

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

**Восточно-Сибирский государственный
технологический университет**

Б.Б.Танганов

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Рекомендовано Дальневосточным региональным
учебно–методическим центром в качестве учебного
пособия для студентов направления
552400 "Технология продуктов питания",
655700 "Технология продовольственных продуктов
специального назначения и общественного питания",
655600 "Производство продуктов питания из
растительного сырья",
655900 "Технология сырья и продуктов животного
происхождения" вузов региона

**Издательство ВСГТУ
Улан-Удэ, 2003**

УДК 543.062
ББК 24.4

Танганов Б.Б. Химические методы анализа: Учебное по-
сobie./ ВСГТУ.- Улан-Удэ, 2003.- 548 с.

ISBN 5-89230-037-4

Книга является частью курса “Основы аналитической химии” и предназначена в качестве учебного пособия для студентов химических, химико-технологических и экологических специальностей.

В книге рассмотрены основные положения теории растворов, изложены теория и практика химических методов количественного анализа (объемные и весовые методы, методы маскирования, экстракции и концентрирования), а также основы математической обработки данных эксперимента.

В учебном пособии содержится 548 стр., 63 таблицы, 61 рисунок, 6 Приложений.

Рецензенты:

Карбаинов Ю.А., д.х.н., профессор Томского политехнического университета, академик МАНЭБ,

Анцупова Т.П., д.б.н., профессор кафедры «Неорганическая и аналитическая химия» Восточно-Сибирского государственного технологического университета

Рекомендовано к изданию решением редакционно-издательского совета Восточно-Сибирского государственного технологического университета.

ISBN 5-89230-085-4
ББК 24.4

© Танганов Б.Б., 2003 г.
© ВСГТУ, 2003 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия как наука о методах химического анализа является одной из основополагающих учебных дисциплин, изучаемых студентами, и наряду с другими дисциплинами играет огромную роль в процессе подготовки молодых специалистов, являясь фундаментом для получения специальных знаний.

В книге наряду с разделами классической аналитической химии по химическим методам анализа излагаются материалы элективных курсов, читаемых в течение ряда лет студентам–химикам, технологам и экологам: основы термодинамики и теории растворов, свойства индивидуальных частиц в растворах, основы аналитической и физической химии органических растворителей, теории кислот и оснований. Особое внимание уделено теоретическому описанию кислотно-основных равновесий, окислительно-восстановительным процессам в растворах, т.е. процессам переноса протона, заряда и электронных пар, взаимодействию растворенного вещества с растворителем, классификации органических растворителей для количественного анализа, нивелирующе-дифференцирующему действию растворителей, оценкам термодинамических констант диссоциации полиэлектролитов, сольватным числам, их массам и размерам и др.

Книга может служить и практическим руководством по химическим методам анализа и обработке результатов эксперимента как студентам, так и научным сотрудникам и аспирантам.

Данное учебное пособие является плодом значительной творческой переработки и адаптации существующей литературы по аналитической химии, а также - собственных размышлений и некоторого опыта, накопленного в течение не одного десятка лет преподавательской работы и исследований в области теории и практики растворов электролитов.

Выражаю признательность ст.преп. Б.Д.Охинову за помощь при составлении и апробации Приложений I-VI. Если Приложения I-V являются прикладными средствами для математических расчетов в аналитической химии, то Приложение VI является расчетной и контролирующей программой при обработке результатов эксперимента.

Автор считает своим приятным долгом поблагодарить акад. Карбаинова Ю.А., проф. Анцупову Т.П. за большой труд по рецензированию учебного пособия и ценные советы, которые учтены при подготовке его к изданию.

Проф. Танганов Б.Б.

I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ

I.1. Взаимодействие растворенное вещество - растворитель

В растворах электролитов протекают весьма непростые взаимодействия растворенного вещества с растворителем, приводящие в зависимости от их свойств (кислотно-основная сила электролита и растворителя, дипольные моменты и полярность, диэлектрическая проницаемость, ионное произведение растворителя и т.д.) к образованию в одних случаях молекулярных сольватов, в других – к диссоциации сольватированных ионов, а в некоторых случаях – преимущественно к образованию ассоциированных частиц в виде ионных пар, тройников или еще более сложных ассоциатов.

Таким образом, сольватационными называются такие эффекты, которые возникают в результате взаимодействия молекул растворителя (в большинстве случаев имеющих дипольную природу) с частицами растворенного вещества. Характер подобных взаимодействий частично электростатический (физическая, неспецифическая сольватация), частично химический (химическая, или специфическая, сольватация) и по существу эти эффекты сводятся к двум основным типам взаимодействий в растворах (электростатические и химические взаимодействия).

Природа сольватационных эффектов определяется свойствами растворенных частиц и еще более - свойствами растворителя.

I.1. 1. Некоторые сведения о растворителях

К растворителям, кроме воды, относятся любая жидкость и их смеси:

а) жидкие углеводороды и их галогено- и нитропроизводные, спирты, гликоли, простые и сложные эфиры, кетоны, безводные фтороводородная, серная, жидкие карбоновые кислоты и их ангидриды и амиды, пиридин, нитрилы, сероуглерод, сульфолан, пропиленкарбонат, тетрагидрофуран и др., а если учесть, что они могут смеси в любых соотношениях, то ассортимент растворителей практически может быть неограничен;

б) сжиженные газы – аммиак, диоксид серы, сероводород и т.д.;

в) расплавленные соли и солевые смеси, преимущественно галогениды, нитраты, сульфаты, карбонаты металлов, расплавленные оксиды – триоксид и пентаоксид фосфора и др., а также легкоплавкие металлы – натрий, калий, ртуть, сплав Вуда (50% Bi, 25% Pb, 12.5% Sn, 12.5% Cd; температура плавления 68⁰C).

К наиболее многочисленной группе жидких органических растворителей, широко применяемых в теории и практике растворов электролитов и неэлектролитов, следует отнести бензол, хлороформ, метанол, этанол, изо-пропанол, трет-бутанол, этилен- и пропиленгликоли и их эфиры, трибутилфосфат, ацетон и метилэтилкетон, муравьиная и уксусная кислоты, уксусный ангидрид, этилендиамин, пиридин, формамид, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид, N-метилпирролидон-2, гексаметилфосфортриамид, пропиленкарбонат, ацетонитрил, диметилсульфоксид, их смеси и др.

Многие растворители очень трудно (иногда невозможно) получить в абсолютно чистом виде вследствие их высокой способности растворять самые разнообразные органические и неорганические вещества. Обычно даже растворители квалификации *х.ч.* содержат незначительные количества примесей – побочных продуктов синтеза растворителя, воду, кислоты, основания, диоксид углерода, кислород и др. Если учесть, что малейшее содержание влаги значительно изменяет параметры абсолютного растворителя (резко уменьшается pK_s – показатель константы автопротолиза растворителя – одно из важнейших свойств, ответственных за протяженность скачков титрования электролитов в данном растворителе) и ухудшает условия дифференцированного количественного определения электролитов разной силы и их смесей.

Единой общепринятой классификации растворителей, тем более единой теории, не существует. Классификация зависит от их природы, химических и физических свойств, назначения и т.д.

В физической и аналитической химии, пожалуй, наибольшее значение имеет классификация, основанная на признаках влияния растворителя на свойства растворенного вещества.

1.1.2. Классификация растворителей по характеру участия в протонно-донорно-акцепторном взаимодействии

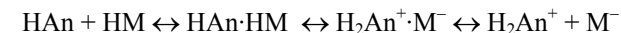
По характеру участия в протонно-донорно-акцепторном взаимодействии и в зависимости от химической природы партнера по реакции растворители подразделяются на **протонные (протолитические)** и **апротонные (непротолитические)** – не вступающие в протолитическое взаимодействие с растворенным электролитом.

Протолитические растворители делятся на 3 группы:

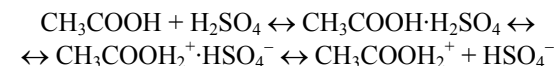
- кислотные (протогенные);
- основные (протофильные);
- амфипротные (амфотерные).

Кислотные (протогенные) растворители. Эта группа растворителей представляет собой индивидуальные химические соединения, проявляющие явно выраженные кислотные свойства. Молекулы таких растворителей склонны к реакциям взаимодействия с основаниями и оказывают весьма существенное влияние на их силу. Это могут быть такие растворители, как безводные хлороводородная, бромоводородная, фтороводородная, уксусная, серная, азотная, муравьиная, хлорсульфоновая, фторсульфоновая, фосфорная кислоты, гликоли, крезолы и др.

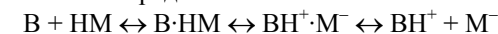
Схему взаимодействия слабой кислоты HAn (растворенное вещество) с протогенным растворителем HM можно представить следующим образом:



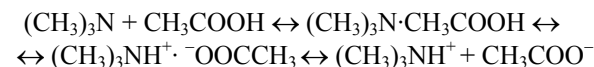
Например:



Схему взаимодействия растворенного основания В с протогенным растворителем HM представим так:



Например:



Как видно из приведенных схем, молекулы одного и того же соединения (CH_3COOH), относящегося к протогенным растворителям, могут проявлять кислотный характер в отношении оснований $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ и вести себя как основание в отношении растворителей с более выраженным протогенным характером (H_2SO_4).

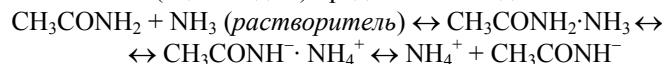
Поэтому понятие «**протогенный**» относится к растворителю только в отношении определенного партнера, принимающего непосредственное участие в процессе кислотно-основного взаимодействия.

Основные (протофильные) растворители. Молекулы таких растворителей, проявляющих ярко выраженный основной характер, склонны к реакциям взаимодействия с кислотами и оказывают весьма существенное влияние на их силу.

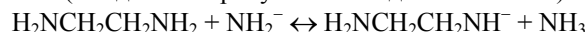
Основные (протофильные) растворители по сравнению с такими растворителями, как вода, спирт, уксусная кислота и другие вещества с большим сродством к электрону, имеют более высокое протонное сродство. Напомним, что **сродство к электрону** – количество энергии, которое выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому или к отрицательному заряженному иону.

К протофильным растворителям следует отнести жидкий аммиак NH_3 , гидразин N_2H_4 , гидроксиламин NH_2OH , амины RNH_2 , R_nN , формамид HCHO , ацетамид CH_3CONH_2 , N-метилформамид $\text{HCONH}(\text{CH}_3)$, метилацетамид $\text{CH}_3\text{CONH}(\text{CH}_3)$ и др.

Схема взаимодействия основного растворителя с растворенным слабым основанием (ацетамидом) представим в виде:



Молекулы основных растворителей (например, этилендиамин) могут проявлять также и кислотные свойства в реакциях кислотно-основного взаимодействия с веществом с еще более сильным протонным сродством (амид-ион в присутствии жидкого аммиака):

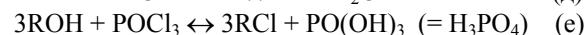
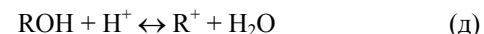
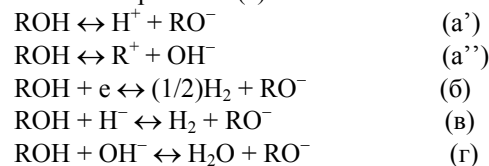


Протофильный растворитель обычно характеризуется более высоким протонным сродством по отношению к своему партнеру по реакции. Его молекулы проявляют кислотный характер только по отношению к тем реагентам, у которых протонно-акцепторные функции проявляются сильнее, чем у воды.

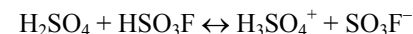
Амфотерные (амфипротные) растворители. Эта группа растворителей (обычно это гидрокси-содержащие) проявляет подобно воде слабо выраженный как кислотный, так и основной характер. Они являются более слабыми кислотами, чем протогенные и более слабыми основаниями, чем протофильные растворители, т.е. по кислотно-основному характеру они занимают промежуточное положение между двумя указанными группами растворителей.

Амфипротные растворители с кислотами ведут себя как основания, а с основаниями – как кислоты, т.е. они являются амфотерными соединениями. Амфотерный характер гидроксилсодержащих растворителей обусловлен несколькими причинами, а именно:

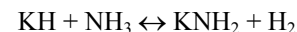
- способностью проявлять протонно-донорный характер (a');
- отщеплять гидроксильные группы (a'');
- реагировать сильными основаниями (электронами (б);
- быть носителями электронов (в) и (г);
- являются сильными кислотами (ионами H^+) (д);
- могут быть носителями протонов (с):



Амфотерный характер свойственен многим растворителям. Например, такой типичный протогенный растворитель H_2SO_4 , вступая во взаимодействие с атакующим агентом с более сильным протонно-донорным свойством (фторсульфоновая кислота), ведет себя как основание (*молодец среди овец, а против молодца – сам овца, не правда ли?*):



А такой основной растворитель, как жидкий аммиак NH_3 с растворителем, проявляющим себя более сильным акцептором протона (гидрид металла), реагирует как кислота:



К амфипротным растворителям относятся также вода, низкомолекулярные спирты, а иногда к этой группе причисляют ацетон, метилэтилкетон и другие кетоны, диметилсульфоксид (имеющий скорее основной характер), фенол (проявляющий более кислотные свойства по сравнению со спиртами) и т.д.

Апротонные растворители. В отличие от протогенных, протофильных и амфипротных, **апротонные** растворители не проявляют отчетливо протонно-донорно-акцепторные функции (например, бензол C_6H_6 , четыреххлористый углерод CCl_4 , хлороформ CHCl_3 , сероуглерод CS_2 , хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, гексан C_6H_{12} и др.). Они относятся к **неэлектrolитам**.

Апротонные растворители отличаются от воды низким значением **диэлектрической постоянной** (ϵ) и обладают низким или даже нулевым дипольным моментом. Поэтому кислоты, основания и соли в них заметно не диссоциируют. Превалируют процессы ассоциации, сопровождающиеся образованием ионных двойников и продуктов присоединения молекул друг к другу. Бензол при определенных условиях проявляет в среде протогенных растворителей **основные**, в сильно протофильных – **кислотные** свойства, поэтому деление растворителей на **протолитические** и **апротонные** во многом условно.

1.1.3. Классификация растворителей по нивелирующе-дифференцирующему действию на силу электролитов

а) Нивелирующие растворители

Растворители классифицируют и по характеру их влияния на силу электролитов. Поясним это на примерах. В водной среде самой сильной кислотой являются ионы **гидроксония** H_3O^+ , независимо от того,

какая кислота была растворена в воде. Например, все так называемые сильные кислоты (HClO_4 , HCl , HBr , HI , HNO_3 и др.) существуют в водных растворах в виде гидроксониевых ионов H_3O^+ , образующихся в результате взаимодействия этих кислот с водой, являющейся слабым акцептором протона:

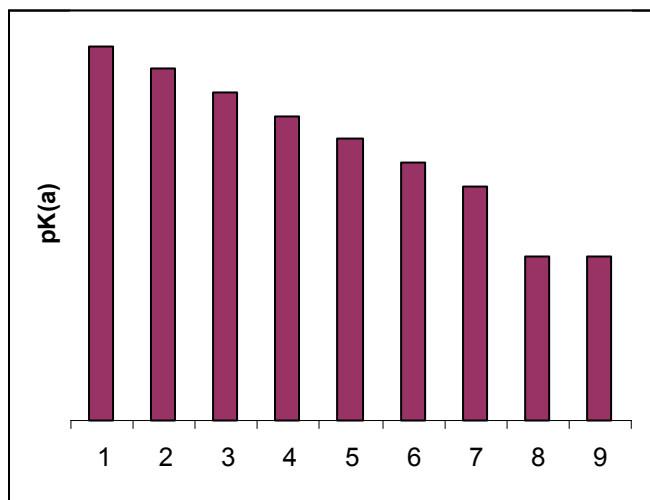
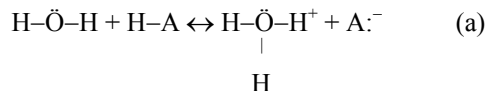


Рис.1.1. Нивелирующее действие воды как растворителя на силу сильных кислот. На оси ординат – потенциальная сила кислот – константы диссоциации. 1- хлорная кислота HClO_4 , 2 – фторсульфоновая кислота $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, 3 – иодоводородная кислота, 4 – бромоводородная кислота, 5 – хлороводородная кислота, 6 – азотная кислота, 7 – трихлоруксусная кислота, 8 – уксусная кислота, 9 – гидроксоний- ион.

Таким образом, в соответствии с этим уравнением все сильные кислоты уравниваются (нивелируются) в силе под влиянием амфипротного растворителя – H_2O , являющегося слабым основанием [протонное сродство $\pi(\text{H}_2\text{O}) = 773 \text{ кДж/моль}$]. Этот эффект называют «**нивелирующим**» и предполагают, что вода оказывает нивелирующее действие на силу сильных кислот (рис.1.1), образуя гидроксоний – ион и анионы соответствующих кислот.

Здесь может возникнуть вопрос, почему вода нивелирует силу только сильных кислот? Это объясняется тем, что слабые кислоты яв-

ляются слабыми донорами протонов, а вода, в свою очередь, является относительно слабым акцептором протонов, что мешает их взаимодействию друг с другом по типу взаимодействия сильных кислот с водой.

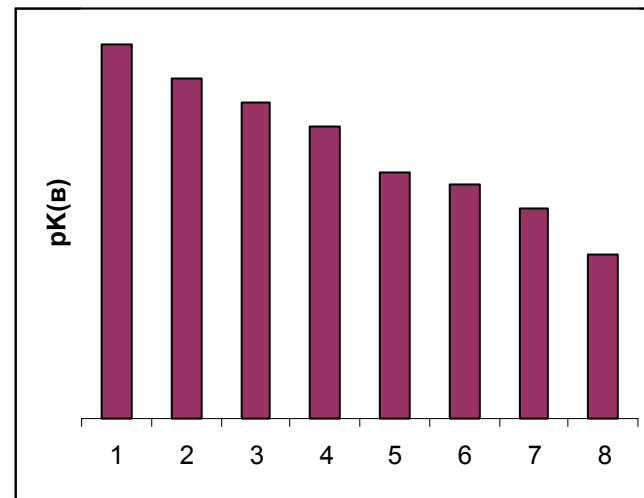
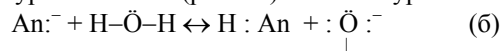


Рис.1.2. Нивелирующее действие воды как растворителя на силу сильных оснований. На оси ординат – потенциальная сила оснований – константы диссоциации. 1- гидрид калия KH , 2 – оксид калия K_2O , 3 – сульфид калия K_2S , 4 – нитрид калия KNH_2 , 5 – карбонат калия K_2CO_3 , 6 – этилат калия $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$, 7 – ацетат калия CH_3COOK , 8 – гидроксид-ион.

Из уравнения (а) следует, что **чем сильнее протонно-акцепторный характер растворителя, тем более отчетливо сказывается его нивелирующий эффект в отношении все большего числа кислот**. Например, жидкий аммиак, отличающийся от воды протонфильным характером и более высоким протонным сродством [$\pi(\text{NH}_3) = 890 \text{ кДж/моль}$], является нивелирующим растворителем по отношению не только к сильным, но и к слабым кислотам.

Аналогично протогенный растворитель, например, уксусная кислота, является **нивелирующим растворителем в отношении оснований**, реагируя с большинством общеизвестных сильных оснований и уравнивая их по силе со своим ацетат-ионом, являющимся сильным основанием.

Самые сильные основные свойства в воде проявляют OH^- -ионы. Сила всех сильных оснований (NH_2^- , H^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ и другие) под влиянием воды также уравниваются (рис.1.2) согласно уравнению:



Н

Поэтому применять в водных растворах основания более сильные, чем гидроксиды щелочных металлов нецелесообразно – они все равно, частично нейтрализуясь водой, проявляющей слабые кислотные свойства, образуют в водном растворе OH^- ионы.

Сравнивая уравнения (а) и (б), можно прийти к выводу, что в результате взаимодействия растворенного вещества с данным растворителем, сопровождающегося нивелирующим эффектом, образуются катионы H_3O^+ (в воде) и анионы растворителя (OH^- в воде). Однако, такие превращения можно наблюдать и в случае, *например*, слабой кислоты или слабого основания, растворенных соответственно в растворителях, не проявляющих в отношении их нивелирующего эффекта (в том числе и в воде). Следовательно, одного лишь образования катионов или анионов, независимо от меры их образования (концентрации), недостаточно для проявления растворителем нивелирующего действия.

