз называется взаимодействие ионов растворенной соли с ионами  $H^+$  и  $OH^-$  воды. Различают три типа гидролиза.

1. Соли сильных оснований и слабых солей.



2. Гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием. В этом случае происходит связывание ионов  $OH^-$  воды:



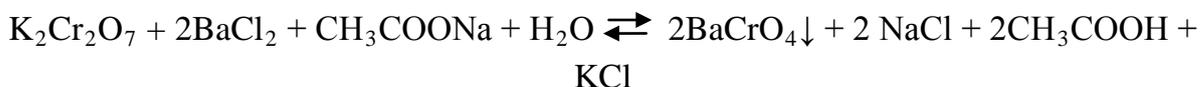
3. Гидролиз соли образованной слабой кислотой и слабым основанием.

В этом случае ионы  $H^+$  и  $OH^-$  связывают в малодиссоциируемое соединение.



В данном случае среда практически нейтральная.

Нередко гидролиз применяется для связывания ионов  $\text{H}^+$ , которые могут растворять образовавшийся осадок.:



Образовавшийся слабая кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  вместе  $\text{HCl}$  не растворяет осадок.

Число показывающее какая часть от общего количества соли гидролизана называют степенью гидролиза ( $h$ ):

$$h = \frac{C_{\text{гидролиз}}}{C_{\text{общее}}}$$

Гидролиз можно количественно выразить и через константу гидролиз. Рассмотрим для этого реакцию гидролиза:



Применяя закон действия масс получим константу равновесия этой реакции:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

В разбавленных растворах вода находится в большом избытке, т.к., диссоциация ее ничтожно мала, то концентрацию недиссоциированных молекул воды можно считать постоянной.

Умножив обе части уравнения на  $[\text{H}_2\text{O}]$  получим:

$$K_{\text{равн.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]}$$

Величина  $K_{\text{равн.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$  есть величина постоянная, называют константой гидролиза и обозначают  $K_{\text{гидр.}}$ . Отсюда:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]}$$

Связь константы гидролиза со степенью гидролиза выражают уравнением:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр.}}}{C_{\text{соли}}}}$$

Из уравнения видно, что чем меньше концентрация соли, т.е., чем больше разбавлена соль, тем больше степень гидролиза.

На степень гидролиза положительно влияет и температура.

### Амфотерность

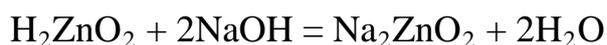
Гидроокиси типичных металлов (I и II группы элементов периодической системы) являются основаниями. Гидроокиси неметаллов проявляют уже кислотные свойства. В тоже время гидроокиси некоторых металлов III-V группы обладают и основным свойствами и кислотными.

Такие гидроокиси называют амфотерными, а явление амфотерностью.

Примером амфотерной гидроокиси может служить, гидроокись цинка. Вступая в реакцию с кислотами он ведет себя как типичное основание, образуя соль и воду.

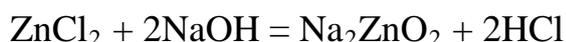


Но если к осадку гидроокиси цинка прилить избыток раствора щелочи творятся образуя цинкиты и проявляет типичные кислотные свойства.



Подобными свойствами обладают гидроокиси алюминия, хрома, свинца, олово и т.п.

Свойства амфотерности используется в анализе. Например, при отделении катионов подгруппы цинка от других катионов III группы (подгруппы железа) действуют на смесь избытком щелочи в присутствии перекиси водорода и нагревают. При этом катионы подгруппы железа выпадают в осадок, образуя соответствующие гидроокиси ( $\text{Fe(OH)}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{Co(OH)}_2$  и т.п.), а катионы цинка, алюминия и хрома переходят в раствор образуя цинкиты, алюминаты и хроматы:



Под действием перекиси водорода хромиты окисляются до хроматов:



### Ключевые слова и выражения

- 1.Ионное произведение воды.
- 2.Расчет pH кислот.
- 3.Связь pH с pOH.
- 4.Расчет pH оснований

5. Гидролиз солей.
6. Степень гидролиза
7. Константа гидролиза
8. Амфотерность
9. Подгруппа цинка
10. Подгруппа железа
11. Гидроксильный показатель
12. Шкала pH
13. Буферные растворы

#### **Вопросы для самоподготовки.**

1. Диссоциация воды, степень ее диссоциации.
2. Ионное произведение воды.
3. Расчет pH кислот.
4. Связь pH с pOH.
5. Расчет pH оснований.
6. Буферные растворы и их действия.
7. Расчет pH кислых буферных растворов
8. Расчет pH щелочных буферных растворов.
9. Способы выражения буферной емкости.
10. Значение буферных растворов и примеры их применения в анализе.

## **Лекция IV**

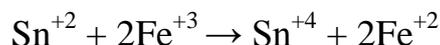
### **Окислительно-восстановительные реакции и их значение в анализе. Степени окисления и восстановления. Гальванический элемент. Общая характеристика анионов и способы проведения анализа. Схема анализа сухой соли**

#### **ПЛАН:**

1. Окислительно-восстановительные реакции.
2. Гальванический элемент.
3. Степени окисления и восстановления.
4. Значение окислительно-восстановительных реакций в анализе
5. Общая характеристика анионов
6. Анализ смеси анионов трёх групп
7. Анализ сухой соли
8. Способы разделения элементов.

Прежнее представление об окислении сводилось к потере атомов водорода в течении реакции или присоединения атомов кислорода. Обратные процессы назывались восстановлением, т.е., присоединением водорода или потерей кислорода. В тоже время наблюдаются ряд реакций без участия водорода или кислорода.

Более четкое представление были сформулированы И.В.Писиржевским (1913 г.) после открытия электронной теории строения материи. Согласно этой теории окислительно-восстановительные реакции называются реакциями, сопровождающие с переходом электронов от одних атомов или ионов к другим.



$\text{Sn}^{+2} - 2e \rightarrow \text{Sn}^{+4}$  - окисление, сопровождается отдачей электронов.

$2\text{Fe}^{+3} + 2e \rightarrow 2\text{Fe}^{+2}$  - восстановление, сопровождается принятием электронов.

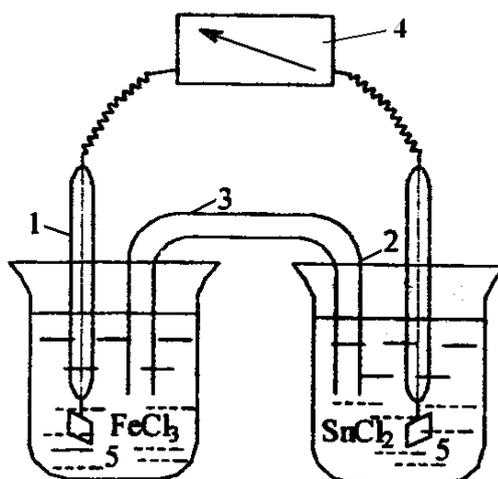
Ионы олова окисляясь, играют роль восстановителей, ионы железа восстанавливаясь являются окислителями. При этом число отданных и принятых электронов должны быть равными.

Разные атомы или ионы имеют разную способность к окислению или восстановлению. Чем легче, какой либо атом или ион теряет электроны, тем более сильным восстановителем он является, чем легче присоединяется, тем сильным окислителем.

В тоже время один и тот же ион или атом может быть и окислителем и восстановителем.

Чтобы подтвердить, что окислительно-восстановительные реакции протекают с переходом электронов от одних ионов к другим рассмотрим реакцию между олова и железа.

Поместим в разные стаканы (1 и 2) 0,1 М  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{SnCl}_2$  подкисленные соляной кислотой для подавления гидролиза и повышения электропроводности (см.рисунок).

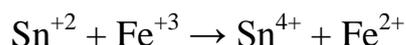


Стакан соединяют электролитическим ключом (3), представляющее собой стеклянную трубку, заполненную раствором хлорида калия, через которую ионы могут диффундировать из одного стакана в другой. В каждый стакан погружают платиновые электроды (5), соединенной проволокой и подключают их к чувствительному вольтметру (4).

Вся эта система представляет собой гальванический элемент. Стрелка

вольтметра указывает возникновение тока во внешней цепи и укажет его направление. В нашем случае электроны протекают из сосуда (2) с раствором хлорида олова к сосуду (1) с раствором хлорида железа. Если по истечению некоторого времени проанализировать соответствующими реагентами, то окажется, что в сосуде с раствором  $\text{SnCl}_2$  окажутся ионы  $\text{Sn}^{4+}$ , а в сосуде с раствором  $\text{FeCl}_3$  ионы  $\text{Fe}^{2+}$ .

Это подтверждает, что в сосуде (2) происходит окисление ионов  $\text{Sn}^{2+}$ , а в сосуде (1) восстановление ионов  $\text{Fe}^{+3}$ , т.е. наблюдается переход электронов от  $\text{Sn}^{2+}$  к  $\text{Fe}^{+3}$ , и суммарное уравнение реакции будет, как указывается выше:



Ионы  $\text{Cl}^-$  не окисляются и не восстанавливаются, а лишь перетекают из сосуда (1) к сосуду (2) через электролитическую трубку (3) и осуществляют перенос тока во внутренней цепи.

Подобные гальванические элементы можно составить и для других ионов и величина электродвижущей силы, которую покажет вольтметр является мерой стремления участвующих в реакции веществ к перераспределению электронов, которую количественно выражают через потенциал (E).

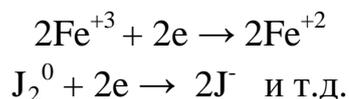
Кислород, будучи элементом, атомы которого склонны к присоединению электронов при взаимодействии с другими атомами или молекулами стремятся присоединять электроны. Отсюда и мнение, что все реакции с кислородом есть реакции окисления.

На основании выше изложенного можно сказать, что под окислением понимают все те химические реакции, которые сопровождаются потерей соответствующими атомами, молекулами или ионами электронов. Восстановление - процесс обратный окислению, характеризуется присоединением электронов.

Потеря электронов влечет за собой возрастание положительных зарядов. В нашем примере олово двухвалентное теряя два электрона окисляется до четырехвалентного:



Обратный процесс приобретение электронов приводит к уменьшению положительного заряда:



Электроны в растворах не остаются свободными а лишь переходят от одних атомов молекул или ионов к другим. Окисление одних веществ всегда сопровождается восстановлением других. И поэтому число отданных электронов восстановителем должно равняться числу электронов принятых окислителем. Это обстоятельство используется при подборе коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

Число потерянных или присоединенных электронов показывает степень окисления соответствующих элементов при реакции. Степень окисления этих

элементов можно установить на основании следующих положений.

1. Водород и металлы при окислительно-восстановительных реакциях почти всегда отдают электроны. Степень окисления водорода равна единице, т.н.  $H^+$ .

2. Кислород обычно приобретает два электрона, т.е. степень восстановления его равна двум, т.е.  $O^{2-}$ .

3. Остальные элементы могут иметь как положительные, так и отрицательные заряды, в зависимости какие ионы данный элемент образует.

4. Сумма зарядов составляющих молекулу равна нулю, т.е. молекула бывает электронейтральной.

5. Рассмотрим степень окисления серы в молекуле  $H_2SO_4$ . Степень окисления двух атомов водорода равна двум, т.е. потеряны два электрона. Степень восстановления одного атома кислорода равна двум, т.е. четыре атома кислорода приобрели 8 электронов. Разница составляет  $8-2=6$  электронов, значит атомом серы отданы 6 электронов и ее степень окисления – 6.

6. Разность между количествами потерянных и приобретенных электронов различными видами атомов в сложном ионе определяют его валентность и число зарядов.

Например, в сложном ионе  $CrO_4^{2-}$  одним атомом хрома потеряна 6 электронов, а каждым атомом кислорода приобретено 2 электрона, следовательно, четырьмя атомами кислорода - 8 электронов. Разность составляет 2 электрона, поэтому хромат ион минус двухвалентен.

Окислительно-восстановительные реакции довольно широко используются в анализе. В химическом анализе они используются и для открытия катионов и для открытия анионов ( $Mn^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $J$ ,  $Br^-$  и т.д.). Кроме того, мешающее влияние некоторых ионов устраняют переводя ее в окисленную или восстановленную форму.

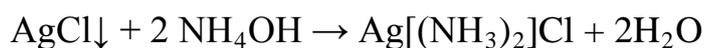
В количественных методах анализа существуют специальные методы, основанные на окислительно-восстановительных реакциях - Перманганометрия, иодометрия, хроматометрия и др. Эти типы реакций так же широко используются в физико-химических методах анализа.

Гр.		Анионы	Групповой реагент
I	Соли бария, малорастворимые в воде	$SO_4^{-2}$ , $HPO_4^{-2}$ , $CO_3^{-2}$ , $SO_3^{-2}$ , $CrO_4^{-2}$ .	$BaCl_2$ , В нейтральном или слабощелочном растворе
II	Соли серебра мало растворимые в воде и разб. $HNO_3$	$Cl^-$ , $Br^-$ , $J$ , $S^{-2}$ , $CNS^-$	$AgNO_3$ , в присутствии раз. $HNO_3$
III	Соли бария и серебра,	$NO_3^-$ , $NO_2^-$ , $CH_3COO^-$ , $ClO_3^-$	Группового реагента нет

	растворимые в воде		
--	--------------------	--	--

Как видно из таблицы в I группу входят анионы, образующие осадки с ионами бария в нейтральной или слабощелочной среде. В слабокислой среде растворяются осадки карбонатов бария, в сильнокислой - фосфаты бария. Осадок сульфата бария не растворяется ни в каких кислотах.

Во II группу входят анионы, образующие осадки с ионами серебра в нейтральной и слабокислой среде. Отличительная черта осадка хлорида серебра - растворение в гидроксиде аммония, что используется при анализе анионов II группы:



В III группу входят анионы, не образующие осадки с катионами бария и серебра. Они образуют хорошо растворимые соли и общего группового осадителя у них нет

При анализе смеси анионов трех групп в начале осаждают анионы I группы действием хлорида бария. Осадок отделяют и проводят анализ смеси I группы анионов, из раствора продолжают определение II и III группы анионов.

Если анионы I группы отсутствуют к раствору добавляют  $\text{AgNO}_3$ , и осаждают II группу анионов, отделяют осадок и проводят анализ смеси II группы анионов, из раствора определяют наличие анионов III группы.

#### **Анализ сухой соли.**

Анализ сухой соли начинают с процесса раствора. Прежде всего подбирают соответствующий растворитель. Для этого небольшую часть соли (спичечная головка) помещают в пробирку, приливают 20 капель воды и встряхивают. Если и в этом случае соль не растворилась, то к такой же части соли приливают уксусную, по необходимости соляную, азотную кислоты.

Таким образом, подобрав соответствующий растворитель, осуществляют полное растворение соли. В нашем случае подбирают соль, хорошо растворимый в воде. После полного растворения соли приступают к анализу катионов и анионов.

#### **Анализ катионов**

После растворения сухой соли приступают к анализу катионов. От общего раствора отбирают несколько капель раствора в пробирку, добавляют 2-3 капли аммонийной буферной смеси и 3-4 капли раствора сульфида аммония. Если образуется осадок, значит катион соли принадлежит к III группе.

В этом случае анализ катионов проводят по методу анализа смеси

катионов III групп. В начале определяют наличие катионов аммония действием реактива Несслера. Затем определяют наличие катионов II группы действием карбоната аммония в присутствии аммонийной буферной смеси. Если образуется осадок белого цвета анализ продолжают по ходу анализа смеси катионов II группы. Если не образую осадок, то анализ продолжают согласно хода анализа смеси I группы катионов.

### **Анализ анионов**

После завершения анализа катионов приступают к анализу анионов согласно систематическому ходу анализа смеси анионов I, II и III групп, описанных выше. Изучив из каких катионов и анионов состоит раствор делают вывод о составе сухой соли.

### **Способы разделения элементов**

Систематически ход анализа, как было рассмотрено выше включает в себя предварительное разделение ионов по близким им свойствам на аналитические группы и последующий анализ. Даже в одной группе мешающее влияние одних ионов, при открытии других приходится их отделять. Мы рассмотрели в основном два метода разделения ионов-осаждение и связывания их в комплекс.

Кроме этих способов существуют - методы отгонки (дистилляции), экстракции и хроматографии. В методе отгонки анализируемое вещество или один из его компонентов должен быть летучим. Например, ионы аммония можно связать формалином в уротропин и определять далее катион калия, которому мешал аммоний. Наряду с этим катион аммония можно удалять, отгоняя при высокой температуре аммиак. В количественном анализе один из основных методов – элементоорганический анализ, определение кристаллизационной воды основаны на методе отгонки. И являются наиболее точными.

В методе экстракции разделение проводят между двумя несмешивающимися растворителями. Например, вода-бензол, вода-хлороформ и т.д. В качественном анализе метод применяют для определения малых количеств Br, J и т.д. В водном растворе их почти не видно, но после приливания бензола или хлороформа и встряхивания, в слое органического растворителя бром окрасится в желтый, йод в малиново-красный цвет. В количественном анализе метод получил более широкое применение.

Хроматография была открыта М.С.Цветом (1903 г.) и основана на разделении веществ на твердофазном слое (адсорбенте, Трейгере, ионите) за счет явлений да. 1 опции, осаждения, распределении в различных растворителях и ионом обмене. В качественном анализе метод можно рассмотреть на примере качественного определения ионов меди и кобальта.

Если в стеклянную трубку, суженную к низу (колонка) забить ватным тампоном, а в верхнюю часть засыпать  $Al_2O_3$ , в качестве адсорбента, и прилить несколько (3-4) капель раствора смеси  $Cu^{2+}$  и  $Co^{2+}$ , ионы меди, обладая большей сорбционной способностью адсорбируются первыми и образуют зону, окрашенную в голубой цвет, затем адсорбируется  $Co^{2+}$  и образует красную зону. Хроматография тоже чаще используется в количественном анализе.

### **Ключевые слова и выражения.**

- 1.Окислитель.
- 2.Восстановитель.
- 3.Степень окисления.
- 4.Степень восстановления.
- 5.Гальванический элемент.
- 6.Электрод.
7. Электролитический ключ.
- 8.Вольтметр.
- 9.Характеристика анионов.
- 10.Сухая соль.
- 11.Метод отгонки.
- 12.Экстракция.
- 13.Хроматография.
- 14.Связывание в комплекс.

### **Вопросы для самоподготовки.**

1. Преподобное представление об окислительно-восстановительных реакциях
2. Современное представление об окислительно-восстановительных реакциях
3. Гальванический элемент.
4. Определения окислителя и восстановителя гальваническим элементом
5. Степень окисления или восстановления.
6. Определение степени окисления ионов.
7. Определение заряда сложных ионов
8. Значение окислительно-восстановительных реакций в анализе.
- 9.Общая характеристика анионов трёх групп
- 10.Анализ смеси анионов.
- 11.Анализ сухой соли:
  - а) растворение сухой соли;
  - б) анализ катионов;
  - в) анализ анионов.
12. Метод отгонки при разделении элементов
13. Метод экстракции.
14. Метод хроматографии.

## ЛЕКЦИЯ № V

### **Классификация методов количественного анализа. Теория ошибок. Способы выражения ошибок.**

ПЛАН:

1. Количественный анализ.
2. Классификация методов количественного анализа.
3. Теория ошибок.
4. Классификация ошибок и способы устранения.
5. Способы выражения ошибок.

Как указывалось ранее – задачей количественного анализа является определение количественного содержания элементов, ионов или химических соединений в исследуемом веществе. Количественному анализу всегда должен предшествовать качественный анализ.

Количественный анализ имеет большое значение для научных исследований и определения допустим, химической формулы неизвестного вещества необходимо определить процентное содержание каждого из входящих в его состав элементов.

Количественный анализ широко используется в геологии, биологии, в медицине сельском хозяйстве и т.д. Не менее важное значение количественного анализа в производстве. Ни одно сырье, ни один выпускаемый продукт не обходится без применения количественного анализа. Во всех заводах имеются аналитические лаборатории которые осуществляют постоянный контроль технологического процесса качества выпускаемой продукции и производства в целом. Количественный анализ классифицируется на:

- гравиметрические (весовые) методы;
- титриметрические (объемные) методы;

- физические методы;
- физико-химические методы анализа.