Растворители, в которых сила разных кислот (оснований, солей) уравнивается, называются нивелирующими растворителями. Таким образом, нивелирующими растворителями являются такие, в среде которых не проявляются значительные различия в силе электролитов и в которых кислоты (основания, соли) различной природы не изменяют соотношения в своей силе, характерные для водных растворов.

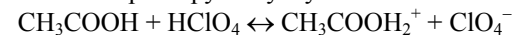
б) Дифференцирующие растворители

Различие в силе сильных электролитов в ряде случаев трудно определить точно, применяя лишь общеизвестные методы исследования их водных растворов. *Например*, при кислотно-основном титровании смесей сильных кислот или оснований не наблюдается резких различных скачков титрования, которые образуются при титровании смесей электролитов разной силы. Вместе с тем известно, что многие сильные кислоты (или основания), примерно одинаковые по силе в водных растворах, отличаются друг от друга по силе в других растворителях.

Наряду с нивелирующим действием в отношении одних электролитов растворители могут обладать **дифференцирующим** эффектом в отношении других электролитов. *Например*, электролиты, которые ве-

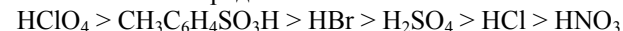
дут себя в воде как сильные кислоты (или основания), резко различаются (дифференцируются) в силе под влиянием дипольных апротонных растворителей (ДАР). В таких случаях применяют термин «**дифференцирующий эффект**» или дифференцирующее действие растворителя. Растворители же, в среде которых проявляются значительные различия в силе кислот, оснований и солей, называются **дифференцирующими растворителями**. *Например*, жидкий аммиак, который, как известно, отличается относительно высоким сродством к протону, является нивелирующим растворителем в отношении сильных и слабых кислот, в то время как безводная уксусная кислота – слабый акцептор протонов – является дифференцирующим растворителем в отношении таких сильных кислот, как хлорная HClO_4 , хлороводородная HCl , пара-толуол-сульфокислота $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, серная кислота H_2SO_4 и др.

Хлорная кислота является наиболее сильной кислотой и поэтому практически полностью реагирует с уксусной кислотой:



А такие кислоты, как хлороводородная и другие, в среде безводной уксусной кислоты проявляют более слабые кислотные свойства по сравнению с хлорной.

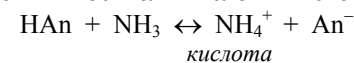
При этом сильные кислоты проявляют свои протонно-донорные свойства в зависимости от их собственной константы кислотности (K_a) и располагаются по силе в ряд:



В очень сильно протогенных растворителях кислоты с малыми значениями K_a , *например*, карбоновые кислоты, не проявляют кислотных свойств. По-видимому, у таких протогенных растворителей дифференцирующий эффект связан с подавлением сильными кислотами диссоциации слабых кислот и ассоциацией ионов в их среде.

По мере усиления протогенного характера растворителей все меньшее число кислот проявляет кислотные свойства в их среде, другими словами, происходит **дифференцирование их силы**.

Жидкий аммиак, являющийся более сильным основанием, чем вода, проявляет себя дифференцирующим растворителем по отношению к сильным основаниям, являясь одновременно нивелирующим растворителем в отношении кислот. Так, неодинаковые по силе в воде кислоты: хлорная, серная, уксусная, циановодородная и другие уравниваются по своей силе в аммиаке. В среде аммиака кислоты количественно образуют аммонийные ионы – носители кислотных свойств в среде аммиака:



Диэлектрическая постоянная аммиака примерно в 5 раз меньше, чем у воды, поэтому межмолекулярное взаимодействие в аммиаке проявляется значительно сильнее.

(Диэлектрическая постоянная ДП или ϵ может быть трактована следующим образом: ДП – это число, показывающее, во сколько раз электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными ионами меньше, чем в вакууме).

Чем меньше ДП, тем более эффективным будет электростатическое притяжение между положительно и отрицательно заряженными сольватированными (или несольватированными) ионами. Поэтому в среде жидкого аммиака образуются ионные пары, чем и объясняется дифференцирующее действие аммиака в отношении сильных в воде оснований.

В жидком аммиаке свойства кислот проявляют не только общеизвестные сильные, слабые и очень слабые в воде кислоты, но и, казалось бы, ничего общего не имеющие с кислотами ароматические амины, алифатические нитросоединения, гетероциклические соединения, углеводы и даже углеводороды.

Дифференцирующий эффект того или иного растворителя выражается в резком увеличении разности показателей констант диссоциации растворенных веществ 1 и 2, т.е. ΔpK или $\Delta pK = (pK_1 - pK_2)$ в данном растворителе по сравнению с другим. Например, pK салициловой кислоты в воде 2.97, а пикриновой кислоты (2,4,6-тринитрофенола) – равняется 0.8. Разность $\Delta pK = 2.97 - 0.80 = 2.17$. В среде дифференцирующего растворителя **ацетон** эта разность составляет уже 6.36 ($\Delta pK = 9.53 - 3.17 = 6.36$). Это подтверждает мысль о том, что ацетон является дифференцирующим растворителем в отношении салициловой и пикриновой кислот, поскольку ΔpK этих кислот возрастает в ацетоне более, чем в 3 раза. Это было бы показано на кривых титрования смеси салициловой и пикриновой кислот сильным основанием в воде и в ацетоне:

а) на кривой титрования в **воде** была бы получена кривая, имеющая один скачок, соответствующий совместной нейтрализации обеих кислот (мы не имели бы возможности определить, сколько и какой кислоты найдено при титровании);

б) на кривой титрования этой же смеси в среде **ацетона** получили бы 2 четких скачка, соответствующих количественному титрованию (определению) каждой из кислот (разумеется, первый скачок принадлежал бы оттитровыванию более сильной пикриновой кислоты).

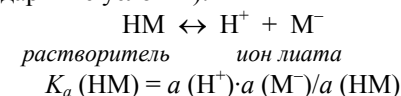
1.1.4. Важнейшие свойства растворителей

Важнейшими свойствами, характеризующими степень соответствия растворителя для тех или иных целей, являются:

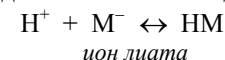
- а) кислотно-основные свойства, т.е. сродство к протону;
- б) сольватирующая способность, обуславливающая взаимодействие растворенного вещества с растворителем;
- в) диэлектрическая проницаемость (постоянная) ДП (ϵ);
- г) донорное число, характеризующее донорно-акцепторное взаимодействие растворенного вещества с растворителем;
- д) константа автопротолиза (ионное произведение) растворителя, определяющая нивелирующе-дифференцирующие свойства растворителя, а также его шкалу кислотности (вернее сказать, протяженность шкалы кислотности растворителя).

1.1.4.1. Характеристика кислотно-основных свойств растворителя

1) Константа *собственной кислотности*, присущей данному растворителю K_a (НМ) – характеризует состояние установившегося кислотно-основного равновесия в среде с условно бесконечной большой ДП, в вакууме или в водном бесконечно разбавленном растворе (так называемые стандартные условия):

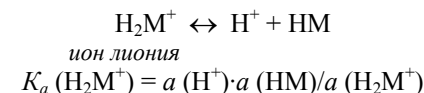


2) Константа *собственной основности ионов лиата растворителя* K_b (М^-) – обратная константе собственной кислотности растворителя, отражающая энергию сродства ионов лиата данного растворителя к протону:

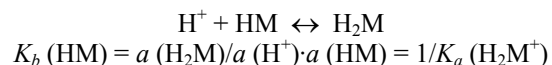


$$K_b (\text{М}^-) = a (\text{НМ}) / a (\text{Н}^+) \cdot a (\text{М}^-)$$

3) Константа *собственной кислотности ионов лиония растворителя* K_a ($\text{Н}_2\text{М}^+$):

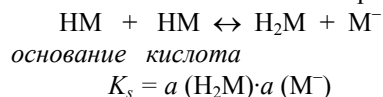


4) Константа *собственной основности растворителя* K_b (НМ) – обратная константе кислотности ионов лиония растворителя:



Константы $K_a(\text{HM})$, $K_b(\text{HM})$, $K_a(\text{H}_2\text{M}^+)$, $K_b(\text{M}^-)$ представляют собой термодинамические константы кислотности (или основности), соответствующие такой среде, в которой практически отсутствуют межйонные взаимодействия.

5) Константа автопротолиза растворителя (ионное произведение), являющаяся его важнейшей кислотно-основной характеристикой, K_s :



Все рассмотренные термодинамические константы взаимосвязаны.

1.1.4.2. Диэлектрическая проницаемость растворителя

Исследования диэлектрических свойств растворителей позволяют выяснить многие вопросы, связанные с процессом растворения анализируемого вещества, поведением веществ в среде данного растворителя и его взаимодействием с реагентами в растворах.

В растворителях с малыми значениями ДП растворенное вещество обычно слабо или даже вовсе не диссоциирует. Между тем, встречаются редкие отклонения от такого правила.

Пример. Хлорная кислота, являющаяся сильной кислотой в среде безводной уксусной кислоты, ДП которой $\varepsilon = 6.6$, почти не диссоциирует в безводной серной кислоте ($\varepsilon = 100.5$).

1.1.4.3. Ионная ассоциация

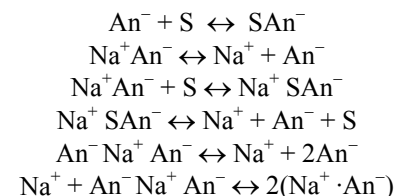
Спектроскопические исследования указывают на отсутствие в водных растворах сильных электролитов нейтральных недиссоциированных молекул, в то время как в растворах слабых электролитов в силу малой диссоциации электролита они (недиссоциированные молекулы) имеются в достаточном количестве. В то же время исследование растворов сильных электролитов показало, что по мере разбавления их электрическая проводимость увеличивается. Это свидетельствует об усилении диссоциации, казалось бы, полностью диссоциированного сильного электролита.

Это было объяснено наличием взаимодействия ионов сильного электролита друг с другом, сопровождающимся образованием ионных пар, т.е. ионы противоположного знака, находящиеся на некотором уда-

лении, образуют ассоциаты – ионные пары или еще более сложные конгломераты, не вносящие вследствие электронейтральности этих частиц вклад в электрическую проводимость раствора электролита.

Ионная ассоциация находится в достаточно тесной связи с ДП растворителя. В общем случае в растворителях с малой ДП наблюдается сильная ассоциация, а в растворителях с большим значением ДП – практическое отсутствие ассоциации, т.е. преобладание процесса диссоциации.

Пример. В растворах электролита, состоящего из какого-нибудь аниона и катиона натрия, в общем случае возможно существование следующих равновесий:



где An^- – симметрично сольватированный анион; S – растворитель; SAn^- – несимметрично сольватированный анион; Na^+ , $\text{Na}^+ \cdot \text{An}^-$, $\text{Na}^+ \text{SAn}^-$ – обозначают соответственно сольватированные ионы натрия, контактную и сольвато-разделенные ионные пары.

Эти равновесия приводят, в конце концов, к снижению электрической проводимости по мере увеличения концентрации раствора. При разбавлении ассоциаты распадаются на более простые соединения, при этом диссоциация протекает полнее.

Таким образом, в растворах электролитов возможно образование различных по структуре и составу ионных пар:

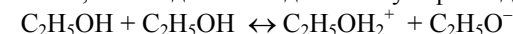
а) контактных $\text{Kt}^+ \cdot \text{An}^-$, представляющих собой ионные пары катионов и анионов;

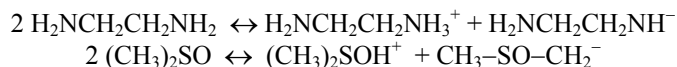
б) сольвато-разделенных ионных пар $\text{Kt}_{\text{сол}}^+ // \text{An}_{\text{сол}}^-$, в которых катионы и анионы разделены сольватными оболочками растворителя.

Существование ионных пар наряду с нейтральными молекулами было доказано физическими и физико-химическими методами исследования (кондуктометрическими, спектральными, рентгенографическими, ЯМР и др. методами).

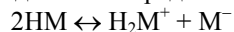
1.1.4.4. Константа автопротолиза растворителя

Почти все растворители, подобно воде, подвергаются автопротолизу. *Например*, этанол, этилендиамин и диметилсульфоксид:





Одни из молекул растворителя реагируют как кислоты, другие – как основания. В общем виде можно представить:



Катионы, образующиеся в процессе самодиссоциации растворителей, ведут себя по отношению к сильным основаниям как кислоты, анионы же по отношению к сильным кислотам – как основания.

Равновесие, установившееся в процессе самодиссоциации растворителя, определяется **константой автопротолиза** K_s :

$$K_s = [\text{H}_2\text{M}] \cdot [\text{M}^-] \text{ или } K_s = a(\text{H}_2\text{M}^+) \cdot a(\text{M}^-)$$

Кислотно-основное равновесие автопротолиза неоднозначно зависит от природы растворителя, его диэлектрической проницаемости ϵ , склонности к образованию водородных связей, от донорно-акцепторного характера, сольватирующей способности и т.д.

Показатель константы автопротолиза $pK_s = -\lg K_s$ служит мерой протяженности шкалы кислотности данного растворителя: для воды $pK_s = 14.0$, этанола $pK_s = 18.75$, диметилформаида 32.0, ацетонитрила 33.3 и т.д. Шкала кислотности растворителя представляет собой предельный диапазон значений pH данного растворителя от $\text{pH} = 0$ [т.е. $a(\text{H}_2\text{M}^+) = 1$] до pH , численно достигающего значения pK_s [т.е. $a(\text{M}^-) = 1$].

Растворители, отличающиеся наибольшими значениями pK_s , как правило, не содержат атомов водорода, способных к диссоциации. Это в основном дипольные апротонные растворители (ДАР), проявляющие ярко выраженное дифференцирующее действие в отношении солей, кислот и оснований. Величины показателей констант автопротолиза растворителей pK_s , определенные разными авторами, в разных школах химиков, отличаются на несколько единиц. Причинами разброса значений констант автопротолиза одного и того же растворителя являются:

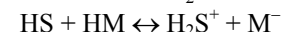
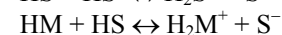
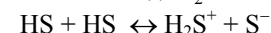
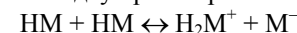
а) недостаточная очистка растворителей, особенно склонных к поглощению из атмосферы паров воды, диоксида углерода и других примесей;

б) неточное соблюдение методик очистки и определения констант автопротолиза;

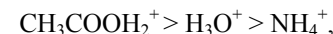
в) применение неточных методов определения воды и других примесей в якобы очищенных и обезвоженных растворителях.

pK_s смешанных растворителей. Добавление соразтворителей, pK_s которых незначительно отличается от pK_s разбавляемого растворителя, практически не изменяет константу автопротолиза среды. При большой разнице в значениях pK_s и природе смешиваемых раствори-

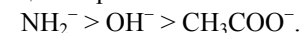
телей константа автопротолиза изменяется существенно. Представим взаимодействия в смеси двух растворителей:



Видно, что в смеси растворителей $\text{HM} + \text{HS}$ имеется два типа ионов лиония H_2M^+ и H_2S^+ и два вида ионов лиата M^- и S^- . Например, в безводной уксусной кислоте, смешанной с водой, теоретически могут находиться ионы $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, H_3O^+ , а также ионы CH_3COO^- и OH^- ; в жидком аммиаке NH_4^+ , NH_2^- , а при прибавлении к нему воды – еще и H_3O^+ , OH^- . При этом кислотные свойства ионов лиония уменьшаются в следующем порядке:



а ионов лиата – следующим образом:



В общем случае для смеси 2-х растворителей возможны пять различных ситуаций.

1. Кислотно-основные свойства одного из растворителей превалируют над таковыми соразтворителя. Это наблюдается при смешивании ДАР (например, метилэтилкетон) с протолитическим растворителем (вода). В этом случае константа автопротолиза определяется ионным произведением протолитического растворителя:

$$K_s(\text{HM}+\text{HS}) = K_s(\text{HM}) = a(\text{H}_2\text{M}^+) \cdot a(\text{M}^-) = K_s(\text{H}_2\text{O}) = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-)$$

2. Кислотно-основные свойства двух растворителей практически одинаковы. Это наблюдается при смешивании растворителей одного и того же класса химических соединений (например, этанол + пропанол). Константа автопротолиза смеси определяется следующим уравнением:

$$K_s(\text{HM}+\text{HS}) = [a(\text{H}_2\text{M}^+) + a(\text{H}_2\text{S}^+)] \cdot [a(\text{M}^-) + a(\text{S}^-)]$$

3. Смешаны основной растворитель (этилендиамин) с более кислым (метанол):

$$K_s(\text{HM}+\text{HS}) = [a(\text{H}_2\text{M}^+)] \cdot [a(\text{S}^-)]$$

4. Кислотные свойства двух растворителей близки, а основные – заметно различаются, как это было бы при смешивании третичного бутанола с ацетоном:

$$K_s(\text{HM}+\text{HS}) = [a(\text{H}_2\text{S}^+)] \cdot [a(\text{S}^-) + a(\text{M}^-)] = [a(\text{H}_2\text{M}^+)] \cdot [a(\text{S}^-) + a(\text{M}^-)]$$

5. Основные свойства растворителей близки, хотя кислотные сильно различаются (например, диметилсульфоксид + вода):

$$K_s (\text{HM}+\text{HS}) = [a (\text{M}^-)] [a (\text{H}_2\text{M}^+) + a (\text{H}_2\text{S}^+)]$$

Из представленных ситуаций видно, что сольватация ионов H^+ в смешанных растворителях осуществляется молекулами обоих растворителей (с образованием ионов H_2M^+ , H_2S^+), если их основные свойства мало отличаются друг от друга (п.2), или одним растворителем, основность которого значительно превышает основность соразтворителя (п.4).

Ионами лиата будут анионы растворителей (M^- , S^-), если кислотные свойства растворителя и соразтворителя близки (п.2), либо преимущественно анионы растворителя, кислотные свойства которого выше, чем у соразтворителя (см. п.5).

Преимущества смешанных растворителей. Смешанные растворители имеют ряд неоспоримых преимуществ перед индивидуальными, так как они могут быть получены, исходя из свойств, природы индивидуальных растворителей, дающих возможность при смешивании прогнозировать желаемые свойства и удлинять шкалу кислотности для количественного дифференцированного титрования различных смесей электролитов.

1. Одним из важнейших преимуществ смешанных растворителей является высокая растворяющая способность в отношении веществ, плохо или вовсе нерастворимых в индивидуальных растворителях. Отмечено, что растворимость веществ в различных растворителях зависит от полярности молекул растворителя и растворенного вещества: полярные молекулы более растворимы в полярных растворителях, чем в неполярных. Неполярные молекулы, в свою очередь, лучше растворяются в неполярных растворителях.

2. Соразтворители очень часто препятствуют образованию осадков или эмульсий, образующихся в процессе взаимодействия реагирующих веществ в гомогенных системах.

3. Подбором соответствующих смесей растворителей можно изменить в желаемую сторону нивелирующе-дифференцирующие свойства среды. В которой проводится дифференцированное титрование смесей электролитов, и снижать вязкость растворителя, отличающегося высокими дифференцирующими свойствами, но непригодного из-за высокой его вязкости.

4. Добавки дешевых, чаще всего инертных растворителей, к дорогостоящим растворителям с высоко-дифференцирующими свойствами, снижают расходы на реагенты, улучшают эффективность их использования, повышают точность эксперимента, предотвращают протекание нежелательных побочных реакций.

1.1.5. Классификация растворителей по признакам полярности

Растворители по признакам полярности делят на следующие группы:

1. **Неполярные и малополярные** растворители (углеводороды и их производные - бензол, гексан, тетрахлорид углерода и т.д.), не содержащие ни подвижных протонов, ни донорных атомов, способных к образованию координационных связей. В таких растворителях возможна только физическая сольватация, обусловленная слабыми и короткодействующими ван-дер-ваальсовыми силами.

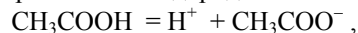
2. **Полярные** растворители, характеризующиеся наличием донорных атомов, но не содержащие подвижных протонов: кетоны (ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон), простые эфиры и диоксан, третичные амины (пиридин).

3. **Полярные** растворители, содержащие донорные атомы и **подвижные протоны** (вода, алифатические спирты, карбоновые кислоты, первичные и вторичные амины и др.).