В зависимости от необходимости в настоящее время используются все рассмотренные методы.

Гравиметрический анализ из всех перечисленных является наиболее трудоемким и длительным, но из-за высокой точности не потерял своего значения и в настоящее время.

Если нет необходимости особой точности применяют титриметрические методы анализа, которые не требуют сложного оборудования.

Наиболее перспективными во всех отношениях являются физико-химические (инструментальные) методы анализа. При помощи приборов достаточно точно, быстро и что наиболее важно - можно определять очень малые количества элементов сложных по составу объектах.

### **Теория ошибок**

Существенную роль в количественном анализе имеют ошибки определен какой бы тщательностью проводились те или иные определения полученный результат, как правило, всегда отличается от действительного содержания, т.е. содержит некую ошибку, причем вероятность роста ошибок зависит от сложности объект – чем меньше содержание определяемого элемента.

Но своему характеру ошибки подразделяются на:

- систематические ошибки;
- случайные ошибки;
- грубые ошибки или промахи.

Систематические ошибки – погрешности, происходящие от выбора методик, от приборов и реактивов и т.д., и влияют на результаты либо в сторону уменьшения, либо увеличения его. Систематические ошибки можно предусмотреть и устранить их, если внести соответствующие поправки – поправочные коэффициенты

Случайные ошибки – неопределенные по величине и знаку ошибки, в появлении которых не наблюдаются какие либо закономерности. Они могут быть вызваны изменением температуры, влажности воздуха, случайными потерями при взвешивании и т.д.

Случайные ошибки нельзя устранить введением, каких либо поправок, однако они могут быть значительно уменьшены при увеличении числа параллельных определений и взятие среднего результата из наиболее близких.

Грубые ошибки или промахи, вызываются неправильным расчетом разновесок, отсчета по шкале бюретки, значительных потерь при весовом анализе и т.д. Промахи отбрасываются при выводе среднего результата из серии параллельных определений.

Ошибки результатов анализа качественно выражают как абсолютные

ошибки и относительные ошибки и обычно их выражают в процентах.

Абсолютная ошибка - это разница между полученными и истинными результатами, умноженными на 100:

$$D_A = (a_{\text{пол.}} - a_{\text{ист.}}) \cdot 100\%$$

где,  $D_A$  – абсолютная ошибка.

$a_{\text{пол.}}$  – полученный экспериментальный результат

$a_{\text{ист.}}$  – истинный результат.

Относительная ошибка—отношение абсолютной ошибки к истинному результату и тоже выражается в процентах:

$$D_o = \frac{a_{\text{пол.}} - a_{\text{ист.}}}{a_{\text{ист.}}} \cdot 100\%$$

Относительная ошибка более объективно выражает результаты анализа.

Если истинное значение определяемой величины неизвестно, то вместо него берут среднее арифметическое из проделанных определений и сравнивают с ним каждый из результатов. Полученные результаты называются отклонениями из среднего результата. По ним можно судить о точности результата, чем меньше величина отклонения, тем точнее полученные результаты. Для более точного выражение результатов в определении применяют обработку результатов анализа методом математической статистики.

### **Ключевые слова и выражения**

1. Классификация ошибок.
2. Систематические ошибки.
3. Поправочные коэффициенты.
4. Случайные ошибки.
5. Погрешности.
6. Промахи.
7. Абсолютные ошибки.
8. Относительные ошибки.
9. Отклонения от среднего результата.
10. Метод математической статистики.

### **Вопросы для самоподготовки**

1. Основы количественного анализа и его применение.
2. Классификация методов анализа.
3. Сравнительная характеристика методов анализа.
4. Теория ошибок.
5. Классификация и способы устранения ошибок.
6. Способы выражения ошибок.
7. Отклонения от среднему результата.

## **ЛЕКЦИЯ № VI**

### **Основные методы гравиметрического анализа. Основы гравиметрического анализа. Основы титриметрического анализа. Расчеты в титриметрии.**

#### **ПЛАН:**

1. Основы гравиметрического анализа. Метод отгонки.
1. Метод осаждения в гравиметрии.
2. Осаждаемая форма.
3. Весовая форма.
4. Условия образования осадков.
5. Соосаждение.
6. Основы титриметрического анализа.
7. Классификация по методам титрования.
8. Формы выражения концентраций.
9. Расчеты в титриметрии.

#### **Гравиметрический анализ**

Этот метод основан на точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенных либо в элементарном виде, либо в виде соединений определённого состава.

Гравиметрический анализ подразделяется на 2 метода.

Метод отгонки – основан на измерении потери массы определяемого вещества после прокаливании летучих веществ. Этим методом определяют

содержание кристаллизационной воды,  $\text{CO}_2$  в карбонатах и т.д. Метод не универсален, так как позволяет определять только легколетучие вещества. Даже в этом ограничении метод не утратил своего значения, т.к. является до сих пор самым точным в анализе органических соединений. Основанный на методе отгонки элементоорганический анализ служит контрольным анализом и по их данным калибруют приборы - хроматографы и др. и вычисляют поправочные коэффициенты.

Метод осаждения основан на взятии навески (точной массы) анализируемого вещества, перевода ее в раствор, осаждение действием осадителя, фильтрование осадка, прокаливание (высушивание) осадка и взвешивание. По массе осадка и его формуле рассчитывают содержание определяемого элемента или вещества.

Осадок, образованный действием осадителя называют осаждаемой формой. Для полного и количественного осаждения осаждаемая форма должна отвечать следующим требованиям:

1. ПР осадка не превышает  $10^9$ , для полного осаждения, пробы;
2. Желательно, чтобы осадки были крупнокристаллическими, они не адсорбируют примеси и легче фильтруются.
3. Осаждаемая форма должна легко и полностью переходить в весовую форму, т.е. быстро и при сравнительно невысоких температурах.

После прокаливания или высушивания осадка получается весовая форма. Она должна отвечать следующим требованиям:

1. Весовая форма должна точно отвечать ее химической формуле, т.е. все расчеты будут основаны на формуле весовой формы.
2. Достаточная химическая устойчивость, не должна быть гигроскопической поглощать газы, разлагаться и т.д.
3. Содержание определяемого элемента и в осаждаемой и в весовой формах было как можно меньшим, тогда соответственно потери определяемого элемента будут малыми.

Для выполнения этих требований необходимо правильно подобрать осадитель. При выборе осадителя дополнительно учитывают чтобы:

- осадитель был веществом легколетучим – его избыток улетучивается во время прокаливания и не дает дополнительной массы;
- осадитель был специфичным, т.е. осаждал только определяемый ион.

Было показано, что осадок по возможности должен кристаллическим. Для этого необходимы соответствующие условия.

### **Условия осаждения кристаллических осадков**

Здесь необходимо создать условия чтобы осадок выпал крупнокристаллическим. Для этого необходимо уменьшить число первичных кристаллов, т.е. избегать пересыщения путем повышения растворимости и понижения концентрации осаждаемого вещества.

1. Вести осаждение из разбавленных растворов.
2. Приливать осадитель медленно по каплям.

3. Непрерывно перемешивать во избежание местных пересыщений
4. Вести осаждение из горячих растворов.
5. Осаждать в присутствии веществ, повышающих растворимость (разбавленных кислот).
6. Осадок фильтровать только по истечению 3 часов, для медленного охлаждения и вызревания осадка.

В некоторых случаях по своей природе получают аморфные осадки. Они возникают при коагуляции коллоидных растворов. Поэтому необходимо создать условия для их коагуляции. Кроме того, аморфным осадкам свойственна адсорбция посторонних примесей, что влияет на результаты анализа, значит необходимо создать условия, чтобы предотвратить это явление.

### **Условия осаждения аморфных осадков.**

1. Вести осаждение из горячих растворов, чтобы избежать адсорбцию.
2. Осаждают в присутствии электролита коагулянта, который нейтрализует заряд коллоидных частиц и приводит к слипанию частиц - к коагуляции.
3. Вести осаждение из концентрированных растворов, чтобы ускорить процесс осаждения и избежать адсорбцию.
4. Во избежание адсорбции фильтровать сразу в горячем виде.

При образовании осадков неизбежно явление соосаждения, т.е. загрязнение осадка примесями. Соосаждение бывает двух типов:

- **адсорбция**, в случае аморфных осадков;
- **окклюзия**, в случае кристаллических осадков.

Эти явления приводят к увеличению массы осадков и увеличивают ошибку определений, поэтому необходимо бороться с ними.

Адсорбция - это поверхностное поглощение мелкодисперсными частицами осадка. Этот процесс термодинамический, т.е. с повышением температуры повышается скорость движения частиц, их уже трудно адсорбировать. Чтобы не понизилась температура при фильтровании используют специальные нагреватели, куда вставляют воронку с фильтром и осадка, т.е. необходимо в точности соблюдать все численные условия образования аморфных осадков.

Если адсорбция все же произошла (изменение окраски осадка) то необходимо осадок на фильтре промывать горячим разбавленным раствором осадителя.

Окклюзия это поглощение примесей внутрь кристаллов осадка. При неравномерном росте кристаллов образуются трещины, пустоты в кристаллах, которые заполняются примесями, кроме того мельчающие кристаллы слипаются, захватывая маточных раствор. Механический захват происходит при быстром росте кристаллов, при этом ионы «не успевают» образовывать правильную кристаллическую решетки и т.д.

Если при наблюдении всех условий осаждения кристаллических

осадков всё же произошла окклюзия, то методом промывки, как в случае адсорбции удалить примеси нельзя. Остается растворить осадок и вновь осаждать.

В качестве осадителей, наряду с неорганическими применяют и органические осадители, которые обладают рядом преимуществ:

- 1) они образуют малорастворимые осадки, которые при промывании не растворяются;
- 2) соосаждение происходит в меньшей степени;
- 3) содержание определяемого элемента в осадке более низок, потому что молекулярная масса органического осадителя велика;
- 4) образующиеся продукты окрашены, что позволяет определять калориметрически, т.е. по интенсивности окраски, при малых количествах определяемого вещества.

Недостаток органических осадителей, как и реагентов в качественном анализе и дефицитность и дороговизна.

Гравиметрический анализ как указывалось выше длителен и трудоемок. Но из-за высокой точности и универсальности не утратил своего значения. В основном его применяют при необходимости высокоточных результатов. Но основное его значение – контрольный анализ, по которому калибруют аналитические приборы, т.е. по его результатам выводят поправочные коэффициенты.

### **Титриметрический анализ**

Гравиметрический анализ, как было сказано ранее, являясь высокоточным методом, в тоже время наиболее длителен и трудоемок, что часто не соответствует нуждам практики, особенно при контроле над технологическим процессом. Поздно выполненный анализ, хотя точен, часто становится бесполезным в заводской практике. Своевременно полученный результат анализа дает возможность лучшим образом направлять технологический процесс и получать качественную продукцию.

В титриметрическом (объемном) анализе скорость определения значительно выше, которая достигается за счет исключения процессов осаждения, вызревания осадка- фильтрования, прокаливания до постоянного веса, взвешивания. Вместо этих процессов, в титриметрическом анализе достаточно измерить при помощи бюретки объем реагента, ушедшего на реакцию.

В этом методе раствор с точно известной концентрацией (титрованный раствор) помещают в бюретку и по каплям приливают к исследуемому раствору с известным объемом, помещенный в коническую колбу. И тщательно перемешивают. По внешне изменению признакам (изменение или появление окраски, исчезновение окраски и т.д.) определяют эквивалентный объем затраченный на реакцию. Этот процесс называют титрованием. Перемножив объем израсходовавшего раствора на его титр (содержание граммов вещества в 1 мл. раствора) определяют количество граммов

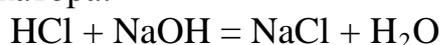
вещества, израсходованного на реакцию и по уравнению реакции можно вычислить количество определяемого вещества

Меньшая точность титриметрического анализа в измеренной объема раствора, израсходиванного на реакцию по сравнению с измерением массы на аналитических весах, где точность куда выше. Однако при нормальном ведении анализа результаты титриметрических и гравиметрических методов отличаются незначительно.

### Требования к реакциям в титриметрическом анализе

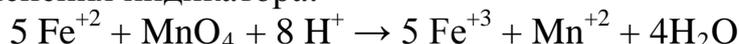
Возможность фиксации эквивалентного объема (объема раствора пошедшего на титрование). Иногда ее называют эквивалентной точкой.

а) при помощи индикатора:



в этой реакции безцветный индикатор фенолфталеин в эквивалентной точке окрашивается в бледно-розовый цвет;

б) без применения индикатора:



до эквивалентной точки окрашенный раствор марганцовки попадая в раствор восстанавливается до бесцветного  $\text{Mn}^{+2}$ , а в эквивалентной точке марганцовки дает бледноморозовую окраску

1. Достаточно высокая скорость реакций.
2. При титровании не должны протекать побочные реакции.

### Классификация методов титрования

1) По характеру химической реакции:

а) метод кислотно-основного титрования (нейтрализация), в основе метода лежит реакция нейтрализации.



б) метод окислительно-восстановительного титрования (редоксиметрии), в основе лежит окислительно-восстановительные реакции;

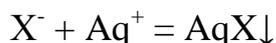
Перманганатометрия – реакция окисления с  $\text{KMnO}_4$ .

Йодометрия – реакция окисления или восстановления молекулами  $\text{I}_2$  или  $\text{I}^-$  ионами.

Бихроматометрия – окисления с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Броматометрия – окисления с  $\text{KBrO}_3$  и т.д.

в) метод осаждения



где  $\text{X}^-$  - галогенид ион ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ )

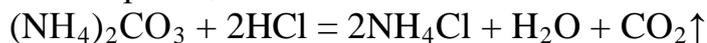
г) метод комплексообразования, чаще комплексонометрия.

По способу титрования.

1) Метод прямого титрования.

Определяемый ион титруют раствором реагента или наоборот.

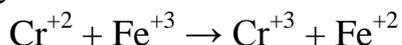
2) Метод обратного титрования (титрования по остатку). Метод применяется когда нет возможности фиксации точки эквивалентности, из-за медленного течения реакции:



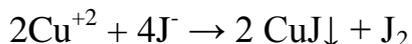
Реакция идет медленно, поэтому добавляют избыток HCl, нагревают и оставшуюся в конце реакции HCl титруют раствором щелочи NaOH или KOH и т.д. Зная сколько мл прилито HCl, сколько осталось после реакции, по разности рассчитывают сколько затрачено на реакцию и определяют содержание  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

3) Метод замещения

И здесь когда невозможно определить точку эквивалентности или нет возможности открытого прямого титрования применяют метод замещения. Например, необходимо определить концентрацию ионов  $\text{Cr}^{+2}$ , который окисляется даже кислородом воздуха до  $\text{Cr}^{+3}$ . В этом случае к раствору  $\text{Cr}^{+2}$  приливают раствор  $\text{Fe}^{+3}$ . В результате реакции образуется  $\text{Fe}^{+2}$ , в эквивалентном количестве



Образовавшиеся  $\text{Fe}^{+2}$  титруют перманганатом и определяют содержание  $\text{Cr}^{+2}$ . Другой пример – при йодометрическом методе определения ионов меди  $\text{Cu}^{+2}$  добавляют KI. В результате реакции образуется эквивалентное количество  $\text{I}_2$ :



Образовавшиеся  $\text{I}_2$  отфильтровывают тиосульфатом натрия.

Используя различные реакции и различные способы титрования можно определить практически любые вещества.

### Формы выражения концентрации

Концентрация растворов – это количество веществ, растворенного в единице объема. В количественных методах анализа, часто титриметрических, концентрация выражают в следующих формах:

1. Молярная концентрация – это количество грамм-молей вещества, растворенных в 1 литре раствора и обозначают буквой M.

2. Нормальная концентрация - это количество грамм-эквивалентов вещества, растворенных в 1 литре раствора и обозначают буквой N

3. Процентная концентрация - это количество граммов вещества, растворенных в 100 мл раствора и обозначают %

4. Титр - это количество граммов вещества, растворённых в 1 мл растворов и обозначают буквой T.

5. В редких случаях используют моляльную концентрацию – это количество грамм-молей вещества растворенных в 1 литре растворителя.

Так же, иногда концентрацию выражают в мг/мл, мкг/мл и т.д.

Содержание твёрдых веществ в твёрдых породах выражают в процентных долях от общей массы, т.е. в %, а очень малые содержание в гр/тоннах.

## Расчеты в титриметрии

Определение эквивалентного объема, умножив на титр и определение массы вещества, затраченного на реакцию и последующий расчет определяемого вещества в титриметрии применяется крайне редко.

В основном расчет проводят по уравнению:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

где,  $N_1$  и  $V_1$  – нормальная концентрация и объем одного из реагирующих веществ;

$N_2$  и  $V_2$  - концентрация и объем другого вещества.

Из этой формулы можно рассчитать нормальную концентрацию любого вещества. Эта формула является основой для вывода всех расчетных формул применяемых в титриметрическом анализе.

### Ключевые слова и выражения.

1. Гравиметрия
2. Метод отгонки
3. Метод осаждения
4. Осаждаемая форма
5. Весовая форма
6. Кристаллический осадок
7. Коагуляция.
8. Аморфный осадок.
9. Соосаждение.
- 10.Адсорбция.
- 11.Мелкодисперсные частицы
- 12.Окклюзия.
- 13.Прямое титрование. Эквивалентная точка.
- 14.Обратное титрование
- 15.Титрование по методу замещения
- 16.Молярность. Нормальность
17. Процентная концентрация. Титр.

### Вопросы для самоподготовки.

1. Основы титриметрического анализа.
- 2.Классификация методов титрования по применяемым реакциям, примеры.
- 3.Классификация по способам титрования, примеры
- 4.Требования к реакциям в титриметрии.
- 5.Формы выражения концентраций
- 6.Расчеты в титриметрическом анализе.
- 7.Основы и методы гравиметрического анализа.
- 8.Условия образования кристаллических осадков.
- 9.Условия осаждения аморфных осадков.

10. Требования к осаждаемой форме.
11. Требования к весовой форме.
12. Выбор осадителя.
13. Соосаждение. Адсорбция и способы устранения ее.
14. Окклюзия и меры борьбы с ней.

## ЛЕКЦИЯ VII

**Основы метода нейтрализации. Ионная теория индикаторов.  
Хромофорная теория индикаторов. Интервал  
перехода окраски индикатора.**

ПЛАН:

1. Основы метода нейтрализации.
2. Ионная теория индикаторов.
3. Хромофорная теория индикаторов.
4. Интервал перехода окраски индикатора.
5. Применение метода в анализе.

Метод нейтрализации или кислотно-основного титрования как было указано выше основан на реакции ионов водорода и гидроксил-ионов:



В этом методе, пользуясь титрованным раствором какой либо кислоты можно определять концентрации щелочей (ацидиметрия) и наоборот пользуясь титрованным раствором щелочи определять количество кислот (алкалиметрия). Титрованным раствором называют раствор с точно известной концентрацией.

Наряду с этим можно определять и количества солей, которые дают щелочную или кислую реакцию в следствии гидролиза.

Рабочим раствором называют раствор с точно известной концентрацией, при помощи которого определяют концентрацию неизвестного вещества. В качестве рабочих растворов в методе нейтрализации служат, обычно, растворы соляной или серной кислот, или же растворы щелочей (KOH или

NaOH). Эти растворы нельзя приготовить взятием точной навески, так как они сильно гигроскопичны. Приготовленные по навеске растворы в последствии оттитровывают другими стандартными (установочными) растворами.

Установочные растворы - это растворы с точно известной концентрацией, при помощи которого определяют концентрации рабочих растворов.

При установке титров кислот используют стандартные растворы буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) или безводной соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) которых можно приготовить по навеске. Для установке титров щелочей используют щавелевую кислоту ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Для определения точки эквивалентности в кислотно-основном титровании применяют специальные кислотно-основные индикаторы.