В растворителях последних классов возможны физическая и химическая сольватации. Физическая сольватация наблюдается главным образом для недиссоциированных молекул, а также для ионов, недостаточно склонных к образованию координационных связей (многие анионы, ионы щелочных и щелочноземельных металлов - Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , органические ионы). Образование сольватов недиссоциированными молекулами обусловлена ван-дер-ваальсовыми и диполь-дипольными взаимодействиями, а образование сольватированных ионов ($\text{Ион} \cdot n\text{S}$) - ион-дипольными взаимодействиями. До настоящего времени не существовало приемлемой теории оценки чисел гидратации и особенно сольватных чисел ионов, образующих сольватную оболочку с молекулами растворителя. Имеются отдельные сведения по n_s ионов, определенных разными зарубежными и отечественными исследователями, но они, как правило, отличаются друг от друга на несколько единиц. Например, гидратное число иона K^+ равно 16 по Реми и 1.9 - по Робинсону-Стоксу и несмотря на корректность исходных предположений эти данные могут рассматриваться в качестве первого приближения, не более. **Плазмоподобная теория растворов электролитов**, разработанная Балдановым М.М. и Тангановым Б.Б., позволяет однозначно оценивать сольватные числа любого иона в любом растворителе. Так, теория дает для иона K^+ в воде величину $n = 2.0$.

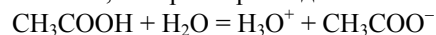
Процесс диссоциации, т.е. растворения вещества в растворителе, протекает, как здесь отмечалось и еще будет отмечено, достаточно

сложно. Например, уравнение диссоциации молекул уксусной кислоты в водном растворе на ионы водорода и ионы ацетата:

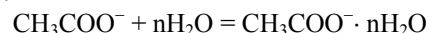


не отображает всех процессов, которые в действительности протекают при растворении уксусной кислоты в воде.

Диссоциация уксусной кислоты проходит под влиянием молекул растворителя H_2O , который является самым распространенным и используемым в качестве среды для проведения реакций. Молекулы H_2O воздействуют на молекулы уксусной кислоты. В растворе происходит ряд процессов взаимодействия между молекулами растворимого вещества, т.е. уксусной кислоты в данном примере, и молекулами растворителя, т.е. воды. Эти процессы сопровождаются образованием новых частиц. В рассматриваемом примере молекулы воды отрывают от молекул уксусной кислоты ион H^+ , который присоединяет к себе молекулу H_2O :

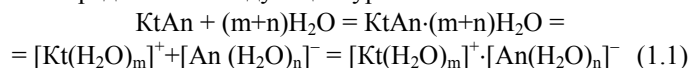


Таким образом образуется гидратированный ион H^+ , который называется ионом гидроксония. Ионы ацетата в свою очередь взаимодействуют с молекулами воды и образуют ионы ацетата, гидратированные молекулами H_2O :



Значит, при электролитической диссоциации уксусной кислоты в водном растворе образуются ионы H^+ и CH_3COO^- не в чистом виде, а в виде гидратированных ионов гидроксония и ацетата.

В общем виде процесс электролитической диссоциации в водном растворе для электролита KtAn в зависимости от размеров и заряда ионов можно представить следующим уравнением:



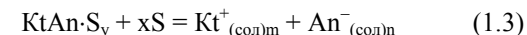
В водном растворе электролит KtAn под воздействием $(m+n)$ молекул H_2O , образует Kt^+ , гидратированный m молекулами воды и An^- , который присоединяет к себе n молекул воды.

В действительности же процесс электролитической диссоциации в водном растворе протекает еще более сложно. Молекулы электролита KtAn не сразу распадаются с образованием гидратированных ионов, а сначала присоединяют молекулы H_2O или другого растворителя, как это показано в уравнении (1.1). В зависимости от природы и свойств растворителя процесс (1.1) может остановиться на любом из равновесий, т.е. преобладающим процессом может быть либо образование сольватов (например, в неполярных растворителях с низкими значениями диэлектрических постоянных), либо образование сольватированных ионов (в полярных растворителях со слабыми кислотно-основными свойствами и

достаточно высокими диэлектрическими проницаемостями), либо образуются ионные пары или ассоциаты сольватированных ионов (в малополярных растворителях с невысокими диэлектрическими постоянными). При этом образуются непрочные соединения, называемые сольватами (гидратами), а процесс, который происходит в растворе исследуемого вещества - процесс образования сольватов:

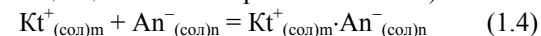


Молекулы электролита KtAn присоединяют к себе n молекул растворителя с образованием сольватов. Процесс образования сольватов называется сольватацией. В частном случае водных растворов продукты присоединения молекул воды к молекулам растворителя называются гидратами, а процесс образования гидратов - гидратацией. Образовавшиеся сольваты под воздействием новых молекул растворителя распадаются на сольватированные ионы. Происходит процесс диссоциации сольватов:

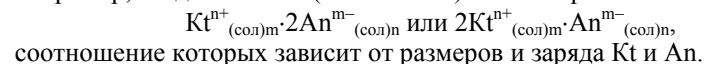


Сольватированный продукт $\text{KtAn} \cdot \text{S}_y$ под влиянием x молекул растворителя образует Kt^+ , сольватированный m молекулами растворителя и An^- , сольватированный n молекулами растворителя.

На этом взаимодействие растворителя с растворенным веществом не прекращается. Образующиеся сольватированные ионы соединяются друг с другом. Данный процесс является процессом образования ионных пар (или ассоциацией сольватированных ионов):



При ассоциации сольватированных ионов образуются ионные пары или двойники. Этот процесс особенно наблюдается в среде растворителей с низким значением диэлектрической проницаемости ϵ , т.е. в среде таких растворителей, в которых происходит сильное взаимодействие между противоположно заряженными ионами. В подобных средах образуются не только двойники, но и значительно сложные ассоциаты, например, соединяются 3 (или больше) сольватированных иона:



Вообще, явление сольватации заключается в том, что ионы в растворе движутся вместе с некоторой частью растворителя, вступившего с ним во взаимодействие, и нарушают структуру растворителя. Явление сольватации обязано тому, что заряженная частица (ион), появившаяся среди молекул растворителя, изменяет свойства и порядок распределения их в растворе. Если молекулы растворителя имеют дипольный момент, то они взаимодействуют с ионами, образуя сольватные оболочки.

Сольватация может возникать и за счет некулоновских - химических сил.

Многие соли образуют гидраты и сольваты не только в растворах, но и в твердом состоянии. К такому комплексообразованию склонны почти все соли. Например, образование гидратов солей меди является типичным процессом комплексообразования. В таких соединениях связь между ионами и молекулами H_2O чисто химическая, она обусловлена обычной координационной валентностью, типичной для комплексных соединений.

Бокрис различает первичную и вторичную сольватацию. Первичная сольватация состоит в прочном связывании ионами молекул растворителя. Такие связанные молекулы совершают броуновское движение вместе с ионом, как целое. Вторичная сольватация представляет электростатическое взаимодействие молекул растворителя с первично сольватированным ионом. При попадании иона вещества, несущего определенный положительный или отрицательный заряд в раствор, вокруг этого иона (в пространстве среды) ориентируются диполи молекул растворителя своими концами, имеющими противоположный заряду иона заряд. При максимальном числе присоединенных диполей вокруг системы устанавливается так называемая "сольватная оболочка". Внутри этой оболочки также могут попасть диполи растворителя, не присоединившиеся к иону, т.е. "свободные диполи". На самом деле в растворе очень много ионов и молекулы растворителя могут присоединяться к каждому, поэтому иногда один диполь присоединяется к двум ионам вещества (разноименными полюсами) (множественный случай). Т.е. в растворе существуют системы, в которых на определенное количество ионов приходится определенное число молекул растворителя. Таков процесс гидратации ионов в воде.

Самойлов рассматривал гидратацию не как связывание ионами того или другого числа молекул воды, а как влияние ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды. Оказывается, некоторые ионы уменьшают подвижность ближайших молекул воды, а около других ионов подвижность воды становится большей. Последнее явление названо Самойловым отрицательной гидратацией.

1.1.6. Методы определения сольватных чисел

Как и в исследовании структуры растворителей, процесс сольватации ионов (в водных растворах – гидратации ионов) может быть рассмотрен с помощью множества физических методов и свойств, таких как:

- вязкость;
- диэлектрическая проницаемость и время релаксации;
- диффузия ионов и самодиффузия молекул растворителя в ионных растворах;
- поглощение ультразвука;
- поверхностное натяжение;
- дифракция рентгеновских лучей и ядерно-магнитный резонанс;
- инфракрасная и рамановская спектроскопия.

Кроме перечисленных методов, числа сольватации находят из данных по плотности, диализу, термодинамическим и электрохимическим свойствам растворов.

При этом отметим, что ни один из методов не обладает универсальностью и не дает полное представление этого сложного процесса. Известные в литературе данные, полученные разными методами, имеют значительный разброс для одного и того же иона. Это можно объяснить тем, что практически во всех случаях связь изучаемых свойств с сольватацией рассматриваются косвенно и иногда делаются произвольные, ничем не оправданные допущения.

Здесь мы рассмотрим наиболее изученные, достаточно хорошо описанные методы, с помощью которых устанавливают, сколько именно молекул растворителя связано с ионами, т. е. определяют сольватные числа. Одним из таких способов является расчет на основании данных **по числам переноса**. Число переноса катиона - это отношение подвижности катиона (b_+) к сумме подвижностей катиона и аниона:

$$t_+ = b_+ / (b_+ + b_-) \quad (1.5)$$

Соответственно число переноса аниона - отношение подвижности аниона (b_-) к сумме подвижностей аниона и катиона

$$t_- = b_- / (b_+ + b_-) \quad (1.6)$$

В сумме числа переноса аниона и катиона равны 1:

$$t_+ + t_- = 1 \quad (1.7)$$

Определяют эти числа по изменению концентрации в анодном и катодном пространстве (на основании схемы Гитторфа):

$$t_+ = \Delta C_a / (\Delta C_a + \Delta C_k) \quad (1.8)$$

$$t_- = \Delta C_k / (\Delta C_a + \Delta C_k) \quad (1.9)$$

Подсчитанные таким путем числа переноса будут, безусловно, правильными, если изменение концентрации в катодном или анодном пространствах является результатом только перемещения и разрядки ионов. Однако, если катионы (и анионы), двигаясь к катоду (или аноду), не только уходят сами из анодного (катодного) пространства, но и уносят некоторое количество растворителя, то изменение concentra-

ции в катодном (и анодном) пространстве будет также следствием переноса растворителя ионами.

Введем понятие истинной подвижности $b_{ис}$, в отличие от обычно определяемой подвижности b , которую принято называть кажущейся подвижностью. Соответственно введем истинные и кажущиеся числа переноса. Установим между ними соотношение. При прохождении одного фарадея электричества анионы переносят в сторону анода $(1 - \omega) n_a$ молей воды. Всего из анодного в катодное пространство будет перенесено B молей воды:

$$B = (1 - \omega_k) n_a - \omega_k n_a \quad (1.10)$$

Однако, данный способ определения количества переносимой воды недостаточно точен, т. к. с его помощью устанавливается только разность в этих количествах.

Другой, *один из распространенных методов определения чисел сольватации* состоит в том, что к раствору электролита добавляют неэлектролит - вещество, которое не переносится током (чаще всего это сахар).

В первом приближении можно считать, что сахар не вступает в сольватную оболочку. Тогда концентрация сахара либо будет уменьшаться, если количество принесенной воды будет превышать количество унесенной, либо увеличиваться, если соотношение будет обратным.

При исследовании подвижности по изменению концентрации сахара или какого-либо другого инертного вещества затруднения возникают из-за того, что трудно подобрать такое инертное вещество, которое бы само не вступало в сольватную оболочку иона и не переносилось бы с ним. Например, Изгарышев показал, что сахар образует продукты присоединения с ионами цинка и кадмия.

Изменение концентрации неэлектролитов, которое наблюдается в катодном или анодном пространстве, является результатом сольватации обоих ионов, и, следовательно, этим путем можно определить только разницу между числами сольватации обоих ионов. Однако, если число сольватации одного иона принять за стандарт, тогда можно сравнить числа сольватации между собой.

Существует *метод определения чисел сольватации*, основанный на оценке радиуса иона непосредственно из *закона Стокса*, т.е. исходя из уравнения

$$ze = 6\pi\eta b \quad (1.11)$$

По этому уравнению, из подвижности и вязкости среды, определяют величину r_s , а на основании r_s - объем иона $4/3\pi r_s^3$. А объем чистого (несольватированного) иона, найденный на основании кристаллогра-

фического радиуса иона, равен $4/3\pi r_{кр}^3$. Разность между этими объемами является объемом сольватной оболочки:

$$\Delta V = 4/3\pi r_s^3 - 4/3\pi r_{кр}^3 \quad (1.12)$$

Если этот объем разделить на объем молекулы растворителя, то можно найти число сольватации иона. На основании таких данных показано, что водная оболочка вокруг иона состоит из нескольких слоев молекул воды.

Близким по идее к этому методу является *метод диффузии*. По этому методу, исходя из скоростей диффузии, определяют коэффициент диффузии D :

$$D = k_B T / 6\pi\eta r_s \quad (1.13)$$

По значению коэффициента диффузии (оценка которого является самостоятельной проблемой) определяют радиус r_s и объем V_s сольватированного иона. Вычитая из полученного объема собственный объем иона V , находят объем сольватной оболочки и определяют числа сольватации.

Аналогичным является метод, основанный на *определении скорости прохождения ионов через мембраны*. Кроме рассмотренных выше, существует ряд методов, в которых определяется сольватация всей соли, т.е. обоих ионов. Обычно эти способы основаны на влиянии электролитов на различные свойства растворов неэлектролитов.

Один из наиболее распространенных методов основан на изучении *влияния солей на растворимость неэлектролитов*.

При добавлении солей понижается растворимость жидкостей. Это явление называется "высаливанием". Одной из причин высаливания является сольватация солей молекулами растворителя, в результате чего свободных молекул растворителя в растворе становится меньше и растворимость неэлектролита падает. Если предположить, что для растворения данного количества неэлектролита требуется определенное количество молекул растворителя, то по уменьшению растворимости можно определить, какое количество воды связано электролитом. Например, в отсутствие соли 3 моль фенола растворяется в 55.5 моль (1000 г) воды, а в однонормальном водном растворе NaCl растворяется 2 моль фенола. Если 3 моль фенола соответствует 55.5 моль воды, то 2 моль фенола соответствует только 37 моль; 18.5 моль воды не участвует в растворении. Таким образом, 18.5 моль (диполей) воды участвует в образовании гидратных оболочек с ионами Na^+ и Cl^- . Способ дает возможность оценки суммарного числа гидратных чисел.

Сольватные числа также можно разделить по влиянию солей на *распределение неэлектролитов между несмешивающимися фазами*, например на распределение фенола между водой и бензолом, в котором

соль практически нерастворима. Прибавление соли смещает распределение фенола в сторону увеличения концентрации бензольного раствора. Исходя из изменения константы распределения, определяют числа гидратации.

О.Я. Самойловым был предложен *термохимический метод* определения чисел гидратации ионов. Метод основан на представлениях о том, что протон в растворе не закреплен за определенной молекулой воды и известное время пребывает у каждой молекулы. Благодаря этому можно считать, что протон сообщает всем молекулам воды определенный заряд и что каждая молекула воды выступает как положительный ион, с зарядом, в n раз меньшим заряда протона, если n - число молекул воды, приходящихся на один протон. Самойлов объясняет это наличием положительного заряда. На молекулах воды происходит их некоторое дополнительное отталкивание от положительных ионов и притяжение к отрицательным. Заряды в основном сказываются на взаимодействии воды с катионами, размеры которых обычно меньше размеров анионов. Дополнительное отталкивание уменьшает положительные тепловые эффекты и увеличивает отрицательные. Основываясь на этом, Самойлов разработал термохимический метод определения чисел гидратации. Эти числа для катионов щелочных металлов равны примерно 4, а для анионов от 4 до 5. Автор считает, что гидратное число 4 соответствует наименьшему нарушению структуры воды при образовании раствора с ионами.

1.1.7. Электростатическая концепция ион-дипольного взаимодействия и характеристик сольватированных ионов

Существует *неэмпирический способ расчета* сольватных чисел ионов в растворах, предложенный Балдановым и Тангановым. Согласно ему, заряд иона, $q_i = z_i e$ в жидком, несжимаемом полярном диэлектрике экранируется ближайшим окружением из молекул растворителя, образующим сольватную оболочку. Взаимодействие ион-дипольное. Соответствующие потенциалы будут равны:

$$\varphi_i = z_i e / \varepsilon r_i \quad \varphi_d = p / \varepsilon R_s^2 \quad (1.14)$$

где ε - диэлектрическая постоянная, R_s - радиус молекулы растворителя.

Потенциал центрального иона в диэлектрической среде нейтрализуется дипольными потенциалами φ_d молекул растворителя (числом n_s):

$$\varphi_i - n_s \varphi_d = \varphi_p \quad (1.15)$$

где φ_p - результирующий потенциал.

На сольватный комплекс оказывают влияние внешние условия, например температура. При проведении сольватации температура должна оставаться постоянной, иначе будет проходить процесс разрушения сольватных систем, т.к. будет увеличиваться энергия теплового движения. Если уравнение (1.15) преобразовать в уравнение разности ион-дипольной энергии, то, следуя из полученного уравнения (1.16), граница сольватного комплекса обрывается энергией теплового движения $5k_B T/2$, в виде очевидного условия $e \varphi_p = 5k_B T/2$, т.е. полученная разность между энергиями иона и молекул растворителя будет компенсироваться на границе сольватной системы тепловой энергией самой среды $5k_B T/2$:

$$z_i e^2 / \varepsilon r_i - n_s p e / \varepsilon R_s^2 = 5k_B T/2 \quad (1.16)$$

Здесь n_s - число молекул растворителя в сольватном комплексе и k_B - постоянная Больцмана.

Значит, сольватное число n_s будет определяться соотношением:

$$n_s = z_i e R_s^2 / r_i p - 5k_B T \varepsilon R_s^2 / 2 p e \quad (1.17)$$

где z_i и r_i - заряд и радиус иона.

Таковы основные способы вычисления значений сольватных чисел. Для некоторых ионов эти значения приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Числа гидратации ионов по данным различных авторов

Автор	Метод	Числа гидратации					
		Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	NH_4^+
I	a			16	14	13	1
II	b	14	8.4	5.4			
III	b			22			
IV	b		16.9	9.6	6.4	4.7	10.7
V	c	5	3	4			
VI	d	7	3.5	1.9	1.2		
VII	e	4.6	3.3	2.0	1.3	1.0	1.2

Примечание: I - Реми; II - Уолборн; III - Розенфельд; IV - Смит; V - Бринтмиггер; VI - Робинсон и Стокс; VII - Балданов и Танганов. Методы: a - Подвижность ионов; b - Коэффициент диффузии; c - Скорость диффузии через мембрану; d - Зависимость коэффициентов активности от концентрации; e - Плазмоподобная теория растворов электролитов.

Другим существенным параметром сольватированного иона является его масса.

Данные оценок сольватных чисел ионов n_s по уравнению (1.17), приведенные в таблице, позволяют по формуле

$$m_s = n_s M + m_i \quad (1.18)$$

оценить массу сольватированных ионов m_s , являющуюся определяющим параметром при исследовании кинетических характеристик растворов электролитов (электропроводность, вязкость, диффузия, теплопроводность и т.п.)

Кроме прежних принятых обозначений, M - молярная масса растворителя; m_i - масса иона. Массы некоторых сольватированных ионов приведены в табл. 1.2.

Перейдем к радиусам сольватированных ионов. В основе современных методов определения радиусов сольватированных ионов лежат теории Стокса и Стокса-Эйнштейна для вязкостей растворов электролитов, справедливые для движения малых ионов. Но при этом теория не дает критерия малости размеров ионов. Применяется также произведение Вальдена-Писаржевского $\eta_0 \lambda_0 = \text{const}$, которое считалось универсальным. Установлено, что это произведение не постоянно при переходе к средам, отличным от воды, так как радиусы сольватированных ионов неодинаковы. Все это предопределяет ограниченный выбор значений радиусов сольватированных ионов в различных средах.

Таблица 1.2

Характеристики гидратированных ионов

Ион	Радиус иона, $r_s \cdot 10^{-8} \text{ см}$	Масса иона m_i	Гидратное число, n_s	Масса гидратированного иона, m_s	Радиус*) гидратированного иона, $r_s \cdot 10^{-8} \text{ см}$
Li^+	0.78	6.9	4.64	90.4	3.79
Na^+	0.98	23	3.34	83.1	3.39
K^+	1.33	39	1.60	75.1	2.66
Rb^+	1.64	85.4	1.30	114.3	2.48
Cs^+	1.83	132.9	0.98	155.9	2.25
NH_4^+	1.68	18	1.23	40.1	2.43
F^-	1.33	19	2.01	55.1	2.87
Cl^-	1.81	35.5	1.01	53.7	2.28
Br^-	1.96	79.9	0.75	93.4	2.12

*) Литературные значения $r_s \cdot 10^{-8} \text{ см}$ для ионов: Li – 3.70, Na – 3.30.