### **Теории индикаторов**

Реакции нейтрализации не сопровождаются каким-либо изменением окраски. иолом} при титровании УГИМ методом необходимо определять точку эквивалентности  $c$  применением индикаторов. Эти индикаторы должны менять свою окраску в зависимости от изменения pH и совершенно не зависеть от природы реагирующей веществ.

Индикаторы метода нейтрализации должны отвечать следующим требованиям:

- 1) Окраска индикатора должна меняться резко при небольшом интервале значения pH
- 2) Окраска индикатора должна быть возможно более интенсивной.
- 3) Количества щелочи и кислоты, необходимое для изменения окраски индикатора, должны быть настолько малы, чтобы не искажались результаты титрования.
- 4) Изменения окраски индикатора должно быть вполне обратимым процессом.

Все эти требования сильно сужают количество применяемых pH-индикаторов и составляют не более двадцати. Поэтому, прежде чем применять правильно индикаторы, необходимо хорошо знать теорию индикаторов.

Для индикаторов метода нейтрализации существуют, две теории – ионная и хромофорная.

### **Ионная теория индикаторов**

Согласно этой теории pH- индикаторы - слабые органические кислоты или основания, у которых неионизированные молекулы и ионизированные и молекулы и ионизированные ионы имеют различную окраску. Например, лакмус, являясь слабой кислотой в молекулярной форме красного цвета,

ионизированная форма синего цвета:



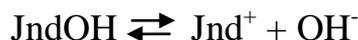
В кислой среде, будучи слабой кислотой лакмус не может диссоциировать, поэтому находясь в молекулярной форме окрашен в красный цвет. В щелочной среде равновесие смещается вправо, за счет нейтрализации водородных ионов, происходит диссоциация и лакмус синееет. В водной (нейтральной) среде лакмус частично находится и в молекулярной и в диссоциированной форме и окраска лакмуса промежуточная т.е фиолетовая.

И молекулярная и диссоциированная форма лакмуса окрашены. Такие индикаторы называются двухцветными. У некоторых индикаторов окрашена одна из форм, другая бесцветная. Такие индикаторы называют одноцветными.

Пример одноцветного индикатора - фенолфталеин, который в кислой и нейтральной среде бесцветный, а в щелочной среде диссоциируя образует красную окраску:



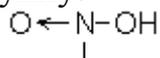
Аналогично изменение окраски щелочных индикаторов можно описать:



Ионная теория индикаторов достаточно просто и наглядно объясняет изменение окраски. Однако, оказалось, что не все индикаторы меняют свою окраску за счет диссоциации. У некоторых индикаторов изменение окраски происходит из-за внутримолекулярных перегруппировок. Так появилась новая -хромофорная теория индикаторов.

### Хромофорная теория индикаторов.

Согласно хромофорной теории индикаторы – это органические вещества в молекулы, которых входят особые атомные группы, называемые хромофорными. Хромо по латыни цвет, т.е. цветопрдающие группы. К хромофорам относятся нитрогруппы  $\begin{matrix} \text{O}=\text{N} \rightarrow \text{O} \\ || \end{matrix}$ , способные превращаться в группу:



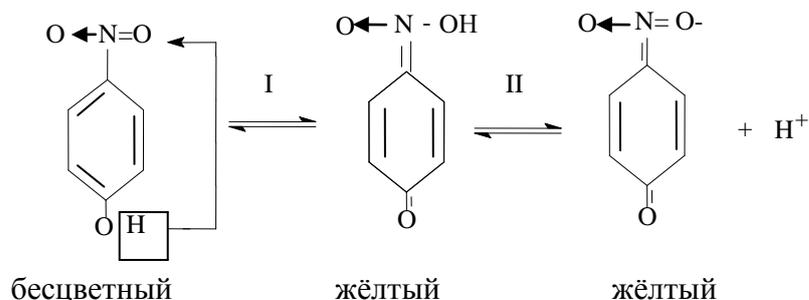
Азогруппы  $-\text{N}=\text{N}-$  переходящие в группу  $=\text{N}=\text{N}=\text{}$ , бензольная группа, переходящая в хиноидную и т.д.



Причиной изменения окраски индикатора является смещение двойных связей при таких превращениях.

Кроме хромофорных групп молекулы индикатора входят ауксохромы, которые не влияют на изменение окраски индикатора, но повышают глубину окраски индикатора – что приводит к повышению чувствительности индикатора. К ауксохромам относятся, в основном группы  $-OH$  и  $-NH_2$ , а также их производные содержащие различные радикалы  $-OCH_3$ ,  $N(CH_3)_2$  и т.д.

Изменение окраски индикатора за счет таутомерных превращений можно наблюдать на примере паранитрофенола



На этом примере видно, что изменение окраски индикатора паранитрофенола происходит за счет превращения бензольной структуры в хиноидную, что приводит к смещению двойных связей (I равновесие). При добавлении щелочи индикатор желтеет, а при добавлении кислоты равновесие смещается влево и индикатор обесцвечивается

Кроме таутомерной перегруппировки здесь наблюдается диссоциация индикатора на анион и ионы водорода (II равновесие). Как видно, обе теории по разному подходят к объяснению причины изменения окраски индикатора, и в тоже время удачно дополняют друг друга.

Изменение окраски индикатора происходит при добавлена кислот или щелочей, т.е. при изменении pH среды. Переход окраски индикатора находится обычно внутри определённого значения pH и называется интервалом перехода индикатора. Приведём несколько примеров интервала перехода окраски.

Лакмус красный /...../ синий  
pH=5                      pH=8

Метилоранж розовый/...../ желтый  
pH=3                      pH=4.5

Фенолфталеин б/цвет./..... /красный  
pH=8.2                      pH=10

Эти показатели зависят от константы диссоциации (ионизации) индикатора. Рассмотрим эту связь. Согласно ионной теории:



Применим закон действия масс к диссоциации индикатора:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[H^+][Jnd^-]}{HJnd}$$

Как видно из формулы константа диссоциации зависит от концентрации ионов водорода  $[H^+]$ , т.е. от pH раствора. В то же время  $K_{\text{ис}}$  зависит от природы индикатора. Отсюда каждый индикатор, имея свою константу диссоциации, имеет свой интервал перехода окраски в зависимости от pH.

#### **Ключевые слова и выражения.**

1. Рабочий раствор
2. Установочный раствор
3. Титрованный (стандартный) раствор
4. Ионная теория индикаторов
5. Хромофоры
6. Ауксохромы
7. Одноцветные индикаторы
8. Двухцветные индикаторы
9. Интервал перехода окраски.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Основы метода нейтрализации.
2. Рабочие и установочные растворы.
3. Индикаторы метода нейтрализации.
4. Ионная теория индикаторов
5. Хромофорная теория индикаторов.
6. Пример действия ионно-хромофорной теории
7. Интервал перехода окраски индикатора
8. Связь интервала перехода индикатора с константой диссоциации.

## **ЛЕКЦИЯ VIII**

**Методы осаждения и способы фиксации точки эквивалентности.  
Индикаторные и безиндикаторные титрование.**

## ПЛАН:

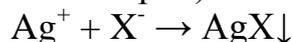
1. Общая характеристика методов осаждения.
2. Расчет кривой титрования
3. Кривые титрования в методе осаждения
4. Способы фиксации точки эквивалентности и с индикатором.
5. Индикаторные и безиндикаторные титрование.

### Общая характеристика методов осаждения

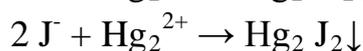
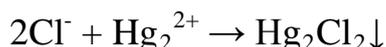
Метод осаждения основан на образовании малорастворимых соединений в результате реакции. Реакций осаждения достаточно много, но не все из них пригодны для титриметрического анализа. Для этого необходимо, чтобы соблюдались ряд условий:

1. Осадок должен быть практически нерастворимым:
2. Выпадение осадка должно происходить быстро, т.е. не должно сказываться явления образования пересыщенных растворов.
3. Результаты анализа не должны искажаться адсорбцией.
4. Возможность фиксации точки эквивалентности.

Эти требования значительно сужают круг реакций, применяемых в титриметрии. Наиболее широко применяются методы с образованием осадков с солями серебра (аргентометрия).



где, X<sup>-</sup> - галогенид ионы (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup> и др.). Галогениды также успешно осаждаются солями ртути, образуя малорастворимые осадки Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub> (меркурометрия):



Вот основной круг реакций используемых в методе осаждения.

### Расчет кривой титрования

Для расчета кривой титрования рассмотрим реакцию осаждения:



Взято 100 мл 0.1 N раствора NaCl, который титруем 0,1 N раствором AgNO<sub>3</sub>. ПР<sub>AgCl</sub> = 1 · 10<sup>-10</sup>.

В начале титрования [Cl<sup>-</sup>] равна общей концентрации NaCl (1-M), т.к. это сильный электролит.

$$\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-] = -\lg 10^{-1} = 1$$

Когда прильем 90 мл AgNO<sub>3</sub> 90% ионов хлора осаждаются и в растворе останутся 10% т.е. содержание хлора уменьшится в 10 раз и составит 10<sup>-2</sup> г-ион/л. Тогда:

$$\text{pCl} = -\lg 10^{-2} = 2$$

Прильем 99 мл  $\text{AgNO}_3$  концентрация ионов хлора уменьшится еще в 10 раз и составит  $10^{-3}$  г-ион/л.

$$pCl = -\lg 10^{-3} = 3$$

Прильем 99.9 мл  $\text{AgNO}_3$   $[\text{Cl}^-]$  будет  $10^{-4}$  г-ион/л.

$$pCl = -\lg 10^{-4} = 4$$

Когда прильем 100 мл  $\text{AgNO}_3$  все ионы хлора практически равны количеству ионов  $\text{Ag}^+$  и выпадут в осадок. Но из произведения растворимости следует, что часть ионов все-таки останутся в растворе:

$$PP_{\text{AgCl}} = 1 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$$

**Прильем** 100.1 мл  $\text{AgNO}_3$ . Концентрация  $[\text{Ag}^+]$  будет соответствовать оставшемуся 0.1 мл хлора, т.е.  $10^{-4}$ .

Тогда:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{10^{-10}}{10^{-4}} = 10^{-6}$$

$$pCl = -\lg 10^{-6} = 6$$

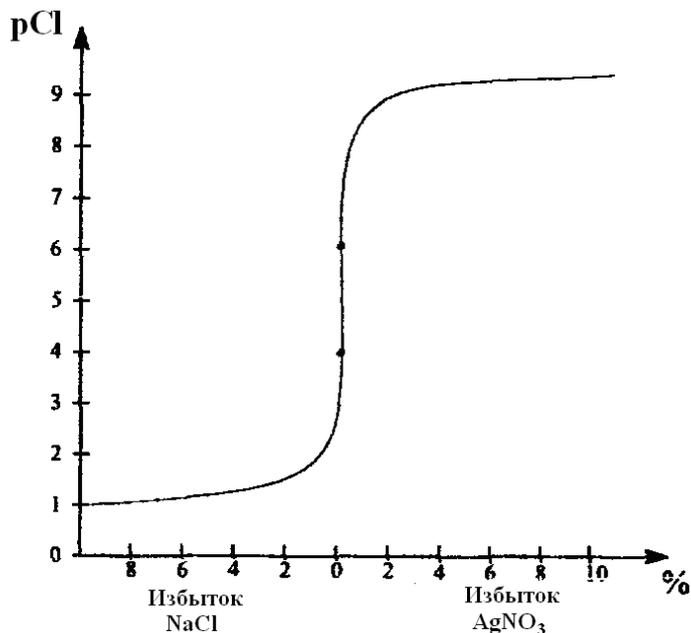
Прильем 101 мл  $\text{AgNO}_3$ .

$pCl = -\lg 10^{-7} = 7$  и т.д.

$$pCl = -\lg 10^{-6} = 6.$$

### Кривая титрования ионов $\text{Cl}^-$ нонами $\text{Ag}^+$

На основании расчетных данных строим кривую зависимости  $pCl$  от % содержания  $\text{Ag}^+$ .



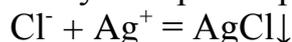
Кривая титрования, аналогично прежних кривых получается с характерным скачком и области  $pCl$  4-6. Величина скачка титрования прямо пропорционально зависит от концентрации реагирующих веществ. Наряду с этим, чем меньше произведение растворимости т.е. чем больше осаждаемая способность вещества, тем больше будет скачок. Так при титровании J-

ионов скачок титрования при этих же концентрация повышается на 8 единиц, потому что  $PP_{AgJ}=10^{-6}$

### Способы фиксации точки эквивалентности.

Существуют несколько способов фиксации точки эквивалентности при титровании по методу осаждения. Определять точку эквивалентности при помощи индикаторов и безиндикаторным методом.

Безиндикаторный способ – метод равного помутнения был предложен 1832 году Гей-Люссаком и является первым методом титриметрического анализа. Суть его в следующем. Пусть при титровании протекает реакция:



Т.е. ионы  $Cl^-$  титруют ионами  $Ag^+$ . Вблизи точки эквивалентности в две пробирки отбирают несколько капель титруемого раствора и приливают в один из них раствор  $NaCl$ , в другую  $AgNO_3$ . Титрование закончивают при равном помутнении обеих проб, что происходит только в эквивалентной точке.

Титрование до точки просветнения

В этом методе в вблизи точки эквивалентности образовавшийся осадок в результате реакции коагулируется и осаждается в виде крупных хлопьев, раствор при этом просветляется, т.е. титруют до просветления.

Оба этих методов, хотя являются достаточно точными, требуют определенных избыток и трудоемки. Поэтому на практике чаще используют методы с применением индикаторов.

### Метод Мора

В этом методе при титровании галогенидов ионами серебра в качестве индикатора добавляют  $K_2CrO_4$ , который образует с ионами серебра кирпично-красный осадок после полного осаждения ионов галогенов. Предположим, что мы титруем 0,1N раствор  $NaCl$  в присутствии 0.01 M раствора индикатора  $K_2CrO_4$ , стандартным раствором  $AgNO_3$ . При этом осадки ( $AgCl$  и  $Ag_2CrO_4$ ) будут выпадать только после превращения их произведения растворимости. Так как  $PP_{Ag} = 10^{-10}$ , то для достижения её необходимо, чтобы концентрация  $Ag^+$  в растворе была:

$$[Ag^+] = \frac{PK_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-1}} = 10^{-9} \text{ г-ион/л}$$

Теперь рассчитаем при какой концентрации ионов серебра будет выпадать осадок  $Ag_2CrO_4$ .

$$PP_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-13}$$

Отсюда:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{PK_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-13}}{10^{-2}}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

Из расчетов видно, что даже малых концентрациях ионов  $\text{Ag}(10^{-9})$  начинает выпадать осадок  $\text{AgCl}$  и только при достижении  $[\text{Ag}^+]=10^{-5}$  начинает выпадать осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , который окрасит титруемую смесь в кирпично-красный цвет.

Из выражения  $PP_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10}$  нетрудно вычислить какая концентрация  $[\text{Cl}^-]$  в растворе будет в этот момент:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{PK_{\text{AgCl}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-10}}{1,05 \cdot 10^{-5}} = 9,5 \cdot 10^{-6}$$

Найденная величина концентрации остающихся в растворе  $\text{Cl}^-$  ионов отвечает величине:

$$p\text{Cl} = -\lg 9,5 \cdot 10^{-6} = 5,03$$

которая лежит в области скачка на кривой титрования (4-6).

Это означает, что данный индикатор можно применять для титрования.

Недостатки метода:

1) метод позволяет титровать галогениды только ионами серебра, а не наоборот;

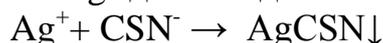
2) титровать можно только в нейтральной или слабощелочной среде;

3) титрованию мешают многие посторонние ионы

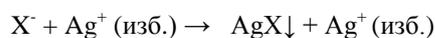
Все таки недостатки сильно ограничивают применение метода Мора.

### Метод Фольгарда

В этом методе в качестве индикатора используют  $\text{Fe}^{3+}$ , способный образовывать красный комплекс с ионами  $\text{CNS}^-$ :  $[\text{Fe}(\text{CNS})]^{+2}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CNS})_2]^+$  и т.д. В то же время  $\text{Ag}^+$  дает осадок с  $\text{CNS}^-$ :



Это позволяет титровать  $\text{Ag}^+$  стандартным раствором. К  $\text{CNS}^-$  или  $\text{NH}_4\text{CNS}$  в присутствии индикатора  $\text{Fe}^{3+}$  до образования красного цвета. Галогенид-ионы можно определять обратным титрованием избытка  $\text{Ag}$  после осаждения их:



Этот метод более избирателен чем метод Мора и чаще применяют в методе осаждения для определения ионов  $\text{Ag}^+$  и в основном галогенид-ионов.

### Ключевые слова и выражения

1. Аргентометрия.
2. Меркурометрия.
3. Метод равного помутнения.
4. Точка просветления
5. Метод Мора.
6. Метод Фольгарда.

## Вопросы для самоподготовки

1. Основы метода осаждения.
2. Расчет при титровании.
2. Кривая титрования в методе осаждения.
3. Безиндикаторный способ фиксации точки эквивалентности, метод равного помутнения.
4. Титрование до точки просветления, их недостатки
5. Индикаторный способ титрования, метод Мора.
6. Методы подбора индикаторов.
7. Титрование по методу Фольгарда.

## ЛЕКЦИЯ IX

### Комплексометрия, комплексоны и методы комплексометрии Индикаторы в комплексометрии.

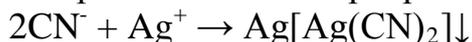
#### ПЛАН:

1. Основы метода комплексообразования.
2. Комплексоны, их строение и образования комплексов.
3. Индикаторы в комплексометрии.
4. Определение металлов комплексометрическим методом.
5. Определение общей жёсткости воды.

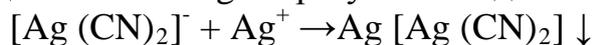
Титрования по реакциям комплексообразования применялись довольно ограниченно и использовались неорганические комплексообразователи  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$  и другие. Для их использования реакции должны были отвечать традиционным требованиям:

1. реакции должны протекать быстро и стехиометрично;
2. возможность фиксации точки эквивалентности.

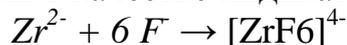
Цианидами проводили титрование солей серебра:



При дальнейшем добавлении  $\text{Ag}^+$  образуется осадок:

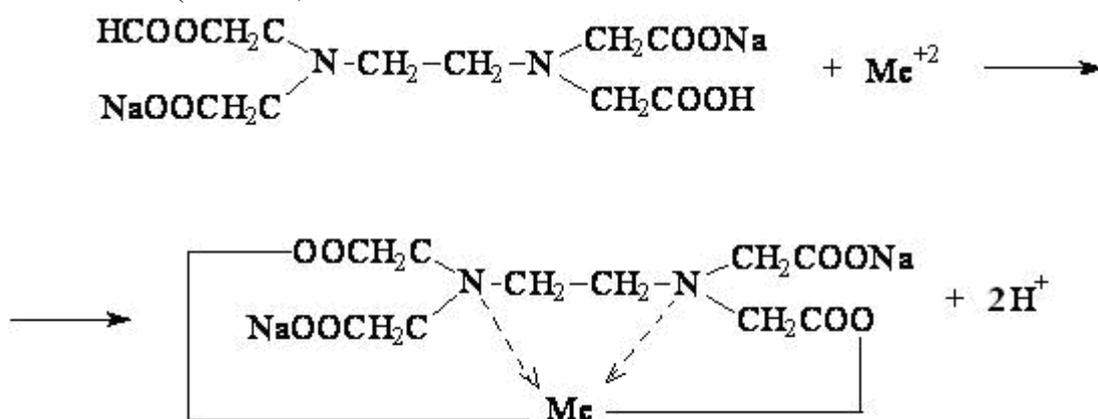


Точкой эквивалентности при этом считается образование мути. Методом комплексообразования можно определять также ионы алюминия, тория, циркония, применяя ализарин в качестве индикатора:



Методы комплексообразования получили широкое распространение с проявлением органических комплексообразователей, в частности

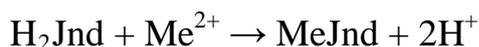
аминополикарбонновых кислот и их солей - комплексонов, и метод в дальнейшем стали называть комплексометрией. Наибольшее распространение получил двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), которую называют комплексоном III (техническое название трилон Б). Комплексоном III образует комплекс (внутрикомплексные соединения) со многими ионами металлов. При этом ионы металлов замещают атомы водорода карбоксильной группы, и атомы азота образуют координационные связи. В результате образуются прочные клешневидные комплексы (хелаты).