По нашей концепции они могут быть вычислены на основе модели колеблющихся с плазмоподобной частотой частиц в растворах электролитов с использованием дисперсионного уравнения Власова.

Молекулы растворителя в сольватном комплексе совершают регулярные отклонения от своих равновесных координат, а это порождает локальные изменения плотности заряда, для которых выполняется в общем виде дисперсионное уравнение Власова:

$$\omega = \omega_L \cdot [1 + (3/2) \cdot k^2 r_D^2] \quad (1.19)$$

Здесь $\omega_L = (4\pi z_i z_D e^2 n_0 / m)$ - ленгмюровская плазменная частота; $z_i e$, $z_D e$ - заряды иона и диполя растворителя; $n_0 = n_s / V = n_s / (4/3) \cdot \pi r_s^3$ - плотность зарядов, в рассматриваемом случае число молекул растворителя в сольватном комплексе, n_s - сольватное число, M - масса молекулы растворителя, r_s - радиус сольватированного иона.

Дипольный заряд равен $z_D e = p/l$, где p - дипольный момент и l - дипольное расстояние для растворителя.

Уравнение Власова (1.19) учитывает частотную и пространственную дисперсию и потому является наиболее общим дисперсионным уравнением для системы зарядов с любой геометрией. Параметр затухания kr_D , где k - волновое число, r_D - дебаевский радиус, имеет пределы изменения $0 \leq kr_D \leq 1$. При $kr_D = 0$ пространственная дисперсия отсутствует, колебания частиц не вызываются из-за отсутствия частоты, распределение вещества и заряда однородное и изотропное. Таковы твердые тела с кубической решеткой и только те растворы электролитов, в которых могут возбуждаться плазменные колебания системы ионов с частотой $\omega = \omega_L$. При рассмотрении ионов электролита в растворах как системы зарядов имеет место $kr_D = 1$, т.е. пространственная дисперсия максимальна, колебания затухающие, но поддерживаются при частоте внешнего возмущения.

$$\omega = 5/2 \omega_L = (5/2) \cdot (4\pi z_i z_D e^2 n_0 / m)^{1/2} \quad (1.20)$$

Распределение вещества и заряда в данном случае сферически-симметричное. Если умножить выражение (1.20) на постоянную Планка h и иметь в виду, что полная энергия $h\omega$ равна $(3/2)k_B T$ (при сферически-симметричном распределении учитываются все три степени свободы), то получится выражение (1.21), в которое введены значения n_0 и $z_D e$, приведенные ранее:

$$r_s = (25 z_i p e n_s h^2 / 3 m k_B^2 T^2)^{1/2} \quad (1.21)$$

Значения радиусов сольватированных ионов в воде, рассчитанные по уравнению (1.21), также приведены в табл.1.2.

Как видно из табл.1.1 и 1.2, оцененные сольватные числа и радиусы сольватированных ионов находятся в удовлетворительном соответствии с литературными данными, и рассматриваемая модель оценки

n_s и γ_s вполне применима для дальнейшего использования в качестве базы при определении таких транспортных свойств растворов сильных и слабых электролитов, как электропроводность, вязкость, диффузия и теплопроводность.

Химическая же сольватация обусловлена образованием координационных связей между молекулами растворителя и частицами растворенного вещества. Она характерна для большинства катионов переходных и некоторых непереходных металлов. Например, в воде такие катионы образуют аквакомплексы стехиометрического состава: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2-}$ и т.д.

Установлено, что если растворитель или растворенное вещество содержит подвижные протоны, то химические взаимодействия при сольватации могут идти вплоть до **переноса протона между взаимодействующими частицами**. Такие процессы относятся к кислотно-основным (протолитическим). Они подробно будут рассмотрены в последующем (см. **III. Реакции с переносом протона**).

Отметим, что сольватация сопровождается изменением степени упорядоченности молекул растворителя, поэтому при изучении сольватации необходимо учитывать не только энтальпийный (теплотный), но и энтропийный фактор. В **неполярных** и **малополярных** растворителях молекулы растворителя и растворенного вещества мало упорядочены. Сольватационные энтропийные эффекты для таких сред невелики. Для **полярных** растворителей, молекулы которых способны к ассоциации за счет образования внутри- и межмолекулярных водородных связей (вода, спирты, карбоновые кислоты), степень упорядоченности бывает весьма и весьма значительна.

Введение растворенного вещества может привести либо к дополнительному структурированию растворителя (при этом энтропия растворителя уменьшается), либо и к частичному разрушению его структуры (энтропия растворителя увеличивается). Поэтому малые по размеру и высокозаряженные ионы - Li^+ , Na^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , F^- - оказывают структурирующее действие на воду, а большие по размеру ионы малого заряда - NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- оказывают деструктурирующее действие. Роль энтропийных факторов важна при рассмотрении процессов комплексообразования в растворах [см. **Реакции с переносом электронных пар (Комплексонометрическое титрование)**], сопровождающихся достаточно глубокой перестройкой сольватных оболочек реагирующих частиц.

1.1.8. Учет электростатических взаимодействий

Электростатические взаимодействия приводят к значительным отклонениям в поведении системы от идеального. Учесть отклонения от идеального, т.е. предусмотреть влияние электростатических факторов можно с помощью **метода активностей**: вместо концентраций реагирующих частиц $[A]$ используют величины, называемые активностями a_A . Численные значения активностей выбирают таким образом, чтобы форма функциональной зависимости для свободной энергии

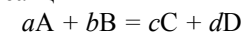
$$G_A = G_A^0 + nRT \cdot \ln[A]$$

сохранялась и для реальных растворов:

$$G_A = G_A^0 + nRT \cdot \ln a_A$$

Следовательно, **активность** - это та концентрация, которую имел бы компонент воображаемого идеального раствора, обладающего теми же термодинамическими свойствами, что и данный реальный раствор и имеет размерность (моль/л).

Тогда для общей реакции



с учетом активностей получаем константу равновесия - выражение закона действующих масс:

$$K^0 = a_C^c \cdot a_D^d / a_A^a \cdot a_B^b,$$

применимое к любым химическим системам - как идеальным, так и реальным.

В общем случае формулировка закона действующих масс гласит: **в состоянии химического равновесия отношение произведений активностей продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению активностей исходных веществ, есть величина постоянная при данных температуре, давлении и в данном растворителе**.

Отношение активности частицы к ее равновесной концентрации

$$\gamma_A = a_A / [A]$$

называется **коэффициентом активности**. Коэффициенты активности ионов в растворах электролитов могут служить мерой электростатических взаимодействий в системе. Для идеальных растворов электростатические взаимодействия пренебрежимо малы, активности приравняются равновесным концентрациям, тогда $\gamma = 1$.

Известно несколько методов определения и расчета коэффициентов активности. Поскольку электростатические взаимодействия весьма заметны в растворах электролитов, то остановимся на расчетах коэффициентов активности ионов. Они зависят от **ионной силы**, вычисляемой по известному уравнению

$$I = (1/2) \cdot \sum [A_i] \cdot z_i^2$$

где z_i - заряд иона A_i ; Σ - сумма всех ионов, присутствующих в растворе. Ионная сила учитывает электростатическое влияние всех ионов в растворе. Она имеет размерность концентрации и для растворов сильных I-I электролитов численно равна ей.

Одним из наиболее применяемых методов определения коэффициентов активности индивидуальных ионов является оценка по приближению Дебая-Хюккеля

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

в случае, когда $I \leq 0.01$ М, и

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2(I)^{1/2} / [1 + aB(I)^{1/2}]$$

если $I = 0.01-0.1$ М, где A и B - константы, зависящие от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для воды при 298 К $A \approx 0.5$ и $B \approx 0.33$); a - эмпирическая константа, учитывающая размеры ионов и характеризующая среднее расстояние сближения сольватированных ионов в предположении, что они являются жесткими сферами. Значение a можно приближенно было принято считать постоянным, не зависящим от природы иона и равным $\sim 3 \cdot 10^{-8}$ см (хотя с этим трудно согласиться).

В разбавленных растворах ($I < 0.1$ М) коэффициенты активности ионов меньше единицы, но при $I \rightarrow 0$ величина $\gamma_i \rightarrow 1$. Растворы с очень низкой ионной силой ($I < 0.0001$ М) можно считать идеальными. При высоких ионных силах коэффициенты активности начинают зависеть от природы ионов, а затем и от общего состава раствора. В этих случаях для нахождения коэффициентов активности следует пользоваться конкретными справочными данными. В очень концентрированных растворах (ионная сила больше единицы) коэффициенты активности ионов могут быть намного больше единицы. Причиной этого считается связывание значительного количества растворителя в результате сольватации ионов и, таким образом, в увеличении кажущейся концентрации ионов. При ионных силах от 0.1 до 0.5 М во многих случаях хорошие результаты дают расчеты по уравнению Дэвиса:

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2(I)^{1/2} / [1 + aB(I)^{1/2}] + CI$$

где a и C - константы (подбирают эмпирически для каждого конкретного электролита).

Экспериментально определить коэффициенты активности отдельных ионов невозможно, так как нельзя получить раствор, содержащий ионы только одного сорта. Опытным путем можно было измерить лишь средний коэффициент активности γ_{\pm} ионов электролита $A_m B_n$,

который связан с коэффициентами активности составляющих его ионов A^{n+} и B^{m-} следующим образом:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n)^{(m+n)}$$

Уравнения Дебая-Хюккеля и Дэвиса пригодны в первом приближении и для расчетов коэффициентов активности незаряженных молекул (неэлектролитов). В этих случаях $z_i = 0$ и в уравнениях Дебая-Хюккеля коэффициент активности неэлектролита равен единице при ионной силе $I \leq 0.1$ М, при больших значениях ионной силы необходимо использовать уравнение Дэвиса, которое для неэлектролитов превращается в $\lg \gamma = CI$. Константа C в этом случае называется **солевым коэффициентом**, зависящим от диэлектрической проницаемости неэлектролита ε . Для веществ с низкой ε (газы, сахара, белки) $C > 0$, $\gamma > 1$. Для таких веществ наблюдается эффект “высаливания”, т.е. уменьшение их растворимости в воде в присутствии электролитов. Для веществ же с высокой ε (например, для HCN $\varepsilon = 111$) $C < 0$, $\gamma < 1$.

Все, что было сказано выше, свидетельствует о непростой ситуации с коэффициентами активности как гидратированных или сольватированных ионов, так и нейтральных молекул (неэлектролитов), для которых до сего времени не было разработано единой, всеохватывающей теории, позволяющей однозначно рассчитывать γ . Допускается неоправданно большое число подгоночных параметров при изменениях концентраций одного и того же растворенного вещества и природы растворителя.

Теория гидродинамических флуктуаций в растворах симметричных и несимметричных, сильных и слабых электролитов Балданова – Танганова дает возможность оценивать коэффициенты активности и отдельных ионов, и недиссоциированных молекул, а также транспортные свойства во всем диапазоне изучаемых концентраций (от 0 до 4-5 моль/л) в любом растворителе.

1.1.9. Плазмоподобная концепция растворов электролитов

Растворы любых сильных и слабых электролитов рассматриваются как система зарядов, к которой применима гидродинамическая и плазмоподобная концепция.

Растворы электролитов по своим основным параметрам [Ахиезер И.А., Ахиезер А.И. Электромагнетизм и электромагнитные волны.–М.: Высшая школа, 1985] занимает положение, близкое к низкотемпературной плазме, характеризуемой температурой, степенью ионизации, плотностью, частотой колебаний, параметром экранирования (табл.1.3).

Диссоциация любого электролита на ионы и его рекомбинация в нейтральные молекулы (или в некоторых случаях - в ассоциаты) протекают с определенной скоростью V_1 (прямая) и V_2 (обратная реакция) и с соответствующими константами скоростей (k_1 и k_2):

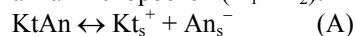


Таблица 1.3

Плазма	T, K	α	ν	ρ	r
Низкотемперат. газовая	$10^4 \dots 10^5$	до ∞	$10^8 \dots 10^{16}$	$10^8 \dots 10^{20}$	$10^{-4} \dots 10^{-3}$
Плазма твердого тела	до 10^4 , П: $T < 10^2$	М: $\alpha \approx 1$ П: $\alpha \ll 1$ Д: $\alpha \approx 0$	$10^{13} \dots 10^{15}$	$10^{21} \dots 10^{22}$, П: $10^{16} \dots 10^{18}$	$10^{-7} \dots 10^{-5}$
Растворы электролитов	273... 350	0 ... 1	$10^{10} \dots 10^{13}$	$10^{16} \dots 10^{22}$	$10^{-9} \dots 10^{-7}$

Примечания: α - степень ионизации; ν - Частота колебания, c^{-1} ; ρ - плотность, cm^{-3} ; r - параметр экранирования, cm .

М - металлы; П - полупроводники; Д - диэлектрики.

При фиксированной концентрации $KtAn$ средняя длина свободного пробега сольватированных ионов Kt_s^+ и An_s^- конечна, их движение финитное, причем длина свободного пробега (l) определяется концентрацией электролита: если $C_1 < C_2$, то $l_1 > l_2$.

Но согласно общим положениям классической механики, любое одномерное финитное движение есть колебательное, имеющее предельные циклы, со скоростями V_1 и V_2 , на основании которых было выведено соотношение для гармонического колебания с частотой

$$\omega = (k_1 k_2 C_0)^{1/2}$$

где C_0 - равновесная концентрация электролита.

Рассматривая растворы электролитов как систему зарядов, можно записать полную внутреннюю энергию:

$$W = m_s U_s^2 / 2 + e\varphi$$

состоящую из кинетической ($m_s U_s^2 / 2$) и потенциальной ($e\varphi$) энергий. Здесь m_s - массы сольватированных ионов, U_s - скорость их движения, φ - обобщенный потенциал самой системы.

Убыль этой полной энергии можно представить в присутствии внешнего поля в виде работы в единицу времени

$$dW/dt = eEU = eEdr/dt$$

а полная производная энергии

$$W = eEr + \text{const}$$

где E - напряженность электрического поля для системы зарядов, r - расстояние (длина свободного пробега).

Тогда

$$m_s U_s^2 / 2 + e\varphi = eEr + \text{const}$$

Для данного случая Ландау принял $\text{const} = C_v T$.

а) При $E = 0$, т.е. напряженность равна 0, при отсутствии внешнего поля

$$W_0 = m_s U_s^2 / 2 + e\varphi = C_v T$$

б) При наличии внешнего поля $E \neq 0$, тогда

$$m_s U_s^2 / 2 + e\varphi = eEr + C_v T$$

где C_v - теплоемкость.

Работа eEr равна убыли электрической энергии, т.е.

$$eEr = -e\varphi$$

Тогда

$$m_s U_s^2 / 2 + e\varphi = -e\varphi + C_v T$$

Решая это уравнение относительно скорости движения сольватированного иона, приходим к виду

$$U_0 = [(2/\mu_s)(C_v T - e\varphi)]^{1/2} \cdot \alpha \cdot f$$

для оценки такого транспортного свойства растворов электролитов, как коэффициент диффузии (при отсутствии внешнего электрического поля) и

$$U = [(2/\mu_s)(C_v T - 2e\varphi)]^{1/2} \cdot \alpha \cdot f$$

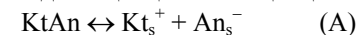
в присутствии внешнего поля, для оценки свойств при переносе количества движения (вязкость) и количества электричества (электропроводность) (**физико-химические методы анализа**).

В данных уравнениях α - степень диссоциации электролита [$\alpha = -K/2 + (K^2/4 + 4KC)^{1/2}$, K - термодинамическая константа диссоциации, C - концентрация электролита], f - функция распределения ионной составляющей раствора - вероятность распределения по скоростям движения ионов по Максвеллу:

$$f = \exp[-(p^2/2m)/kT] = \exp(-e\varphi/kT)$$

$p^2/2m$ - кинетическая энергия движения зарядов (ионов).

Полученные скорости движения ионов U и U_0 неявным образом связаны с равновесием диссоциации - ассоциации



Если C_0 - общая концентрация, $C = [Kt_s^+] = [An_s^-]$, $C_0 - C = C_M = [KtAn]$. Тогда скорости процессов «диссоциация-ассоциация» (V_1 и V_2 соответственно) могут быть представлены следующим образом:

$$V_1 = -d(C_0 - C)/dt = -k_1(C_0 - C), \quad V_2 = dC/dt = k_2 C^2$$

При $V_1 = V_2$ константа равновесия K_p определяется при заданной температуре T энергией Гиббса ΔG

$$K_p = \exp(-\Delta G/RT)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Если ΔH характеризует ассоциацию (упорядоченность), а $T\Delta S$ - диссоциацию (неупорядоченность), при $\Delta H > T\Delta S$ произойдет смещение равновесия (а) справа налево, т.е. доминирующим будет процесс ассоциации, при $\Delta H < T\Delta S$ - будет превалировать диссоциация.

Для систем зарядов значение ΔG может быть задано через $e\phi$, т.е.

$$\Delta G = ZN_A e\phi$$

где ϕ - обобщенный потенциал.

Несколько ранее было представлено уравнение Лотка-Вольтерра для малых незатухающих колебаний (для гармонического осциллятора)

$$\omega = (k_1 k_2 C_0)^{1/2}$$

Покажем получение данного уравнения для равновесия (а).

$$dV_1/dt = d^2 C_M/dt^2 = -k_1 dC_M/dt$$

Подставляя сюда $dC/dt = k_2 C^2$ для V_2 , приходим к виду:

$$dV_1/dt = -k_1 k_2 C^2 = -k_1 k_2 (C_0 - C_M)^2 = -k_1 k_2 (C_0 - C_M)(C_0 - C_M)$$

Учитывая, что $C_0 - C_M = C$ и $C_0 \gg C_M$, получаем

$$d^2 C_M/dt^2 = -k_1 k_2 C_0 C$$

Это уравнение представляет не что иное, как дифференциальное уравнение незатухающих колебаний с частотой

$$\omega = (k_1 k_2 C_0)^{1/2}$$

Рассматривая уравнение непрерывности и учитывая закон сохранения заряда, массы и скорости диссоциации и ассоциации в растворах электролитов можно записать:

$$\partial \rho / \partial t + \operatorname{div} \rho U = 0$$

Плотность зарядов представим иначе

$$\rho = CN_A/1000$$

Раскрывая дивергенцию, преобразуем уравнение движения

$$\partial \rho / \partial t + U \operatorname{grad} \rho + \rho \operatorname{div} U = 0$$

Так как $(\partial \rho / \partial t + U \operatorname{grad} \rho) = d\rho/dt$ - полная производная, то

$$d\rho/dt + \rho \operatorname{div} U = 0$$

Введя вместо плотности зарядов концентрацию раствора, получим следующую систему из двух уравнений:

$$dC/dt + C \operatorname{div} U_2 = 0$$

$$d(C_0 - C)/dt + (C_0 - C) \operatorname{div} U_1 = 0$$

Сопоставим эту систему с уравнениями для U_1 и U_2

$$U_1 = -k_1(C_0 - C) \quad \text{и} \quad U_2 = k_2 C^2$$

$$U_1 = d(C_0 - C)/dt = -k_1(C_0 - C)$$

$$-k_1(C_0 - C) + (C_0 - C) \operatorname{div} U_1 = 0 \quad \text{и} \quad k_1 = \operatorname{div} U_1$$

$$k_2 C^2 + C \operatorname{div} U_2 = 0 \quad \text{и} \quad k_2 = -(1/C_0) \operatorname{div} U_2$$

Таким образом, получена система

$$k_1 = \operatorname{div} U_1$$

$$k_2 = -(1/C_0) \operatorname{div} U_2$$

Возвращаясь к уравнению Лотка-Вольтерра и подставив вместо k_1 и k_2 из последнего выражения дивергенции, получим

$$\omega = (-\operatorname{div} U_1 \operatorname{div} U_2 \cdot C_0 / C_0)^{1/2}$$

Для стационарных условий (при равновесии) $U_1 = U_2 = U$, что дает

$$\omega = [-(\operatorname{div} U)^2]^{1/2}$$

Поскольку ω - частота гармонических колебаний, то обычно записывают

$$\operatorname{div} \equiv ik = i \cdot (1/r_d)$$

где $k = 1/r_d$ - дебаевский параметр экранирования (r_d - радиус Дебая - состояние, на котором возмущение в виде волн при гармонических колебаниях в процессе А будет экранировано средой).

Введя это в формулу для частоты, получим в этом случае плазменную частоту:

$$\omega = U/r_d = (4\pi e^2 n_0 / \mu)^{1/2}$$

Таким образом, данная частота получена методами **кинетики**. С другой стороны, частоты колебания могут быть выведены на основании уравнения Пуассона и электростатического потенциала

$$\phi = q/l$$

При $l = \text{const}$ получается $d\phi = dq/l$.

Из функции распределения Больцмана

$$\rho = en_0 = dq/dV$$

где ρ - плотность заряда, запишем

$$dq = \rho \cdot dV = en_0 dV$$

Тогда

$$d\phi = en_0 dV/l$$

$$\phi = \int en_0 dV/l$$

Если $dV = 4\pi r^2 dr$, то при $r = l$ будет получено

$$\phi = \int 4\pi en_0 r dr/l = 4\pi en_0 l^2/2$$

Если левую и правую части этого уравнения умножить на e , то получится значение потенциальной энергии, изоморфной с другими выражениями энергий

$$e\phi = 4\pi e^2 n_0 l^2/2 = (\mu/2) \cdot (4\pi e^2 n_0 / \mu) \cdot l^2 = \mu \omega^2 l^2/2 = \hbar \omega$$

Это есть, по существу, потенциальная энергия линейного гармонического осциллятора. Известно, что такой осциллятор имеет точку

поворота, где скорость движения становится равной нулю ($U = 0$), когда кинетическая энергия равна нулю, а потенциальная энергия $\mu\omega^2/2$ - максимальна, и система проводит основное время в окрестностях этой точки, быстро проходя через состояние равновесия или равновесные координаты. Тогда кинетическая энергия максимальна, потенциальная энергия, напротив, минимальна. При $U = 0$, в точках максимального удаления ионов друг от друга система становится электростатической, как в теории Дебая и Хюккеля, и возникает неустойчивое состояние по Ирншоу: *система неподвижных точечных зарядов, находящихся на конечных расстояниях друг от друга, не может быть устойчивой. Это предопределяет обратное движение противоположно заряженных ионов с последующей их рекомбинацией в КтАп.*

Эта концепция устраняет кажущееся противоречие между неустойчивостью электростатического распределения зарядов по Дебаю-Хюккелю и фактической устойчивостью системы зарядов (ионов в растворе), как только что мы установили.

Коэффициенты активности представляют собой не что иное, как вероятность распределения ионных составляющих растворов по Больцману и применительно к растворам может быть аппроксимирована следующим образом:

$$\gamma = \exp(-\hbar\omega/k_B T) = \exp[-(4\pi z_i^2 e^2 \hbar^2 C N_A / \mu \cdot 1000 \cdot k_B^2 T^2)^{1/2}] \quad (1.22)$$

где ω - частота плазмоподобных колебаний в растворах электролитов; \hbar - постоянная Планка; $z_i e$ - заряд иона; C - ионная составляющая электролита ($C = C_0 \cdot \alpha$, C_0 - исходная концентрация электролита, α - степень диссоциации электролита); N_A - число Авогадро, μ - приведенная масса несольватированных ионов электролита, определяемая по формуле: $\mu = 1/m_{Kt} + 1/m_{An}$; k_B - константа Больцмана; T - температура по Кельвину.

Что касается увеличения коэффициента активности при больших концентрациях электролита, то не было предложено рациональной количественной теории, определяющей концентрации растворов с минимумом γ . В данной работе дается объяснение этому факту и рассчитаны оптимальные концентрации электролитов, соответствующих минимуму коэффициента активности.

Как отмечалось несколько ранее, коэффициент активности определяется распределением Больцмана

$$\gamma = \exp(-\hbar\omega/k_B T)$$

Показано, что в точке минимума функции $\gamma = f(C)$ $\hbar\omega = k_B T$, $\omega = \omega_0$ и это характеризует особую точку, в которой происходит изменение знака диэлектрического отклика, иначе говоря, силы эффективного притяжения между частицами системы транспонируются в силы отталкива-

ния. При всех значениях $\omega < \omega_0$ совокупность ионов может рассматриваться в приближении идеальных газов, а при $\omega > \omega_0$ - как газ реальный. При $\omega = \omega_0$ и далее при всех $\omega > \omega_0$ в растворе электролита начинает появляться новая структура, элементами которой являются **ионные ассоциаты**. В этой особой точке коэффициент активности γ имеет минимально возможное значение. Чтобы сшить решения до и после равенства $\hbar\omega = k_B T$ видоизменим его следующим образом:

$$\gamma = \exp[-(\omega_0 - \omega)/\omega_0]$$

Далее, сокращая показатель экспоненты на значения всех универсальных постоянных, приходим к виду:

$$\gamma = 0.368 \cdot \exp\{[(C_0)^{1/2} - (C)^{1/2}]/(C_0)^{1/2}\} \quad (1.23)$$

где C_0 - концентрация электролита в точке γ_{min} .

Из уравнений (1.22) и (1.23) подстановкой универсальных постоянных и размерности в СГС: $k_B = 1.38 \cdot 10^{-16}$, $e = 4.8 \cdot 10^{-10}$, $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-27}$, $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$, масса в ед. СГС равна $1.67 \cdot 10^{-24}$, получаем:

$$C_0 = 1.02 \cdot 10^{-6} \cdot \mu \cdot T^2 \quad (1.24)$$

В табл.1.4 приведены полученные концентрации электролитов при γ_{min} .

Таблица 1.4

Значения концентрации электролита C_0 , моль/л при γ_{min}

Ион	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺
F ⁻	0.46	0.94	1.16	1.41	1.51	0.84
Cl ⁻	0.53	1.26	1.68	2.27	2.54	1.08
Br ⁻	0.58	1.62	2.37	3.74	4.52	1.33
I ⁻	0.60	1.76	2.70	4.63	5.88	1.43
NO ₃ ⁻	0.56	1.52	2.17	3.26	3.83	1.26
ClO ₄ ⁻	0.59	1.69	2.54	4.17	5.15	1.38
CNS ⁻	0.56	1.49	2.11	3.13	3.66	1.24

1.1.10. Расчеты равновесных составов химических систем

Для расчета состава смеси в равновесных условиях необходимо составить и решить систему алгебраических уравнений, связывающих между собой концентрации реагирующих компонентов. Такая система обычно включает следующие уравнения трех типов:

- выражения для констант равновесий;
- уравнения материального баланса;

Выше отмечалось, что уравнения материального баланса и электронейтральности связывают между собой **концентрации частиц, а не активности**. Поэтому, чтобы система уравнений имела решение, в нее необходимо включать выражения для концентрационных констант равновесий.

Полиэлектролиты обычно характеризуются близостью констант диссоциации. Поэтому определение значений последовательных констант равновесий затруднено, так как отдельные скачки титрования, соответствующие дифференцированному определению pK , не получаются. Объектом исследования принимаются равновесия:

$$\begin{aligned} H_n A &= H_{(n-1)} A^{-1} + H^+ \\ H_{(n-1)} A^{-1} &= H_{(n-2)} A^{-2} + H^+ \\ &\vdots \\ H A^{(1-n)} &= A^{-n} + H^+ \end{aligned} \quad (1.25)$$
$$\begin{aligned} K_1 &= [H^+] \cdot ([H_{(n-1)}A]^- / [H_nA]) \cdot f_1 / f_0 \\ K_2 &= [H^+] \cdot ([H_{(n-2)}A]^{2-} / [H_{(n-1)}A]^-) \cdot f_2 / f_1 \\ &\vdots \\ K_n &= [H^+] \cdot ([A]^{n-} / [HA]^{1-n}) \cdot f_n / f_{n-1} \end{aligned} \quad (1.26)$$
$$(1-n) \cdot [H^+]^{-1} \cdot f_1^{-1} \cdot K_1 + (2-n) \cdot [H^+]^{-2} \cdot f_2^{-1} \cdot K_1 K_2 + \dots \\ \dots + [H^+]^{-n} \cdot f_n^{-1} \cdot K_1 K_2 \dots K_n = n \quad (1.27)$$

$f_0, f_1, f_2, \dots, f_n$ - коэффициенты активности молекулы H_nA и ионов $H_{(n-1)}A^-, H_{(n-2)}A^{2-}, \dots, A^{n-}$, n - число моль эквивалентов сильного основания, приходящихся на 1 моль поликислоты (основность кислоты).

$$m[H^+]^{-1} \cdot K_1 + (m-2)[H^+] \cdot f_2^{-1} \cdot K_2^{-1} + (m-3)[H^+] \cdot f_3^{-1} (K_2 K_3)^{-1} + \dots$$

$$\dots + [H^+]^{(m-1)} \cdot f_m^{-1} (K_2 K_3 \dots K_m)^{-1} = (1-m) \cdot f_1^{-1} \quad (1.28)$$

Уравнения (1.27) и (1.28) позволяют определить константы диссоциации электролитов при совместной нейтрализации всех кислотных или основных групп. Это становится возможным при экспериментальном установлении стандартного потенциала цепей без переноса

Стеклянный электрод / HClO_4 / AgCl, Ag (II)

I.1.11. Методы Э.Д.С. и титрования для определения термодинамических констант диссоциации электролитов

$$E = E_0 - (2.3 \cdot RT/zF) \cdot \lg [H^+] \cdot [A^-] \quad (1.29)$$

В уравнение (1.29) вводим константу диссоциации

$$K_A = [H^+] \cdot [A^-] / (1 - \alpha) m \gamma_{HA} \quad (1.30)$$

(где α и γ_{HCl} – степень диссоциации и коэффициент активности хлороводородной или хлорной кислоты в растворе, m – моляльность) и получаем уравнение:

$$E = E_0 - (2.3RT/zF) \cdot \lg K_A - (2.3RT/zF) \cdot \lg(1-\alpha) - (2.3RT/zF) \cdot \lg m - (2.3RT/zF) \cdot \lg \gamma_{\text{HCl}} \quad (1.31)$$

Таблица 1.5

Зависимость ЭДС цепи (II) и степени диссоциации хлорной кислоты (α) от моляльной концентрации в среде диметилформамида (ДМФ)

$m \cdot 10^2$, моль/кг	E, В	α	$(m\alpha)^{1/2}$	E'
13.7100	0.340	0.3666	0.2242	0.415
6.8550	0.330	0.5328	0.1911	0.416
3.4270	0.320	0.6541	0.1498	0.417
1.7130	0.309	0.7347	0.1122	0.421
0.8565	0.295	0.7504	0.0812	0.423
0.4282	0.275	0.7708	0.0567	0.422

Обозначая в уравнении (1.31) $(2.3RT/zF)$ через θ и $(E_0 + \theta pK_A)$, как сумму двух постоянных через E_0^* , получаем следующее выражение:

$$E = E_0^* - \theta \lg(1-\alpha) - \theta \lg m - \theta \lg \gamma_{\text{HCl}} \quad (1.32)$$

Величину E_0^* определяют по линейной регрессии (Приложение II) из зависимости $E - \lg m$ и при $\lg m = 0$. При этом получено значение $E_0^* = 0.379\text{В}$.

Степень диссоциации α рассчитывают по уравнению (1.32), принимая $\gamma = 1$. Значения стандартной ЭДС цепей (I) и (II) E_0 определяют по параболическому приближению функции

$$E' = (E + 2\theta \lg m\alpha) \text{ при } m\alpha = 0.$$

В табл. 1.5 даны сведения по значениям α , рассчитанным по уравнению (1.32), и значения $E' = (E + 2\theta \lg m\alpha)$ для оценки величины E_0 электрода сравнения - хлорсеребряного электрода, изготовленного термоэлектролитическим способом.

Для оценки E_0 расчетным путем с помощью параболического приближения функции - метода Гаусса (Прил. III, IV) - составляют табл. 1.6 и систему нормальных уравнений

$$X^4 a_0 + X^3 a_1 + X^2 a_2 = X^2 Y$$

$$X^3 a_0 + X^2 a_1 + X a_2 = XY$$

$$X^2 a_0 + X a_1 + a_2 = Y$$

где: a_2 - точка пересечения кривой с осью ординат E' (значение E_0); n - число экстраполируемых точек; X^4, X^3, X^2, X - суммы соответствующих значений из табл. 1.6.

Решив систему уравнений

$$0.0045761 \cdot a_0 + 0.02374 \cdot a_1 + 0.1316221 \cdot a_2 = 0.0548553$$

$$0.02374 \cdot a_0 + 0.1316221 \cdot a_1 + 0.8152 \cdot a_2 = 0.3405184$$

$$0.1316221 \cdot a_0 + 0.8152 \cdot a_1 + 6 \cdot a_2 = 2.541$$

по программе «Жордан-Гаусс» (Приложение III) получаем значение E_0 хлорсеребряного электрода в среде ДМФ, равное 0.427В с коэффициентом корреляции $K_{\text{мр}} = 0.9300$.

В табл. 1.7 сведены данные титрования 0.01413 М раствора 3,3',4,4'-тетраминодифенилок-сида (ТДФО) 0.1295 М раствором хлорной кислоты (V_i) в среде ДМФ в буферной области от 12.5 до 87.5% нейтрализации ТДФО, а также значения n - числа оттитрованных в процессе нейтрализации аминогрупп.

Уравнение (1.28) можно представить в виде

$$\alpha_i K_1 + \beta_i K_2^{-1} + \gamma_i (K_2 K_3)^{-1} + \delta_i (K_2 K_3 K_4)^{-1} = \sigma_i \quad (1.33)$$

где $\alpha_i = m \cdot [H^+]^{-1}$; $\beta_i = (m-2) [H^+] \cdot f_2^{-1}$; $\gamma_i = (m-3) [H^+] \cdot f_3^{-1}$; $\delta_i = [H^+]^{(m-1)} f_m^{-1}$; $\sigma_i = (1-m) f_1^{-1}$.

Значения $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \delta_i, \sigma_i$ в каждой точке титрования вошли в табл. 1.7.

Таблица 1.6

Данные для расчета E_0 в среде диметилформамида

$X = (m\alpha)^{1/2}$	$Y = E'$	X^2	X^3
0.2242	0.415	0.0502656	0.0112696
0.1911	0.416	0.0365192	0.0069788
0.1498	0.417	0.0224400	0.0033615
0.1122	0.421	0.0125883	0.0014125
0.0812	0.423	0.0065934	0.0005364
0.0567	0.422	0.0032149	0.0001823

Продолжение табл. 1.6

X^4	$X^2 Y$	XY
0.0025266	0.0208602	0.0930430
0.0013337	0.0151920	0.0794976
0.0005036	0.0093575	0.0624666
0.0001585	0.0052999	0.0472362
0.0000435	0.0027890	0.0343476
0.0000103	0.0013567	0.0239274

Таблица 1.7

Данные для определения K_1 и K_2 ТДФО в среде ДМФ

$V_{i, \text{мл}}$	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5
E, В	0.067	0.089	0.109	0.132	0.153	0.172
$[H^+]\cdot 10^6$	0.79	1.87	4.07	10.00	22.70	47.64
n	0.69	1.15	1.61	2.07	2.30	2.99
$\alpha_i \cdot 10^5$	8.7066	6.1464	3.9518	2.0700	1.1145	0.6276
$\beta_i \cdot 10^{-5}$	-3.464	-4.632	-3.984	1.494	21.415	68.672
$-\gamma_i \cdot 10^{-8}$	0.3879	1.2771	3.2530	8.1213	15.757	0.9401
$-\delta_i \cdot 10^{-10}$	0.0204	0.1344	0.6388	4.0033	17.258	49.102
$-\sigma_i \cdot 10^5$	-0.745	0.3485	1.3649	2.3001	3.1430	3.8875

Для решения уравнения (1.33) относительно констант диссоциации ТДФО последнее выражение представляют в виде системы нормальных уравнений:

$$\sum \alpha_i^2 K_1 + \sum \alpha_i \beta_i K_2^{-1} + \sum \alpha_i \gamma_i (K_2 K_3)^{-1} + \sum \alpha_i \delta_i (K_2 K_3 K_4)^{-1} = \sum \alpha_i \sigma_i$$

$$\sum \alpha_i \beta_i K_1 + \sum \beta_i^2 K_2^{-1} + \sum \beta_i \gamma_i (K_2 K_3)^{-1} + \sum \beta_i \delta_i (K_2 K_3 K_4)^{-1} = \sum \beta_i \sigma_i$$

$$\sum \alpha_i \gamma_i K_1 + \sum \beta_i \gamma_i K_2^{-1} + \sum \gamma_i^2 (K_2 K_3)^{-1} + \sum \gamma_i \delta_i (K_2 K_3 K_4)^{-1} = \sum \gamma_i \sigma_i$$

$$\sum \alpha_i \delta_i K_1 + \sum \beta_i \delta_i K_2^{-1} + \sum \gamma_i \delta_i (K_2 K_3)^{-1} + \sum \delta_i^2 (K_2 K_3 K_4)^{-1} = \sum \delta_i \sigma_i$$

Подстановка численных значений сумм этой системы уравнений из табл. 1.7 приводит к следующей системе:

$$\begin{aligned} 224.0891 \cdot 10^{10} \cdot K_1 + 33.2315 \cdot K_2^{-1} - 106.7572 \cdot 10^{-3} \cdot (K_2 K_3)^{-1} - \\ - 144.4815 \cdot 10^{-5} \cdot (K_2 K_3 K_4)^{-1} = -288325 \cdot 10^5 \\ 33.2315 \cdot K_1 + 19616.5314 \cdot 10^{-10} \cdot K_2^{-1} + 2884.5936 \cdot 10^{-13} \cdot (K_2 K_3)^{-1} - \\ - 13978.7045 \cdot 10^{-15} \cdot (K_2 K_3 K_4)^{-1} = -968.6196 \cdot 10^{-5} \\ - 106.7572 \cdot 10^{-3} \cdot K_1 + 2884.5936 \cdot 10^{-13} \cdot K_2^{-1} + 1988.8964 \cdot 10^{-16} \cdot \\ \cdot (K_2 K_3)^{-1} - 1846.5007 \cdot 10^{-18} \cdot (K_2 K_3 K_4)^{-1} = 26.2734 \cdot 10^{-8} \\ - 144.4815 \cdot 10^{-5} \cdot K_1 - 13978.7045 \cdot 10^{-15} \cdot K_2^{-1} - 1846.5007 \cdot 10^{-18} \cdot \\ \cdot (K_2 K_3)^{-1} + 10052.9758 \cdot 10^{-20} \cdot (K_2 K_3 K_4)^{-1} = 728.9656 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

Решение данной системы по программе «Жордан-Гаусс» и статистическая обработка (Прил. I) дают следующие результаты при $i = 12$: $pK_1 = 5.54 \pm 0.11$; $pK_2 = 4.66 \pm 0.13$; $pK_3 = 3.84 \pm 0.11$; $pK_4 = 3.35 \pm 0.11$.

При титровании четырехосновной кислоты, например, этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЕДТА) раствором сильного основания в среде ДМФ, совместно нейтрализуются две карбоксильные группы, затем - остальные две. Тогда уравнение (1.27) может быть видоизменено (для определения констант диссоциации K_1 и K_2)

$$n \cdot [H^+] f_2 K_1^{-1} - (2-n) \cdot [H^+]^{-1} \cdot K_2 = (1-n) f_2 f_1^{-1} \quad (1.34)$$

и для определения констант диссоциации K_3 и K_4 :

$$(n-2) \cdot [H^+] f_4 K_3^{-1} - (4-n) \cdot [H^+]^{-1} \cdot K_4 = (3-n) f_4 f_3^{-1} \quad (1.35)$$

Преобразуем уравнения (1.34) и (1.35), принимая во внимание разбавление раствора при титровании:

$$\alpha_i K_1^{-1} + \beta_i K_2 = \gamma_i \quad (1.36)$$

$$\alpha_j K_1^{-1} + \beta_j K_2 = \gamma_j \quad (1.37)$$

где $\alpha_i = n[H^+] f_2 \Delta V_i V_0^{-1}$; $\beta_i = -(2-n)[H^+]^{-1} \Delta V_i V_0^{-1}$; $\gamma_i = (1-n) f_2 f_1^{-1} \cdot \Delta V_i V_0^{-1}$; $\alpha_j = (n-2)[H^+] f_4 \Delta V_j V_0^{-1}$; $\beta_j = -(4-n)[H^+]^{-1} \Delta V_j V_0^{-1}$; $\gamma_j = (3-n) f_4 \Delta V_j V_0^{-1}$.