Для анализа примечательно, что при различных условиях образуются комплексные соединения, в которых отношения металла к лиганду равно 1:1. Это означает, если реагирует трехвалентный металл, кроме двух атомов водорода, замещается ещё 1 атом натрия, если четырехвалентный металл, то и два атома натрия.

В результате реакции выделяются два иона водорода, что придает кислую среду, поэтому рН среды играет немаловажную роль в комплексообразовании.

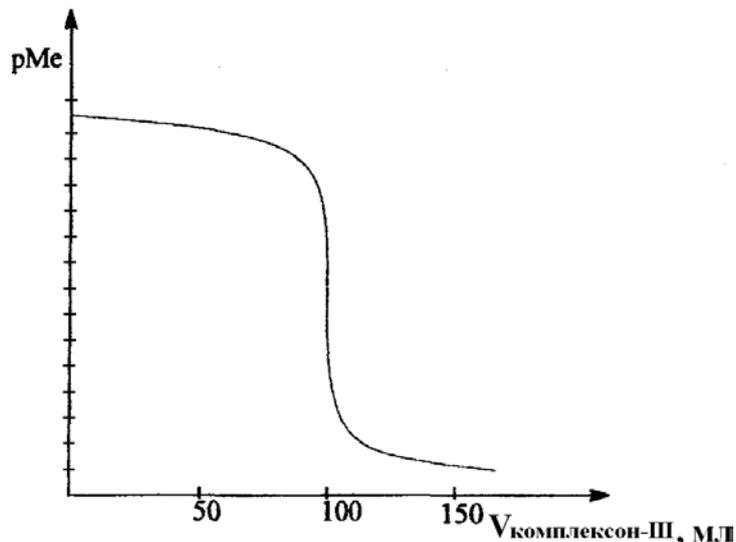
В методе комплексометрического титрования применяются металлохромные (металлоцветные) индикаторы. Это органические красители, сами по себе имеющие одну окраску, при реакции комплексообразования с ионами металлов уже другую окраску. Например, индикатор эриохром черный-Т (ЭХЧ-Т) меняет свою окраску согласно схеме:



При рН=7-11 многие металлоионы образуют с индикатором комплексы красного цвета ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и др.). Но так как эти комплексы менее прочны чем комплексы металлов с комплексоном III, то при титровании металлоионы образуют бесцветные комплексы с комплексоном III, а в растворе останутся свободные молекулы индикатора, которые окрашены в синий цвет. Значит при титровании ионов металлов к раствору приливают соответствующий буферный раствор, индикатор и образовавшийся раствора красного цвета титруют комплексоном III до

посинения.

Для подбора индикаторов в этом методе тоже строят кривые титрования в координатах  $\lg[M] = pM$  – количество израсходованного на титрование комплексона III



Как и в других методах индикаторы подбирают так, чтобы переход окраски индикатора совпадала со скачком титрования на графике.

### Примеры применения комплексонометрии

Метод, как указывалось выше, позволяет определять при слабощелочной среде очень многие ионы металлов. При более высокой щелочной среде  $pH > 13$  эти металлы образуют осадки гидроксидов, кроме  $Ca^{2+}$ , которого титруют в присутствии индикатора – мурексида. Значит, регулируя pH среды и индикаторы можно определять многие ионы металлов.

Другой распространенный способ применения комплексонометрии – определение общей жесткости воды. С временной (карбонатной) жесткостью и способами их определения ранее ознакомились. Содержание хлоридов, нитратов кальция и магния обуславливают постоянную жесткость. Сумма временной и постоянной жесткости составляют общую жесткость. Метод комплексонометрического титрования позволяет определить общую жесткость. Определение проводят в слабощелочной среде ( $pH = 9-10$ ). В присутствии индикатора эриохрома черного титруют раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски в синюю.

Определив временную жесткость методом нейтрализации, общую жесткость комплексонометрически можно по разности общей и временной жесткости вычислить постоянную жесткость.

Метод определения общей жесткости комплексонометрически широко распространен и применяется во всех заводских, научных и прочих лабораториях.

### Ключевые слова и выражения

1. Комплекты.
2. Комплексонометрия
3. Трилон-Б
4. Металлохромные индикаторы
5. Эриохром чёрный Т.
6. Мурексид
7. Общая жёсткость воды.
8. Постоянная жёсткость воды.

### Вопросы для самоподготовки.

1. Основы метода комплексообразования
2. Комплексоны. строение и образование комплексов.
3. Теория индикаторов комплексонометрии.
4. Кривые титрования и подбор индикаторов.
5. Определение металлоионов комплексонометрией.
6. Определение общей жесткости воды.
7. Определение постоянной жёсткости воды.

## Тесты для само подготовки по качественному анализу.

1. Какой групповой реагент используют для анионов 3 группы?  
А) Не имеет группового реагента  
В) Сульфид аммония  
С) Карбонат аммония  
Д) Хлорид бария
2. Укажите из приведенных сильный электролит и напишите его диссоцирование  
А)  $\text{NH}_4\text{Cl}$   
В)  $\text{NH}_4\text{OH}$   
С)  $\text{H}_2\text{O}$   
Д)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
3. Какие катионы относятся к III группы ?  
А)  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$   
В)  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$   
С)  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$   
Д)  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$
4. Какой метод химического анализа используют в настоящее время в качественном анализе?  
А) Полумикрометод  
В) Микрометод  
С) Макрометод  
Д) Полумикрометод
5. В какой среде осаждают анионы 2 группы?  
А) Слабокислый  
В) Слабощелочной  
С) Нейтральной  
Д) Щелочной
6. Какое изменение наблюдается при действии на ацетат ионы с хлоридом железа?  
А) Образуется раствор красного цвета  
В) Выпадает бурый осадок  
С) Выпадает белый осадок  
Д) Образуется желтый раствор
7. Какой из методов удаления ионов аммония является быстрым и эффективным?  
А) Связывание формалином  
В) Удаление при высокой температуре  
С) Удаление в присутствии щелочи  
Д) Осаждение с присутствием Неслера
8. Какая буферная смесь применяется для осаждения катионов 2 группы ?  
А) Аммонийная  
В) Ацетатная  
С) Фосфатная  
Д) Форматная
9. Какая из объективно отражает чувствительность реакции?  
А) Предельное разбавление  
В) Открываемый минимум  
С) Полное разбавление  
Д) Открываемый максимум
10. Какая формула показывает форму ионного произведения воды ?  
А)  $[\text{H}^+].[\text{OH}^-]=10^{-14}$   
В)  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$   
С)  $[\text{H}^+].[\text{OH}^-]=10^{-7}$   
Д)  $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+].[\text{OH}^-]$

11. В чем отличия осадка  $\text{BaHPO}_4 \downarrow$  от других осадков бария 1 группы анионов ?

А) Не растворяется не в чем  
кислом растворе

С) Растворяется в

В) Растворяется в щелочном растворе  
слабощелочном растворе

Д) Растворяется в

12. Что образуется при действии группового реагента 1 группы анионов ?

А) Выпадение красно-бурого осадка  
осадка

С) Выпадение желтого

В) Выпадение белого осадка

Д) Выделение газа

13. Какая среда образуется при гидролизе соли  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ?

А) Слабокислая

С) Кислая

В) Щелочная

Д) Слабощелочная

14. В чем растворяется осадок  $\text{BaHPO}_4 \downarrow$

А)  $\text{HCl}$

С)  $\text{KOH}$

В)  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Д)  $\text{NaOH}$

15. В каких кислотах растворах растворяется осадок сульфата бария  $\text{BaSO}_4$  ?

А)  $\text{CH}_3\text{COOH}$

С)  $\text{HCl}$

В) не растворяется в кислых растворах

Д)  $\text{NaOH}$

16. Какой реагент является групповым осадителем 1 группы анионов?

А)  $\text{BaCl}_2$

С) Не имеет группового реагента

В)  $\text{AgNO}_3$

Д)  $\text{NH}_4\text{OH}$

17. Какое внешнее изменение наблюдается в реакции калия с гексакобальтинитритом натрия?  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

А) Образуются желтый осадок

С) Образуются газ

В) Образуются белый осадок

Д) Образуются

красный осадок

18. Чему равен pH среда 0,01 нормального раствора  $\text{NaOH}$  ?

А)  $\text{pH} = 12$

С)  $\text{pH} = 8$

В)  $\text{pH} = 10$

Д)  $\text{pH} = 14$

19. Какое изменение наблюдается при действии на ацетат ионы с хлоридом железа?

А) Образуется раствор красного цвета  
белый осадок

С) Выпадает

В) Выпадает бурый осадок  
раствор

Д) Образуется желтый

20. Какой групповой реагент используют для анионов 3 группы?

А) Не имеет группового реагента

С) Карбонат аммония

В) Сульфид аммония

Д) Хлорид бария

21. В какой среде осаждают анионы 2 группы?

А) Слабокислый

С) Нейтральной

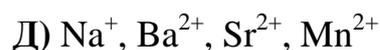
В) Слабощелочной

Д) Щелочной

22. Какие катионы относятся к III группы катионов ?

А)  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$

С)  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$



17. Что образуется при действии группового реагента 1 группы анионов ?

А) Выпадение белого осадка

С) Выпадение желтого осадка

Б) Выделение газа

Д) Выпадение красно-бурого осадка

23. На чем основан количественный анализ?

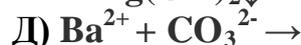
А) На определении количества атомов, ионов или молекул в составе веществ

Б) На определении атомов, ионов или молекул в составе вещества

С) На определении области веществ

Д) На определении структурного строения веществ

24. Какая из указанных реакции протекает при высокой температуре ?



25. Какое изменение наблюдается при действии на ацетат ионы с хлоридом железа?

А) Образуется раствор красного цвета осадок

С) Выпадает белый осадок

В) Выпадает бурый осадок раствор

Д) Образуется желтый раствор

26. В каких кислотах растворах растворяется осадок сульфата бария  $\text{BaSO}_4$  ?