Таблица 1.8

Данные титрования $3.3705 \cdot 10^{-3}$ М раствора ЕДТА $5.04 \cdot 10^{-2}$ М раствором гуанидина в среде ДМФ и параметры уравнения (1.38) для расчета K_1 и K_2

$V_i, \text{мл}$	-E, В	$[H^+] \cdot 10^8$	$\alpha_i \cdot 10^8$	$-\beta_i \cdot 10^{-7}$	$10 \cdot \gamma_i$
0.7	0.008	10.814	3.1605	1.4132	3.1053
1.0	0.012	9.247	3.4716	1.4220	1.5233
1.2	0.016	7.907	3.3516	1.4784	0.5943
1.4	0.020	6.776	3.1099	1.5053	-0.2559
1.6	0.024	5.794	2.7353	1.4961	-0.9963
1.8	0.028	4.954	2.3960	1.4394	-1.6399
2.0	0.032	4.236	0.0909	1.3106	-2.2092

Данные титрования $3.3705 \cdot 10^{-3}$ М раствора ЕДТА $5.04 \cdot 10^{-2}$ М раствором гуанидина в среде ДМФ в буферной области от 12.5 до 37.5% нейтрализации и коэффициенты уравнения (1.36) сведены в табл. 1.8. Для определения K_1 и K_2 составим систему

$$\alpha_i^2 K_1^{-1} + \alpha_i \beta_i K_2 = \alpha_i \gamma_i \quad (1.38)$$

$$\alpha_i \beta_i K_1^{-1} + \beta_i^2 K_2 = \beta_i \gamma_i$$

решая которую в каждой точке титрования и обрабатывая методом математической статистики, находим при $n = 7$ $pK_1 = 7.17 \pm 0.13$ и $pK_2 = 8.30 \pm 0.15$.

В табл. 1.9 дано изменение потенциала стеклянного электрода при титровании ЕДТА во второй буферной области от 62.5 до 87.5% нейтрализации кислоты. Здесь же представлены данные для расчета K_3 и K_4 по уравнению (1.37).

Составляя систему двух уравнений, подобную системе (1.38), и решая ее во второй буферной области, находим при $n = 6$: $pK_3 = 10.35 \pm 0.17$ и $pK_4 = 11.68 \pm 0.16$.

Таблица 1.9
Данные титрования EDTA во второй буферной области
и коэффициенты уравнения (1.37) для расчета K_3 и K_4

V_i , мл	$-E$, В	$[H^+] \cdot 10^9$	$\alpha_j \cdot 10^{12}$	$-\beta_j \cdot 10^{-9}$	$10^2 \cdot \gamma_j$
3.5	0.117	1.538	5.7255	1.0379	1.8902
3.7	0.122	1.265	4.9558	1.1313	1.0070
3.9	0.126	1.082	4.2629	1.1670	0.2500
4.1	0.130	0.925	3.6446	1.1804	-0.3788
4.3	0.135	0.762	2.8895	1.2035	-0.9019
4.5	0.140	0.626	2.2738	1.1806	-1.3383

Рассмотрим случай с совместной нейтрализацией трех функциональных групп основания в неводном растворителе. Выражение (1.28) в этом случае трансформируется в следующее:

$$[H^+]^2 \cdot (n-3) f_1 f_3^{-1} (K_2 K_3)^{-1} + [H^+] \cdot (n-2) f_1 f_2^{-1} \cdot K_2^{-1} + [H^+]^{-1} \cdot n f_1 \cdot K_1 = (1-n) \quad (1.39)$$

Здесь $[H^+]$ – активность ионов водорода; n – число оттитрованных функциональных групп основания; f_1, f_2, f_3, f_4 – коэффициенты активности ионов H^+ , H_2B^{2+} , H_3B^{3+} – термодинамические константы диссоциации трехкислотного основания.

В качестве примера приведем метод определения pK_1 , pK_2 и pK_3 трехкислотного основания 3,4,4'-триаминодифенилоксида (ТДО) в среде ацетона. Для нахождения активностей ионов $[H^+]$ в любой точке титрования основания и подстановки их в уравнение (1.39), измеряют ЭДС цепи (II) и определяют стандартный потенциал этой цепи E_0 .

Зависимость ЭДС цепи (II) от молярной концентрации $HClO_4$ в среде ацетона и данные для оценки E_0 даны в табл. 1.10.

Таблица 1.10
Зависимость ЭДС (E) цепи (II) от молярной концентрации хлорной кислоты ($m \cdot 10^3$, моль/кг) в среде ацетона, степень диссоциации (α) и значения E'

$m \cdot 10^3$	E , В	$\alpha(HClO_4)$	$(m\alpha)^{1/2}$	E'
24.3750	0.523	0.9274	0.1503	0.620
12.1875	0.518	0.9558	0.1079	0.632
6.0937	0.514	0.9742	0.0770	0.645
3.0468	0.509	0.9843	0.0547	0.658
1.5234	0.504	0.9905	0.0388	0.670
0.7617	0.496	0.9935	0.0275	0.680

Для учета степени диссоциации хлорной кислоты (α) используют значение $E_0^* = 0.551$ В из уравнения $E = a \cdot \lg m + b$ при $\lg m = 0$. Степень диссоциации рассчитана по уравнению (1.32).

В эту же таблицу внесены значения $(m\alpha)^{1/2}$ и $E' = E + 0.059 \cdot \lg(m\alpha)$. Для определения стандартного потенциала цепи (II) исследуют зависимость $E' = f(m\alpha)^{1/2}$ методом нелинейной корреляции (Приложение III). Получена величина $E_0 = 0.7042$ В с коэффициентом корреляции 0.9999. Для определения коэффициентов активности ионов H^+ , H_2B^{2+} , H_3B^{3+} (f_1, f_2, f_3) воспользуемся уравнением Дебая-Хюккеля $\lg f_i = -A z_i^2 I^{1/2} / (1 + I^{1/2})$, где для ацетона $A = 3.7121$.

В табл. 1.11 представлены данные титрования $9.76 \cdot 10^{-3}$ М раствора ТДО 0.1541 М раствором хлорной кислоты в среде ацетона, а также значения n – числа оттитрованных аминогрупп.

Уравнение (1.39) может быть видоизменено следующим образом:

$$\alpha_i (K_2 K_3)^{-1} + \beta_i K_2^{-1} + \gamma_i K_1 = \delta_i \quad (1.40)$$

Численные значения $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \delta_i$ приведены в табл. 1.11.

Таблица 1.11
Данные титрования $9.76 \cdot 10^{-3}$ М раствора ТДО $1.541 \cdot 10^{-1}$ М раствором хлорной кислоты в среде ацетона и параметры уравнения (1.40) для расчета $K_{дисс}$ ТДО

V_i , мл	$[H^+] \cdot 10$	n	$-\alpha_i \cdot 10^{12}$	$\beta_i \cdot 10^7$	$\gamma_i \cdot 10^{-7}$	δ_i
1.0	0.441	0.632	3.1228	-3.911	3.5684	0.368
1.2	0.536	0.758	3.7409	-4.071	2.5892	0.242
1.4	0.652	0.884	4.4503	-4.195	3.5102	0.116
1.6	0.792	1.010	5.2704	-4.255	3.3679	-0.010
1.8	1.000	1.137	6.6915	-4.409	3.0653	-0.137
2.0	1.215	1.264	7.7946	-4.292	2.8606	-0.264
2.2	1.538	1.389	9.6956	-4.218	2.5414	-0.389
2.4	2.183	1.516	15.100	-4.441	1.9972	-0.516
2.6	2.655	1.642	17.002	-3.729	1.8201	-0.642
2.8	3.357	1.768	20.479	-2.849	1.5863	-0.768
3.0	4.406	1.896	26.049	-1.559	1.3280	-0.896
3.2	5.794	2.021	32.557	0.383	0.1043	-1.021
3.4	7.621	2.147	40.008	3.269	0.9150	-1.147
3.6	10.40	2.274	51.123	7.679	0.7293	-1.274

Поскольку уравнение (1.40) представлено тремя неизвестными, составим систему нормальных уравнений

$$\begin{aligned}\Sigma \alpha_i^2 (K_2 K_3)^{-1} + \Sigma \alpha_i \beta_i K_2^{-1} + \Sigma \alpha_i \gamma_i K_1 &= \Sigma \alpha_i \delta_i \\ \Sigma \alpha_i \beta_i (K_2 K_3)^{-1} + \Sigma \beta_i^2 K_2^{-1} + \Sigma \beta_i \gamma_i K_1 &= \Sigma \beta_i \delta_i \\ \Sigma \alpha_i \gamma_i (K_2 K_3)^{-1} + \Sigma \beta_i \gamma_i K_2^{-1} + \Sigma \gamma_i^2 K_1 &= \Sigma \gamma_i \delta_i\end{aligned}\quad (1.41)$$

Подстановка сумм численных значений в систему (1.41) дает выражение

$$\begin{aligned}10092.2964159 \cdot 10^{-24} (K_2 K_3)^{-1} - 839.41251588 \cdot 10^{-19} K_2^{-1} - \\ - 397.31914634 \cdot 10^{-5} K_1 = 282.073629 \cdot 10^{-12} \\ 839.41251588 \cdot 10^{-19} (K_2 K_3)^{-1} + 407.98900185 \cdot 10^{-14} K_2^{-1} - \\ - 99.2148181 \cdot K_1 = -23.3807543 \cdot 10^{-7} \\ 397.31914634 \cdot 10^{-5} (K_2 K_3)^{-1} - 99.2148181 \cdot K_2^{-1} + \\ + 87.88000745 \cdot 10^{14} K_1 = -8.198364 \cdot 10^7\end{aligned}$$

Решая данную систему с помощью определителей и применяя формулы Крамера при положительном основном определителе или по программе «Гаусс-Жордан», приходим к значениям $pK_1 = 7.84$, $pK_2 = 5.75$ и $pK_3 = 4.83$.

Затем находят отклонения вычисленных левых частей уравнения (1.40) от измеренных правых частей δ_i (табл. 1.11). Сумму квадратов этих отклонений $\Sigma (\delta_{\text{вычисл}} - \delta_i)^2$ подставляют в уравнение для средней квадратичной ошибки pK_i

$$S(pK_i) = 2.3626 \cdot K_i^{-1} [\Sigma (\delta_{\text{вычисл}} - \delta_i)^2 / G_i (i-3)]^{1/2}$$

где G_i - отношение определителя D , составленного из коэффициентов нормальных уравнений (1.41), к минору для K_i ; i - число точек на кривой титрования, на которых рассчитываются значения констант диссоциации ($i = 15$)

Таблица 1.12

Расчет дисперсии и интервала значений pK

V_i , мл	$-\alpha_i (K_2 K_3)^{-1}$	$\beta_i K_2^{-1}$	$\gamma_i K_1$	$\delta_{\text{вычисл}}$
1.0	0.1195	-0.2203	0.5115	0.1717
1.2	0.1432	-0.2293	0.5145	0.1420
1.4	0.1703	-0.2362	0.5031	0.0966
1.6	0.2017	-0.2397	0.4827	0.0413
1.8	0.2561	-0.2483	0.4394	-0.0650
2.4	0.5779	-0.2501	0.2862	-0.5418
2.6	0.6507	-0.2100	0.2609	-0.5998
2.8	0.7838	-0.1605	0.2274	-0.7169
3.0	0.9970	-0.0878	0.1903	-0.8945
3.2	1.2461	0.0216	0.1583	-1.0662
3.4	1.5313	0.1841	0.1311	-1.2161

Продолжение табл.1.12

V_i , мл	$\delta_{\text{вычисл}} - \delta_i$	$(\delta_{\text{вычисл}} - \delta_i)^2$
1.0	-0,1963	0,03853369
1.2	-0,1000	0,01000000
1.4	-0,0194	0,00037636
1.6	0,0513	0,00263169
1.8	0,0720	0,00518400
2.4	-0,0258	0,00066564
2.6	0,0422	0,00178084
2.8	0,0511	0,00261121
3.0	0,0015	0,00000225
3.2	-0,0452	0,00204304
3.4	-0,0691	0,00477481

$$S(pK_1) = 2.3626 \cdot K_1^{-1} \cdot \Sigma (\delta_{\text{вычисл}} - \delta_i) [(\Sigma \alpha_i^2 \Sigma \beta_i^2 - (\Sigma \alpha_i \beta_i)^2) / D (i-3)]^{1/2} = 0.3985$$

Таким образом, $pK_1 = 7.844 \pm 0.3985 \cdot t_{\alpha, K} / i^{1/2} = 7.84 \pm 0.22$, а также для $pK_2 = 5.75 \pm 0.26$; $pK_3 = 4.83 \pm 0.07$.

Выражение (1.27) для трехосновных кислот при совместной нейтрализации всех кислотных групп видоизменяется следующим образом:

$$\begin{aligned}n[H^+]^3 f_3 (K_1 K_2 K_3)^{-1} + (n-1)[H^+]^2 f_3 f_1^{-1} (K_2 K_3)^{-1} + \\ + (n-2)[H^+] f_3 f_2^{-1} K_3^{-1} = (3-n)\end{aligned}\quad (1.42)$$

Это уравнение справедливо для любой точки титрования трехосновной кислоты сильным, полностью диссоциированным основанием.

Таблица 1.13

Зависимость ЭДС цепи (I), степени диссоциации α от моляльной концентрации HCl в среде этанола

$m \cdot 10^3$	E , В	α	$(m\alpha)^{1/2}$	E'
147.1000	0.350	0.2961	0.2087	0.426
73.5500	0.344	0.5593	0.2028	0.426
36.7750	0.332	0.6514	0.1547	0.428
18.3870	0.320	0.7132	0.1145	0.431
9.1937	0.307	0.7640	0.0838	0.434
4.5968	0.291	0.7817	0.0599	0.435
2.2984	0.276	0.8058	0.0430	0.437

Для определения активности ионов водорода $[H^+]$ в каждой точке титрования кислоты требуется знание величины стандартного потенциала цепи (I). Величину E_0 находят, исходя из зависимости ЭДС цепи (I) от моляльной концентрации хлористоводородной кислоты, приго-

товленной насыщенности неводного растворителя сухим хлористым водородом. Затем по уравнению Нернста рассчитывают $[H^+]$ и подставляют в уравнение (1.42).

Зависимость ЭДС цепи (I) от концентрации HCl для определения E_0 и параметры для оценки стандартного потенциала сведены в табл. 1.13.

Величина E_0 , определенная по вышеприведенной методике, с учетом неполной диссоциации хлороводородной кислоты, равна 0.440 В.

В табл. 1.14 сведены данные титрования $4.7395 \cdot 10^{-3} M$ раствора лимонной кислоты $3.3670 \cdot 10^{-2} M$ раствором гидроксида калия в среде этилового спирта.

Таблица 1.14

Данные титрования $4.7395 \cdot 10^{-3} M$ раствора лимонной кислоты $3.3670 \cdot 10^{-2} M$ раствором КОН в среде этилового спирта и коэффициенты уравнения (1.42)

$V_i, \text{мл}$	$E, \text{В}$	α_i	β_i	$\gamma_i \cdot 10^{13}$	$\delta_i \cdot 10^3$
1.0	0.109	$2039 \cdot 10^{-24}$	$-220.9 \cdot 10^{-17}$	-50417	12.654
1.5	0.095	$344.8 \cdot 10^{-24}$	$-34.42 \cdot 10^{-17}$	-19452	11.872
2.0	0.088	$126.2 \cdot 10^{-24}$	$-8.82 \cdot 10^{-17}$	-10134	11.090
2.5	0.082	$52.54 \cdot 10^{-24}$	$-2.00 \cdot 10^{-17}$	-5641	10.308
3.0	0.074	$17.19 \cdot 10^{-24}$	$-4.42 \cdot 10^{-19}$	-2898	9.526
3.5	0.062	$2.605 \cdot 10^{-24}$	$1.526 \cdot 10^{-18}$	-1065	8.744
4.0	0.047	$2.884 \cdot 10^{-25}$	$5.642 \cdot 10^{-19}$	-3466	7.962
4.5	0.030	$2.639 \cdot 10^{-26}$	$1.482 \cdot 10^{-19}$	-101.3	7.180
5.0	0.008	$1.380 \cdot 10^{-27}$	$2.328 \cdot 10^{-20}$	-22.35	6.398
5.5	-0.011	$1.056 \cdot 10^{-28}$	$4.478 \cdot 10^{-21}$	-4.407	5.616
6.0	-0.025	$1.478 \cdot 10^{-29}$	$1.247 \cdot 10^{-21}$	-0.219	4.834
6.5	-0.040	$1.855 \cdot 10^{-30}$	$3.171 \cdot 10^{-22}$	0.7078	4.052
7.0	-0.052	$3.408 \cdot 10^{-31}$	$1.028 \cdot 10^{-22}$	0.7738	3.270
7.5	-0.066	$4.910 \cdot 10^{-32}$	$2.805 \cdot 10^{-23}$	0.5606	2.488

Используя E_0 в уравнении Нернста, находят значения $[H^+]$ в каждой точке титрования. В этой же таблице даны коэффициенты уравнения (1.42). Решая пять систем уравнений с тремя неизвестными относительно K_1, K_2 и K_3 , после статистической обработки результатов находим $pK_1 = 6.00 \pm 0.07$, $pK_2 = 7.75 \pm 0.07$ и $pK_3 = 10.64 \pm 0.07$.

В случае титрования трехосновной кислоты с двумя скачками потенциалов, соответствующими нейтрализации первой, а затем совместной нейтрализации второй и третьей кислотных групп, приходят к урав-

нениям

$$K_1 = [H^+][H_2A^-]f_1/[H_3A] \quad (1.43)$$

$$\alpha_i K_2^{-1} + \beta_i K_3 = \gamma_i \quad (1.44)$$

В табл. 1.15 и 1.16 представлены данные титрования $8.125 \cdot 10^{-3} M$ лимонной кислоты $1.1207 \cdot 10^{-1} M$ гуанидина в среде ДМФ и параметры уравнений (1.43) для расчета pK_1 и (1.44) для расчета pK_2, pK_3 .

Таблица 1.15

Данные титрования $8.125 \cdot 10^{-3} M$ раствора лимонной кислоты $1.1207 \cdot 10^{-1} M$ раствором гуанидина в ДМФ и параметры уравнения (1.43) для расчета pK_1

$V_i, \text{мл}$	$E, \text{В}$	$[H^+] \cdot 10^{-7}$	$[H_3A] \cdot 10^3$	$[H_2A^-] \cdot 10^3$	pK_1
0.3	0.013	2.6550	6.444	1.681	7.223
0.4	0.007	2.0990	5.884	2.241	7.170
0.5	-0.001	1.5380	5.324	2.801	7.172
0.6	-0.008	1.1690	4.763	3.362	7.173
0.7	-0.014	0.9247	4.203	3.922	7.160
0.8	-0.020	0.7328	3.643	4.482	7.148
0.9	-0.025	0.5794	3.082	5.043	7.132

Значение pK_1 лимонной кислоты в ДМФ равно 7.17 ± 0.05 (при $n = 5$). По значениям α_i, β_i и γ_i из табл. 1.16 составляют систему $12328.2802 \cdot 10^{-28} K_2^{-1} - 1172.9855 \cdot 10^{-4} K_3 = 1179.5260 \cdot 10^{-17}$
 $-1172.9855 \cdot 10^{-4} K_2^{-1} + 181.9371 \cdot 10^{20} K_3 = 358.8968 \cdot 10^7$

Решая данную систему относительно K_2 и K_3 , находят: $K_2 = 1.3642 \cdot 10^{-11}$ и $K_3 = 6.6984 \cdot 10^{-13}$ или $pK_2 = 10.86 \pm 0.07$ и $pK_3 = 12.17 \pm 0.07$ при $n = 5$.

Таблица 1.16

Параметры уравнения (1.44) для расчета pK_2 и pK_3 лимонной кислоты в среде ДМФ

$V_i, \text{мл}$	$-E, \text{В}$	$[H^+] \cdot 10^{-11}$	$-\alpha_i \cdot 10^{-14}$	$\beta_i \cdot 10^{10}$	$\gamma_i \cdot 10^{-3}$
2.2	0.192	8.892	48.7775	0.7412	-25.9895
2.4	0.204	5.572	41.9145	1.4088	-22.3222
2.6	0.211	4.236	40.2244	2.1660	-17.1626
2.8	0.217	3.357	38.7585	3.0946	-10.3883
3.0	0.221	2.742	37.5470	4.2262	-1.9175
3.2	0.227	2.270	36.1174	5.4868	8.4153
3.4	0.230	2.018	36.7746	6.5296	20.7685
3.6	0.237	1.538	31.7076	8.6333	35.3573

Система уравнений для любых полиэлектролитов, может быть при $n = 2$ трансформирована для дикислот в

$$\begin{aligned}\Sigma \alpha_i^2 K_1^{-1} + \Sigma \alpha_i \beta_i K_2 &= \Sigma \alpha_i \gamma_i \\ \Sigma \alpha_i \beta_i K_1^{-1} + \Sigma \beta_i^2 K_2 &= \Sigma \beta_i \gamma_i\end{aligned}$$

и для двухкислотных оснований в

$$\begin{aligned}\Sigma \alpha_i^2 K_1 + \Sigma \alpha_i \beta_i K_2^{-1} &= \Sigma \alpha_i \gamma_i \\ \Sigma \alpha_i \beta_i K_1 + \Sigma \beta_i^2 K_2^{-1} &= \Sigma \beta_i \gamma_i\end{aligned}$$

а для 1-1 электролитов приводится к виду:

для кислот

$$K = [H^+][A^-]/[HA]f_0$$

для оснований

$$K = [H^+][B]f_0/[BH^+]f_1$$

Для простоты приведем равновесия в растворах I-I электролитов.

В растворе **одноосновной кислоты** HA уравнение материального баланса для частицы A имеет вид:

$$c_A = [HA] + [A^-]$$

а выражение константы кислотной диссоциации -

$$K_a = [H^+] \cdot [A^-]/[HA]$$

Выразим $[A^-]$ из этого уравнения и подставим в уравнение материального баланса:

$$c_A = [HA] + K_a[HA]/[H^+] = [HA] \cdot (1 + K_a/[H^+])$$

Отсюда

$$[HA] = c_A \cdot [H^+]/(K_a + [H^+])$$

Аналогично, для частицы A^- можно получить:

$$[A^-] = c_A \cdot K_a/(K_a + [H^+])$$

Для **двухосновной кислоты** H_2A выражения для констант диссоциации будут представлены в виде:

$$K_1 = [H^+] \cdot [HA^-]/[H_2A] \quad (1.45)$$

$$K_2 = [H^+] \cdot [A^{2-}]/[HA^-] \quad (1.46)$$

В растворе с общей молярной концентрацией дикислоты c при ее взаимодействии с сильным основанием в любой точке титрования справедливо равенство

$$c = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (1.47)$$

Выражение электронейтральности при этом следующее:

$$[HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] = b + [H^+], \quad (1.48)$$

где b - молярная концентрация добавляемого титранта.

Перемножив уравнения (1.47) и (1.48), подставив значения $[HA^-]$ и $[A^{2-}]$ из уравнений (1.45), (1.46), получим

$$x_i K_1 + y_i K_1 K_2 = z_i \quad (1.49)$$

где $x_i = [H^+] \cdot (b - c)$; $y_i = (2c - b)$; $z_i = [H^+]^2 \cdot b$.

Поскольку отмечено, что константы K_1 и K_2 входят в уравнение (1.49) неравноправно и это приводит к неравноправной роли уравнений, трудности устранимы при представлении следующего уравнения:

$$\alpha_i \cdot K_1^{-1} + \beta_i \cdot K_1 K_2 = \gamma_i \quad (1.50)$$

если $\alpha_i = [H^+] \cdot b \cdot V_i$; $\beta_i = -(2c - b) \cdot V_i/[H^+]$; $\gamma_i = (c - b) \cdot V_i$.

Так как константы диссоциации входят в одно уравнение (1.50), т.е. в одном уравнении - 2 неизвестных, то приемлемо составление системы нормальных уравнений:

$$\Sigma \alpha_i^2 \cdot K_1^{-1} + \Sigma \alpha_i \beta_i \cdot K_2 = \Sigma \alpha_i \gamma_i$$

$$\Sigma \alpha_i \beta_i \cdot K_1^{-1} + \Sigma \beta_i^2 \cdot K_2 = \Sigma \beta_i \gamma_i$$

В качестве примера приведем расчет термодинамических констант диссоциации дикарбоновой кислоты - **тиодипропионовой кислоты** (ТДПр) $HOOC-CH_2-S-CH_2-COOH$ при титровании раствором гидроксида тетрабутиламмония (сильного основания - ГТБА) в среде этанола.

Подстановка в последнюю систему соответствующих сумм численных значений из табл.1.17 и решение ее относительно K_1 и K_2 приводит к величинам pK_1 и pK_2 тиодипропионовой кислоты (ТДПр) в среде этилового спирта, равным соответственно 5.83 и 6.61.

Таблица 1.17

Определение констант диссоциации ТДПр в этаноле

V_i , мл ГТБА	$[H^+] \cdot 10^6$	$\alpha_i \cdot 10^9$	$-\beta_i \cdot 10^{-3}$	$\gamma_i \cdot 10^4$
0.8	4.52	3.1181	3.8411	6.846
1.0	4.35	2.7905	3.5087	2.904
1.2	4.03	2.3728	3.2682	0.219
1.4	3.80	2.0428	2.9094	-1.538
1.6	3.66	1.7871	2.4482	-2.776
1.8	3.45	1.5302	1.9841	-3.623

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность взаимодействия растворенное вещество – растворитель?
2. Какие растворители называются неводными? Приведите примеры растворителей.
3. Почему трудно абсолютировать органические растворители?

4. Какие растворители называются протогенными, протофильными и амфипротными?
5. В каком случае растворители называются нивелирующими, в каком случае – дифференцирующими?
6. Почему протогенный растворитель нивелирует силу оснований и является дифференцирующим по отношению к кислотам, а протофильный растворитель нивелирует силу кислот и является дифференцирующим по отношению к смесям оснований?
7. Перечислите важнейшие свойства растворителей.
8. Что такое константа собственной кислотности, основности растворителя, константа собственной основности ионов лмата, собственной кислотности ионов лиония растворителя?
9. Чем определяется константа автопротолиза растворителя?
10. Почему в растворах сильных электролитов электропроводность уменьшается с увеличением концентрации?
11. Что такое сольват–разделенная ионная пара?
12. Чем объяснить разброс в значениях констант автопротолиза одного и того же растворителя, определенных разными исследователями?
13. Почему величины констант автопротолиза смешанных растворителей различной природы иногда не определяются произведением сумм активностей лиат– и лионий–ионов сорастворителей смеси?
14. Каковы преимущества смешанных растворителей?
15. В каких случаях продукт взаимодействия растворителя с растворенным веществом будет преимущественно в виде молекулярных сольватов, диссоциированных сольватированных ионов и ионных пар (ассоциатов)?
16. Какие методы определения сольватных чисел вам известны?
17. В чем сущность электростатического ион–дипольного взаимодействия при определении сольватных чисел ионов?
18. Каковы основные признаки плазмоподобного состояния ионов и молекул в растворах электролитов?
19. Каким образом проявляется пространственная и частотная дисперсии плазмоподобного состояния растворов электролитов?
20. На каких законах основаны расчеты равновесных составов химических систем?

Изучив данную главу, Вы должны знать:

1. Взаимодействие растворенного вещества разной природы с растворителями, отличающимися различными кислотно–основными свойствами, диэлектрическими постоянными и полярностью.

2. Основные сведения о растворителях.
3. Важнейшие свойства растворителей.
4. Сведения о сольватных числах, массах и размерах сольватированных ионов и способы их определения.
5. Основные законы количественного анализа (закон сохранения массы – материального баланса, электронейтральности и др.).

Уметь:

1. Применять растворители в химических методах анализа в зависимости от их свойств и природы растворенного вещества.
2. Пользоваться уравнениями для оценок характеристик сольватированных ионов.
3. Пользоваться уравнениями и формулами для определения термодинамических констант диссоциации моно–, ди– и поли– электролитов в случае совместной нейтрализации всех функциональных групп титруемых веществ.

II. ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

В Главе I отмечалось, что в электролитных растворах между молекулами кислоты или основания, либо соли и растворителя наблюдаются сольватационные процессы, зависящие не только от свойств растворителя, но и от природы растворенного вещества (в частности, от кислотно-основной силы). В разных публикациях отмечалось поведение уксусной кислоты в среде воды (слабая кислота), в среде жидкого аммиака (сильная кислота), а в среде более протонного растворителя так называемая уксусная кислота проявляла несвойственные ей функции – свойства основания. В свете этого важное значение имеют современные концепции кислот и оснований, рассмотренные в многочисленных монографиях и учебниках. При этом сошлемся в первую очередь на работу проф. Крешкова А.П. «Аналитическая химия неводных растворов».

Природа кислот и оснований всегда интересовала исследователей и практиков. С развитием химических наук, в частности, аналитической химии, накоплено большое количество нового экспериментального материала, требующего осмысления и теоретических обобщений, которые охватывали бы все многообразие кислотно-основных взаимодействий.

Эволюция учения о кислотно-основных взаимодействиях включает несколько этапов, наиболее важными из которых можно считать следующие концепции:

- кислородную (Лавуазье, 1778 г.);
- водородную (Дэви, 1814 г.; Дюлонг, 1816 г.; Либих, 1838 г.);
- дуалистическую (Берцелиус, 1819 г.).
- теорию электролитической диссоциации (шведский физико-химик Аррениус, 1888 г.);
- теорию сольвосистем (американские химики Кэди, 1896; Франклин, 1905 г.; Краус, 1922 г.);
- теорию сопряженных кислот и оснований (датский химик Бренстед, 1923 г.; английский ученый Лоури, 1923 г.);
- донорно-акцепторную теорию (американский физико-химик Льюис, 1924 г.);
- ряд других, которые будут рассмотрены в конце главы.

II.1. Концепции Лавуазье, Дэви, Либиха, Берцелиуса

А.Л.Лавуазье был первым химиком, который отнес кислоты в отдельный класс соединений, связав кислотные свойства с наличием атомов кислорода в составе молекулы кислоты. Неконкретность та-

ких представлений стала очевидной, как только Г.Левиг (1810 г.), затем и Ж.Л.Гей-Люссак (1814 г.) показали, что *кислотными свойствами обладают и растворы галогеноводородных и синильной кислот, не имеющих кислород в соединениях.*

Г.Дэви доказал отсутствие кислорода в соляной кислоте и установил, что кислотность не обязательно связана с каким-либо конкретным элементом (например, с кислородом), а обусловлена наличием в веществе определенной группировки элементов, а несколько позже пришел к выводу, что носителем кислотности (кислотных свойств) является *водород*.

Ю.Либих в своих работах доказал, что кислотность соединений связана не с любым водородом химического соединения, а с водородом, способным замещаться на металл с образованием солей. *Это очень важное уточнение для органических кислот, у которых, как известно, не все атомы водорода способны участвовать в реакциях металлообмена.*

Как считал Г.Дэви, *не элемент в целом обуславливает кислотность, а кислотные свойства объясняются особым сочетанием атомов в молекуле, при этом атом водорода является обязательной составной частью кислот. Дальнейшие, более детальные исследования подтвердили правильность предпосылки Г.Дэви.*

Примерно в это же время И.Я.Берцелиус выдвинул идею, объясняющую кислотно-основные свойства веществ их электрической природой. Так, электроположительные оксиды металлов он считал *основаниями*, а электроотрицательные оксиды неметаллов и некоторых металлов (например, хрома, марганца и др.) – *кислотами*. Хотя в концепции И.Я.Берцелиуса проявляется повышенный интерес к кислородсодержащим соединениям, как носителям кислотности, свойства кислот уже не связываются со специфической частью вещества, а уже зависят от его строения – «дуалистической» электрической природы. Кроме этого, многие вещества могут обладать как кислотными, так и основными свойствами, проявляя *амфотерность*.

Таким образом, кислотность или основность Берцелиусом рассматривается скорее как функциональное, а не абсолютное свойство соединения. Плюс к сказанному, Берцелиус сделал попытку количественной оценки и предсказания силы кислот и оснований. Так, в связи с высоким положительным зарядом металлов в оксидах $\text{Э}_2\text{O}$ и высоким отрицательным зарядом кислорода в оксидах неметаллов по сравнению с невысоким положительным зарядом неметаллической составляющей (например, серы и углерода), оксиды щелочных металлов были отнесены к сильным основаниям, а оксиды неметаллов (сера, углерода) – к

кислотам. Берцелиусом показано, что оксиды с большим содержанием атомов кислорода являются сильными кислотами, причем с увеличением числа атомов кислорода при одном и том же атоме неметалла кислотность повышается. Например, SO_3 образует более сильную кислоту (H_2SO_4), нежели SO_2 (H_2SO_3).

Несмотря на то, что подобная концепция неплохо согласовывалась с некоторыми экспериментальными фактами, она базировалась только на представлениях о валентности и противоречила законам электролиза Фарадея. Это обстоятельство весьма ограничивало трактовку Берцелиуса.

II.2. Концепция Аррениуса – Оствальда

Согласно данной концепции, **кислоты** – это водородсодержащие соединения, при электролитической диссоциации которых в воде образуются ионы водорода H^+ , а **основания** – соединения, диссоциирующие с отщеплением гидроксид-ионов OH^- . При кислотно-основном взаимодействии по Аррениусу основным условием является реакция нейтрализации



Отметим, что подобный подход к кислотно-основным взаимодействиям неплохо объясняет различие в электрических проводимостях и химических активностях кислот и оснований разной силы, но одинаковой концентрации. Сильными кислотами являются вещества, при диссоциации которых создается высокая концентрация ионов H^+ , они отличаются значительной проводимостью. Кислоты, степень диссоциации которых в воде незначительна, являются либо слабыми, либо очень слабыми и соответственно имеют низкую электрическую проводимость. Такая интерпретация концепции кислот и оснований была достаточно правомерной и имела свое дальнейшее развитие.

Данный подход был развит Оствальдом, введшим понятие о константе диссоциации слабых электролитов

$$K = [\text{Kt}^+][\text{An}^-]/[\text{KtAn}]$$

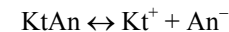
Здесь $[\text{Kt}^+]$ – концентрация катионов; $[\text{An}^-]$ – концентрация анионов; $[\text{KtAn}]$ – концентрация недиссоциированных молекул электролита.

Кроме того, им предложен закон разбавления

$$K = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$$

где α – степень диссоциации, т.е. отношение количества диссоциированных молекул к общему количеству молекул.

Приведем вывод уравнения закона разбавления Оствальда. Выражение для константы диссоциации электролита KtAn



представлено выше. Примем общую концентрацию электролита равной C , тогда из уравнения видно, что

$$[\text{Kt}^+] = [\text{An}^-] = \alpha C$$

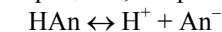
и концентрация недиссоциированных молекул электролита

$$[\text{KtAn}] = (C - \alpha C).$$

Тогда

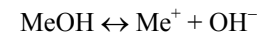
$$K = \alpha C \cdot \alpha C / (C - \alpha C) \text{ или } K = \alpha^2 C / (1 - \alpha C)$$

Теория электролитической диссоциации и закон разбавления Оствальда дают основание для количественной оценки силы кислот и оснований, выраженной посредством концентрационной константы равновесия K в обратимом процессе, например, в растворах кислот:



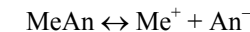
$$K = [\text{H}^+][\text{An}^-]/[\text{HAn}]$$

Для растворов оснований:



$$K = [\text{Me}^+][\text{OH}^-]/[\text{MeOH}]$$

Для растворов солей:



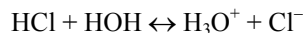
$$K = [\text{Me}^+][\text{An}^-]/[\text{MeAn}]$$

Таким образом, в свете вышеприведенных рассуждений становятся понятными различное поведение кислот и оснований, особенности кислотно-основного равновесия, появилась возможность количественной оценки равновесного процесса диссоциации. Правда, для более точных расчетов и для получения объективных данных в уравнениях для количественной оценки констант диссоциации необходимо вводить активность вместо концентраций.

Если реакция кислотно-основного взаимодействия по Аррениусу и Оствальду сводится к нейтрализации ионов H^+ ионами OH^- и наоборот, то молярная теплота этой реакции должна иметь примерно одинаковую величину. В самом деле, обычно реакции между сильными кислотами и основаниями сопровождаются постоянным тепловым эффектом, равным 57.7 кДж/моль .

Представления Аррениуса и Оствальда о кислотах и основаниях используются и в настоящее время, хотя они не могли учитывать специфики химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем, в частности, с водой. На химическое взаимодействие электролита и его ионов с молекулами растворителя при описании кислотно-основных реакций обратил внимание Д.И.Менделеев в своей гидратной теории растворов: *чистый жидкий хлороводород HCl почти не проводит электрический ток, а соляная кислота (т.е. водный раствор*

хлороводородной кислоты) является эффективным проводником. Оказывается, что химические свойства жидкого хлороводорода значительно отличаются от таковых раствора соляной кислоты. Этот феномен можно объяснить тем, что в водном растворе HCl образует с водой ионы гидроксония H_3O^+ - носители кислотных свойств:



(Отметим, что в действительности полученные ионы будут гидратированы несколькими диполями воды, числом не менее трех).

Было также установлено впоследствии, что диссоциация кислот и оснований не обязательно является предпосылкой кислотно-основных взаимодействий и не всегда сопутствует им, так как они могут протекать и без участия ионов гидроксония и гидроксида, как во взаимодействии



так как хлороводород в газообразном или жидком состоянии при обычных температурах не диссоциирует на ионы.

Кроме того, по теории Аррениуса-Оствальда основаниями являлись соединения, имеющие в своем составе группу OH^- , хотя известны вещества, обладающие основными свойствами, не имея гидроксид-ионы (например, аммиак и органические амины), т.е. такие органические основания вступают в кислотно-основное взаимодействие без участия OH^- .

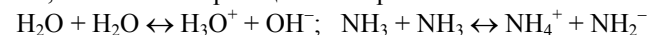
Теория Аррениуса-Оствальда не могла объяснить протекание большого количества химических реакций в среде органических растворителей. Было же известно титрование различных кислот этилатом и амилатом натрия в бензоле, толуоле, хлороформе, четыреххлористом углероде. При этом даже очень слабые кислоты, практически не титруемые в воде, прекрасно титруются в органических растворителях с получением четких скачков потенциала на кривых титрования.

Добавим, что одно и то же соединение могло вести себя в различных реакциях и как кислота, и как основание, проявляя амфотерные свойства. Поэтому способность вещества реагировать как кислота или как основание является не абсолютным его свойством, а выражается в конкретных условиях кислотно-основного взаимодействия (вспомним поведение уксусной кислоты в воде как слабой кислоты, в жидком аммиаке – как сильной кислоты, а в фтороводородной кислоте – как основания).

II.3. Сольвентная теория

Х.Кади установил сходство между кристаллогидратами и аммиакатами и предположил, что вода и аммиак как растворители могут об-

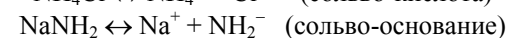
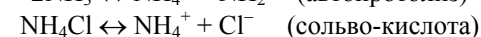
ладать подобными свойствами. Этим растворителям, как и другим растворителям, свойственны реакции автопротолиза:



на которых и зиждется концепция сольво-систем (Х.Кади, Х.Элсей, Е.Франклин). В таком представлении образуются кислота (H_3O^+ и NH_4^+) и основание (OH^- и NH_2^-).

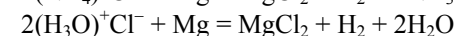
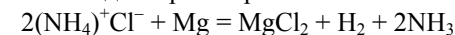
Поэтому каждый растворитель может быть рассмотрен как вещество, способное образовывать кислоту или основание.

Сольво-кислота или **сольво-основание** – по данным представлениям это вещества, при растворении которых увеличивается концентрация соответственно катионов и анионов по сравнению с самим растворителем. Например, в жидком аммиаке можно отметить следующие равновесия:

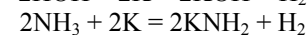
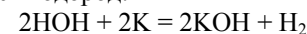


Можно считать, что NH_4Cl , диссоциирующий более интенсивно по сравнению с жидким аммиаком, является сольво-кислотой, так как видно, что концентрация аммоний-ионов, обладающих кислотными свойствами, увеличивается по сравнению с полученной в результате автопротолиза жидкого аммиака. Точно так же NaNH_2 – сольво-основание, у которого повышается концентрация ионов NH_2^- , свойственных основаниям, по сравнению с амид-ионами при диссоциации жидкого аммиака. Сольво-кислоты и сольво-основания являются химическими соединениями, образующими соответственно катионы и анионы, подобные ионам растворителя, т.е. в теории сольво-систем **кислоты и основания рассматриваются как производные растворителя, получающиеся замещением в нем атомов водорода на атомы металлов или неметаллов, на электроотрицательные и электроположительные радикалы.**

Х.Кади и Е.Франклином было показано, что растворы аммониевых солей в жидком аммиаке дают все реакции, характерные для водных растворов кислот. Например, в растворе NH_4Cl (растворитель – жидкий аммиак) растворяется металлический магний с выделением водорода, так же как и в водном растворе соляной кислоты:



А в реакциях этих растворителей с щелочными металлами образуются основания и выделяется водород:



В таком представлении амиды металлов будут называться **аммоно-основаниями**. Нетрудно заметить, что они являются аналогами **акваоснований**, т.е. гидроксидов металлов. Поэтому принято считать (Е.Франклин), что **кислоты и основания – это производные воды, аммиака, сероводорода и других «типовых веществ»**.