А)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ С)  $\text{HCl}$ 

В) не растворяется в кислых растворах

Д)  $\text{NaOH}$ 

27. Чему равен рН среда 0,01 нормального раствора  $\text{NaOH}$  ?

А) рН= 12

С) рН=8

В) рН= 10

Д) рН=14

28. Каким реагентом определяют только катион аммония ?

А) Реактивом Несслера

С)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ В)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ Д)  $\text{NaOH}$ 

29. В какой среде протекает следующая реакция



А) Кислой

С) Щелочной

Б) Слабощелочной

Д) Слобокислой

30. Укажите единицы измерения открываемого минимума ?

А) Миллиграмм/л

С) Мол/л

Б) Микрограмм

Д) Грамм –экв/л

31. Какого тип реакций используют при разделении 1-2 групп катионов ?

А) Осаждения

С) Реакция

Б) Комплексообразование

Д) Окислительно-восстановления

Д) Нейтрализация

32. Какое внешнее изменение наблюдается в реакции



А) Красный раствор

С) Желтый осадок

Б) Белый осадок

Д) Образуется газ



## **Тесты для само подготовки по количественному анализу.**

### **1. На чем основан количественный анализ?**

- A) На определении атомов, ионов или молекул в составе веществ
- B) На определении количества атомов, ионов или молекул в составе веществ
- C) На определении структурного строения веществ
- D) На определении области веществ

### **2. Виды ошибок**

- A) Систематические
- B) Случайные
- C) Грубые
- D) Систематические, случайные, грубые

### **3. Способы выражения ошибок?**

- A) Абсолютные и относительные ошибки
- B) Систематические и случайные ошибки
- C) Случайные и грубые ошибки
- D) Систематические и грубые ошибки

### **4. Методы гравиметрического анализа?**

- A) Методы определения концентрации веществ
- B) Методы отгонки и осаждения
- C) Методы определения массы веществ
- D) Методы титрования веществ

### **5. В чем преимущество гравиметрического анализа перед другими методами?**

- A) Чувствительность
- B) Избирательность
- C) Скорость
- D) Точность

### **6. В чем недостаток гравиметрического анализа?**

- A) Требуется много времени
- B) Малая избирательность
- C) Малая чувствительность
- D) Малая точность

### **7. Какие вещества анализируют методом отгонки?**

- A) Легко растворимые
- B) Легко осаждаемые

- C) Мало растворимые
- D) Легко летучие

**8. В чем недостаток метода отгонки перед методом осаждения?**

- A) В чувствительности
- B) Ограниченности применения
- C) Избирательности
- D) Точности

**9. Какие вещества считаются полностью осадившимися?**

- A) Осадок  $PP=10^{-6}$
- B) Осадок  $PP>10^{-6}$
- C) Осадок  $PP>10^{-8}$
- D) Осадок  $PP<10^{-8}$

**10. По возможности каким должен быть осадок в гравиметрическом анализе?**

- A) Аморфным
- B) Крупнокристаллическим
- C) Мелкокристаллическим
- D) Окрашенным

**11. Какова форма осадка более приемлема в гравиметрическом анализе?**

- A) Легко летучая
- B) Не летучая
- C) Окрашенная
- D) Бесцветная

**12. Какова чувствительность аналитических весов?**

- A) 0,1 г
- B) 0,01 г
- C) 0,001 г
- D) 0,0001 г

**13. Какова чувствительность технических весов?**

- A) 0,1 г
- B) 0,01 г
- C) 0,001 г
- D) 0,0001 г

**14. Какая концентрация называется титром?**

- A) Количество вещества, растворенного в 100 мл раствора
- B) Количество граммов вещества, растворенного в 1 мл раствора
- C) Количество грамм-молей вещества, растворенного в 1 литр раствора

D) Количество грамм-эквивалентов вещества, растворенного в 1 литр раствора

**15. Какая концентрация называется процентной?**

- A) Количество грамм вещества, растворенного в 100 мл раствора
- B) Количество граммов вещества, растворенного в 1 мл раствора
- C) Количество грамм-молей вещества, растворенного в 1 литр раствора
- D) Количество грамм-эквивалентов вещества, растворенного в 1 литр раствора

**16. На нейтрализацию 20 мл 0,1 N раствора NaOH ушло 20,00 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> определить нормальность серной кислоты?**

- A) 0,01 N
- B) 0,1 N
- C) 1,0 N
- D) 4,0 N

**17. Сколько грамм KMnO<sub>4</sub> требуется для приготовления 100 мл 1%-ного раствора KMnO<sub>4</sub>?**

- A) 100 г
- B) 1 г
- C) 10 г
- D) 0,1 г

**18. Что выражает молярная концентрация?**

- A) Количество вещества, растворенного в 100 мл раствора
- B) Количество граммов вещества, растворенного в 1 мл раствора
- C) Количество грамм-молей вещества, растворенного в 1 литр раствора
- D) Количество грамм-эквивалентов вещества, растворенного в 1 литр раствора

**19. Чему равен грамм-эквивалент окислителя в следующей реакции?**



- A)  $\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$
- B)  $\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{2}$
- C)  $\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{3}$
- D)  $\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{6}$

**20. Чему равен грамм-эквивалент  $\text{KMnO}_4$  в следующей реакции?**  
 $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

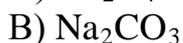
A)  $\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4}$

B)  $\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{2}$

C)  $\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{3}$

D)  $\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5}$

**21. Какой из приведенных реактивов применяется для определения концентрации  $\text{NaOH}$  ?**



**22. Чему равен грамм-эквивалент  $\text{KMnO}_4$  в следующей реакции?**  
 $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

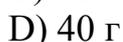
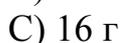
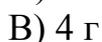
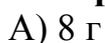
A)  $\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4}$

B)  $\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{2}$

C)  $\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{3}$

D)  $\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5}$

**23. Сколько грамм  $\text{KCl}$  нужно взять, чтобы приготовить 200 мл 8% - ного раствора  $\text{KCl}$ ?**



**24. Какая измерительная посуда применяется в обменном анализе для точного измерения объёма раствора?**

- A) Коническая колба
- B) Мерная колба
- C) Мензурка
- D) Пипетка

**25. Сколько грамм соли нужно взять, чтобы приготовить 300 мл 3% - ного раствора NaCl?**

- A) 9 г
- B) 300 г
- C) 900 г
- D) 600 г

**26. Сколько грамм соли нужно взять  $\text{KMnO}_4$ , чтобы приготовить 1 л 5% -ного раствора  $\text{KMnO}_4$ ?**

- A) 10 г
- B) 100 г
- C) 50 г
- D) 5 г

**27. Сколько мл 0,1 N HCl требуется на нейтрализацию 10 мл 0,1 N раствора NaOH?**

- A) 1,00 мл
- B) 0,00 мл
- C) 10,00 мл
- D) 100 мл

**28. Сколько грамм соли нужно взять, чтобы приготовить 100 мл 3% - ного раствора?**

- A) 300 г
- B) 500 г
- C) 3 г
- D) 1 г

**29. В каких единицах выражается временная жёсткость воды?**

- A) мол/л
- B) мг-экв/л
- C) г/миллилитр
- D) %

**30. В чем преимущества кристаллических осадков, образованных в гравиметрии?**

- A) Быстро осаждаются
- B) Хорошо фильтруются и не подвергаются адсорбции

- C) Хорошо испаряются
- D) Не происходит окклюзия

**31. В чем недостаток образования кристаллических осадков в гравиметрии?**

- A) Фильтрация идет медленно
- B) Мешает адсорбция
- C) Требуется много времени
- D) Низкая точность

**32. В чем недостаток образования аморфных осадков в гравиметрии?**

- A) Мешает адсорбция
- B) Мешает окклюзия
- C) Требуется много времени
- D) Осадок бывает летучим

**33. Требования к осаждаемой форме:**

- A) Полное осаждение
- B) Осадок должен быть по возможности крупно кристаллическим
- C) Весовая форма должна легко переходить в осаждаемую форму
- D) Должны быть все выше перечисленные требования

**34. Какой должна быть весовая форма?**

- A) Молекулярная масса должна быть малой
- B) Должна быть химически устойчивой
- C) Должна быть химически неустойчивой
- D) Молекулярная масса должна быть немалой

**35. Что такое явление со осаждения?**

- A) Окклюзия и адсорбция
- B) Седиментация
- C) Коагуляция
- D) Кристаллизация

**36. Условия образования кристаллических осадков?**

- A) Осаждение в горячем виде
- B) Добавление осадителя по каплям
- C) Осаждение в присутствии кислот
- D) Осаждение в горячем виде, добавление осадителя по каплям, осаждение в присутствии кислот

**37. Явление адсорбция это:**

- A) Внешнее поглощение
- B) Внутреннее поглощение
- C) Поглощения кристаллических осадков

D) Осаждение в горячем виде

**38. Явление окклюзия это:**

- A) Поглощения аморфных осадков
- B) Поглощения внешнее кристаллических осадков
- C) Поглощения внутреннее кристаллических осадков
- D) Все ответы верны

**39. Какая реакция применяются в титриметрическом анализе?**

- A) Реакция гидролиза
- B) Реакция этерификация
- C) Реакция нейтрализации
- D) Реакция полимеризация

**40. Классификация титриметрического анализа по типам реакций титрования?**

- A) Реакции окисления-восстановления
- B) Реакции осаждения
- C) Реакции комплексообразования
- D) Реакции окисления-восстановления, реакции осаждения, реакции

## ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В.П. “Аналитическая химия” 1-2 том. – М.: Химия, 1989 й.
2. Алексеев В.Н. “Основы качественного химического полумикроанализа”. – М.: Химия, 1972 й.
3. Алексеев В.Н. “Количественный анализ”. – М.: Химия, 1972 й.
4. Крешков А.М. Основы аналитической химии, 1-2 том., М.: Химия, 1965 й.
5. Миркомилова М.С. “Аналитик кимё”. – Тошкент, Ўзбекистон, 2000 й.
6. Миркомилова М.С. “Аналитик кимё”. – Тошкент, Ўзбекистон, 2003 й.