Кислотами являются соединения, образующиеся при замещении атомов водорода в молекулах воды, аммиака и др. «типовых веществ» на атомы неметаллов или электроотрицательные радикалы. Так, при замещении атомов водорода воды на нитрогруппу или атомы хлора получаются соответствующие кислоты HONO_2 (или HNO_3) и HOCl (или HClO).

Основаниями являются вещества, образующиеся при замещении атомов водорода в молекулах воды, аммиака и др. «типовых веществ» на атомы металлов или электроотрицательные радикалы (например, KOH , KNH_2 , KSH и др.).

Таким образом, по концепции сольво-систем кислотно-основные свойства соединений проявляются как в воде, так и в других растворителях, поэтому число растворителей, в которых протекают кислотно-основные равновесия, значительно расширяется, так как сколько жидкостей, столько и растворителей, не говоря об их разнообразных смесях, доводящих число растворителей до несчетного количества.

Концепция сольво-систем не лишена недостатков. Было установлено, что в органических (неводных) растворителях большая часть соединений, не содержащих водород, проявляют кислотные свойства. Например, AlCl_3 в фосгене обладает типичными кислотными свойствами, у ряда веществ в диоксиде серы обнаружены кислотно-основные свойства, а сульфат алюминия в диоксиде серы оказывается амфотерным, проявляя и кислотные и основные свойства. Четкого объяснения этого явления не было предложено.

Кроме того, подобно теории Аррениуса, сольVENTная теория слишком ограничивает понятия «кислота» и «основание», ставя их в зависимость только от свойств растворителей, к которым относятся лишь те жидкости, которые характеризуются значительными константами автопротолиза. Между тем огромное большинство растворителей имеют очень малые величины K_s (ионные произведения), т.е. характеризуется незначительной диссоциацией с образованием ионов водорода.

II.4. Химические концепции кислот и оснований

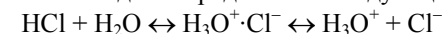
Рассмотрим еще одну интересную на наш взгляд концепцию. Кислотно-основные взаимодействия более широко рассматриваются с по-

зиций химических концепций, где на первое место выдвигается химизм взаимодействия соединений, проявляющих кислотные и основные свойства.

Данная концепция выдвинута **Д.И.Менделеевым** (гидратная концепция физико-химической теории), в дальнейшем развита **И.А. Каблуковым**, который показал, что растворитель нельзя считать индифферентной средой в реакциях электролитической диссоциации, потому что электропроводность в значительной степени зависит от природы и свойств среды. (Вспомним различную электрическую проводимость уксусной кислоты в воде и спирте). В последующем **Д.П.Коновалов** особо подчеркнул роль химического взаимодействия при электролитической диссоциации, выделив ряд аддуктов электролитов с соединениями, выступающими в роли растворителей. **В.А.Плотников** расширил число «аномальных» электролитов, т.е. веществ, проводящих электрический ток в органических и неводных растворах. Как правило, вещества, хорошо проводящие ток в водных растворах, плохо, а в некоторых случаях очень слабо проводили электрический ток. В.А.Плотников установил, что многие вещества, не проводящие ток в водном растворе, наоборот, становятся электролитами в некоторых неводных растворителях. Эти и другие работы (**А.И.Шатеништейн**, **А.П.Крешков**), а также успехи химии координационных соединений способствовали созданию концепции ангидро- и аква-кислот и аква-оснований (**П.Пфейффер**, **А.Вернер**), а также общей химической теории кислотно-основных взаимодействий (**А.Ганч**).

Пфейффер и **Вернер** предложили систему ангидро- и аква-кислот и оснований. Так, безводные кислоты и основания относятся к классу ангидро-соединений, а их гидратированные производные – к аквасоединениям. **Пример:** HCl – ангидрокислота; $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – аквакислота; NH_3 – ангидрооснование; NH_4OH – акваоснование ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Привлекательным в подобном подходе был учет химизма взаимодействия при диссоциации, хотя при таком представлении искажаются сольватационные процессы. Впервые на такую неточность обратил внимание **Ганч**, одной из заслуг которого является то, что он считал доминирующим признаком кислотности соединения способность образовывать ониевые соли, т.е. аддукты кислот и растворителя. Диссоциацию соляной кислоты в воде он представлял следующим образом:



Таким образом, носителем кислотных свойств по Ганчу является **оксониевый катион H_3O^+** (хотя в настоящее время считается, что ион водорода гидратирован не менее, чем 3 диполями воды) и это существенно

для современных представлений взаимодействия кислот и оснований в воде.

Ганч считал, что в зависимости от протонодонорных и протонорецепторных свойств второго компонента одно и то же соединение может образовать ониевую соль, будучи донором и акцептором протона, т.е. оно обладает амфотерными свойствами. Действительно, мы видели, что при взаимодействии уксусной кислоты с основанием H_2O образуется гидроксониевый катион H_3O^+ , в то время, как при взаимодействии с сильным протонодонором (например, любая более сильная, чем уксусная, кислота) та же уксусная кислота проявляет не свойственные кислоте основные свойства, акцептируя протон и превращаясь в $CH_3COOH_2^+$.

На основании этого можно сделать вывод: *Ганчем впервые сформулировано понятие об амфотерности – способности некоторых соединений проявлять как кислотные, так и основные свойства в зависимости от условий и природы реагентов, участвующих в кислотно-основном взаимодействии, особенно в зависимости от свойств растворителя.*

Рассматривая влияние растворителей на силу кислот, Ганч выдвинул положение: *в растворах кислотные свойства проявляются не самой кислотой, а сольватированными катионами, образующимися при взаимодействии протона с растворителем.*

В свете изложенного выше становится понятным, почему большинство минеральных кислот в воде становятся сильными: кислотно-основное равновесие сдвигается в сторону образования оксониевых катионов H_3O^+ , определяющих силу кислоты.

Кроме того, А.Ганч установил, что во время реакции могут образовываться не только ониевые соли, но и продукты присоединения несольватированного характера. Этим он объяснял поведение слабых кислот в воде. Например, уксусная кислота в воде является слабой, потому что образует с водой продукт присоединения (аквакислоту, плохо проводящую электрический ток), а не гидроксониевый катион:



Вслед за Ганчем скажем, что вода как растворитель нивелирует (уравнивает) силу сильных кислот, поэтому для сравнительной характеристики таких электролитов ($HClO_4$, H_2SO_4 , HCl и др.) нужно выбрать такой растворитель, который обладает меньшим сродством к протону, чем вода (более кислотный растворитель). Таким, наиболее подходящим растворителем является уксусная кислота, в среде которой можно расположить кислоты по их силе, количественно выражаемой константой диссоциации. Можно считать тогда, что вода является *нивелирующим* по отношению к сильным кислотам, а уксусная кислота – *диффе-*

ренцирующим растворителем по отношению к тем же сильным кислотам.

Таким образом, основные растворители нивелируют сильные кислоты, так как в них происходит полное превращение кислот в ониевые соли, причем чем сильнее основные свойства растворителя, тем большее число кислот в нем превращается в ониевые соли и тем сильнее нивелирующее действие растворителя.

Таблица 2.1.

Дифференцирующее действие растворителей

Сродство к протону	Сила кислот	Кислоты	Растворители	Сила оснований
↓	↑	$HClO_4$		↓
		HJ	HF	
		HBr		
		HCl		
		HNO_3	CH_3COOH	
		CCl_3COOH	H_2S	
		$CHCl_2COOH$		
		$HCOOH$		
		C_6H_5COOH	C_2H_5OH	
		CH_3COOH	CH_3OH	
		H_2S		
		C_6H_5OH	H_2O	
		$HCONH_2$		
		CH_3CONH_2		
		$C_6H_5NH_2$		
		OH^-	NH_3	
		NH_2^-		

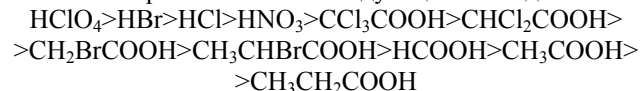
Малоосновные растворители (рассмотренная выше уксусная кислота), в которых проявляются индивидуальные свойства каждой из кислот, относятся к дифференцирующим.

Приведенная таблица (*Шатеништейн*) неплохо иллюстрирует это положение.

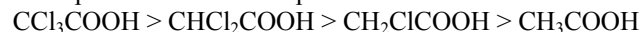
Все вещества, расположенные в графе «кислоты» выше соответствующего растворителя, проявляют в нем кислотные свойства, а расположенные ниже – основные свойства и тем полнее, чем дальше они стоят от соответствующего растворителя. Из этой таблицы можно увидеть, что с увеличением основности растворителя увеличивается число соединений, проявляющих в нем характер кислот. Поэтому все химиче-

ские соединения, кроме анионов NH_2^- и OH^- , являются кислотами в аммиаке. Число соединений, проявляющих кислотные свойства, уменьшаются по мере убывания основности растворителя. Отметим при этом, что в жидком фтористом водороде HF кислотными свойствами обладает только наиболее сильная минеральная кислота - хлорная кислота HClO_4 .

А.Ганч, И.М.Кольтоф, Н.А.Измайлов силу кислот в растворителе уксусная кислота расположили в следующей последовательности:



Это свидетельствует о зависимости силы кислот от их структуры, например, от числа атомов кислорода, связанных с центральным атомом аниона, электроотрицательности центрального атома аниона, заместителей кислотного характера. При этом с увеличением числа атомов кислорода растет сила кислот (HClO_4 - наиболее сильная кислота), наличие и увеличение числа электроотрицательных заместителей также усиливает кислотность соединений. Так, в следующем ряду сила кислоты ослабевает в направлении слева направо:



Дальнейшие исследования Н.А.Измайлова показали, что «нивелирующее» и «дифференцирующее» действие может проявляться не только по отношению к кислотам (как это только что мы с вами разобрали), но и к другим электролитам (основаниям и солям).

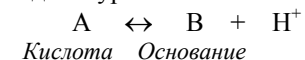
Таким образом, отметим, что А.Ганч широко использовал проявления кислотно-основных свойств многими безводородными соединениями в водных и неводных средах, четко сформулировал понятие амфотерности соединений в реакциях кислотно-основного взаимодействия, ввел понятие о силе кислот, разработал методы сравнения кислотности различных соединений и создал определенный задел для развития **протонной** теории кислот и оснований, а также **единой шкалы кислотности**.

II.5. Протонная концепция кислот и оснований

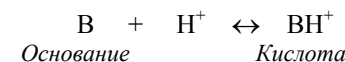
Как было показано, в концепции сольво-систем и химических теориях свойства кислот и оснований строго зависят от природы растворителя, в котором протекает кислотно-основное взаимодействие. В связи с этим нужно было выделить базисную функцию, которая отвечала бы за отнесение соединений к классам кислот и оснований.

Дж.Бренстед и **Т.Лоури** показали, что такой базисной функцией является протон, т.е. кислота – это протонодонор, а основание протоно-

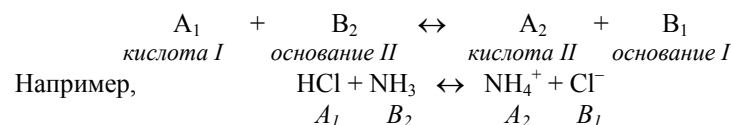
акцептор, кислотно-основное взаимодействие – это передача протона от кислоты к основанию. При этом как будто произошел возврат к одноэлементной водородной концепции Деви-Либиха, но концепция Бренстеда-Лоури принципиально отличалась от водородной тем, что кислотные свойства определяются не только наличием, а и переносом протона, т.е. кислоты не могли существовать без оснований, так же как и основания без кислот. Понятие о кислотах и основаниях было объединено в единое целое, проявляющееся в кислотно-основном взаимодействии. В основу теории Бренстеда-Лоури положена схема:



Бренстед также проводит аналогию между кислотно-основными и окислительно-восстановительными реакциями: **сущностью кислотно-основного процесса является передача протона от кислоты к основанию, а в окислительно-восстановительном процессе основополагающей является передача электрона от восстановителя к окислителю**. При этом кислота, передав протон основанию, сама становится основанием, так как может снова присоединять протон, а основание, присоединяя протон, становится кислотой, образуя протонированную частицу, способную в последующем отдавать протон:



Объединив оба уравнения, можно получить бренстедовскую схему кислотно-основного взаимодействия, в котором участвуют две пары кислот и оснований, названные Бренстедом **сопряженными**:



В этой реакции NH_4^+ (A_2) является сопряженной кислотой основания NH_3 (B_2), а Cl^- - сопряженным основанием кислоты HCl (A_1).

При реакции между кислотой (A_1) и основанием (B_2) по Бренстеду происходит **не нейтрализация по Аррениусу, а трансформация их в новую пару: кислота (A_2) – основание (B_1)**. Обратная реакция, как и прямая, сопровождается переносом протона и продукты обратной реакции также выполняют роль кислот (A_2) и оснований (B_1) по отношению друг к другу.

В рассматриваемой концепции Бренстеда протон и анион сами по себе не являются кислотой или основанием. Химическое соединение

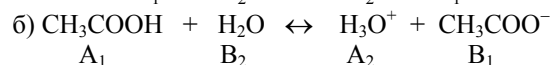
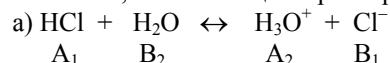
проявляет кислотные свойства (становится кислотой) только при взаимодействии с основанием, и, наоборот, основные свойства проявляются только при взаимодействии с кислотой.

Итак, способность вещества реагировать как кислота или как основание не является абсолютным его свойством, а является его функциональной характеристикой, выражаясь в конкретных химических реакциях кислотно-основного взаимодействия.

Это отчетливо проявляется в реакциях амфотерных веществ, в зависимости от условий реакции обладающих свойствами или кислоты, или основания.

В нижеприведенных примерах растворитель вода проявляет свойства:

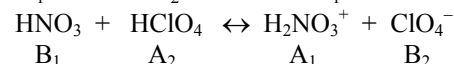
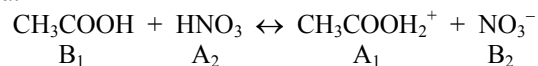
1) слабого основания, являясь акцептором протона



2) слабой кислоты, являясь донором протона



При взаимодействии уксусной кислоты с безводной азотной кислотой уксусная ведет себя как основание, а азотная – как кислота, в то время как даже такая сильная кислота, как азотная, по отношению к еще более сильной хлорной кислоте (HClO_4) ведет себя как основание, т.е. кислоты в зависимости от свойств второго компонента, участвующего в кислотно-основном взаимодействии, ведут себя как доноры или акцепторы протона:



Убедительным примером зависимости свойств вещества от таковых второго участника реакции может быть поведение аминокислот, проявляющих в зависимости от среды амфотерность. Так, в щелочной среде они проявляют кислотные свойства, в кислой – основные свойства, а в воде - нейтральны.

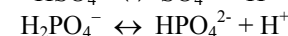
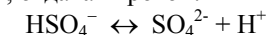
Согласно представлениям Бренстеда можно различить три типа кислот и оснований (табл.2.2): **нейтральные, катионные и анионные.**

Таблица 2.2

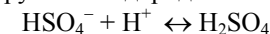
Типы кислот и оснований (по Дж.Бренстеду)

Электролит	Кислоты	Основания
Нейтральные (незаряженные)	HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ и др.	H_2O , NH_3 , NR_3 , PR_3 и др.
Анионные (отрицательные ионы)	HSO_4^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})\text{COO}^-$ и др.	OH^- , CH_3COO^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} и др.
Катионные (положительные ионы)	H_3O^+ , NH_4^+ , RNH_3^+ , гидратированные ионы металлов: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \leftrightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$, комплексные ионы: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{4+} \leftrightarrow [\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{3+} + \text{H}^+$ и др.	$\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$, $\text{R}_2\text{N-NR}_3^+$, комплексные катионы металлов с аминными, амидными, гидроксидными группами и т.д.

Многие соединения, имеющие амфотерные свойства, в зависимости от условий могут быть или кислотами, или основаниями. Например, к амфотерным Бренстед отнес протолитические соединения (H_2O , NH_3 и др.), анионы многоосновных кислот (HSO_4^- , H_2PO_4^- и другие), которые могут быть и кислотами, отдавая протон:



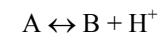
и основаниями, акцептируя ион водорода



Главный вывод из концепции Бренстеда можно сформулировать следующим образом: **способность соединения реагировать в качестве кислоты или основания является функциональной характеристикой вещества, а не его абсолютным свойством.**

В теорию кислот и оснований Бренстед, помимо представлений о качественных изменениях, внес количественный аспект, который иногда называют **термодинамической теорией протонного равновесия**, в основу которой положены представления о кислотно-основном взаимодействии как о двойном протолитическом. Показано, что сила кислот и оснований оценивается **термодинамическими константами кислотности K_a и основности K_b .**

Рассмотрим простейший протолитический кислотно-основной процесс:



$$K_a = a_{\text{B}} a_{\text{H}^+} / a_{\text{A}}; K_b = a_{\text{A}} / a_{\text{B}} a_{\text{H}^+}$$

где a_A, a_B, a_{H^+} - активности кислоты, основания и протона.

$a_A = f_A[A], a_B = f_B[B], a_{H^+} = f_{H^+}[H^+]$; f_A, f_B, f_{H^+} - коэффициенты активности; $[A], [B], [H^+]$ - концентрации кислоты, основания и протона.

Термодинамические константы K_a, K_b отличаются от концентрационных констант кислотности и основности K_A, K_B тем, что вводятся коэффициенты активности f . Отметим, что термодинамические константы диссоциации при кислотно-основном взаимодействии более правильно отражают состояние в реальных системах (хотя существуют определенные трудности в оценке коэффициентов активности). Тогда

$$K_a = K_A f_B f_{H^+} / f_A \text{ и } K_b = K_B f_A / f_B f_{H^+}$$

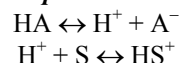
Для взаимодействия кислоты HA с растворителем S
 $HA + S \leftrightarrow SH^+ + A^-$

термодинамическая константа равновесия равна

$$K_{HAS} = a_{SH^+}^* \cdot a_{A^-}^* / a_{HA}^* \cdot a_S^* \quad (2.1)$$

где a^* - активности, отнесенные к бесконечно разбавленному раствору, ионная сила которого равна нулю.

Двойное протолитическое равновесие, описывающее взаимодействие кислоты с растворителем, может быть представлено как результат двух сопряженных равновесных процессов:



Тогда

$$K_A = a_{H^+}^* \cdot a_{A^-}^* / a_{HA}^* \quad (2.2)$$

$$K_{A(SH^+)} = a_S^* \cdot a_{H^+}^* / a_{SH^+}^* \quad (2.3)$$

Константы K_A и K_{SH^+} называются **константами кислотности**, а обратные им величины K_B и $K_{B(S)}$ – **константами основности**:

$$K_B = a_{HA}^* / a_{H^+}^* \cdot a_{A^-}^* \quad (2.4)$$

$$K_{B(S)} = a_{SH^+}^* / a_S^* \cdot a_{H^+}^* \quad (2.5)$$

Зависимость состояния равновесия от свойств среды описывается уравнением Бренстеда (выведенным с использованием теории Борна):

$$\begin{aligned} \lg K_{HAS} &= \lg K_a - \lg a_{SH^+} + \\ &+ (e^2 N_A / 4.6 \varepsilon RT) [(2Z_{HA} - 1) / r_{A^-} - (2Z_{SH^+} - 1) / r_S] \end{aligned} \quad (2.6)$$

В общем виде уравнение (2.6) для двойного протолитического равновесия запишем так:

$$\begin{aligned} \lg K_{AB} &= \lg K_{a_1} - \lg K_{a_2} + \\ &+ (e^2 N_A / 4.6 \varepsilon RT) [(2Z_{A_1} - 1) / r_{A_1} - (2Z_{A_2} - 1) / r_{A_2}] \end{aligned} \quad (2.7)$$

где A – кислота; B – основание; $\lg K_{a_1}, \lg K_{a_2}$ – логарифмы констант собственной кислотности, т.е.

$$K_{a_1} = a_{H^+} \cdot a_{A^-} / a_{HA} \text{ и } K_{a_2} = a_{H^+} \cdot a_B / a_{BH^+};$$

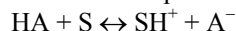
e и Z – заряды электрона и ионов; r – расстояние между ионами; ε – диэлектрическая проницаемость среды; N_A – число Авогадро; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Уравнение (2.7) – **основное уравнение Бренстеда** – удовлетворительно передает характер зависимости кислотно-основного равновесия от свойств среды. В данном уравнении, к сожалению, учитывается только электростатическое взаимодействие, а сольватирующая способность и полярность растворителя оказываются зависимыми лишь от диэлектрической проницаемости среды. По-видимому, такая трактовка не является полной, так как наряду с кулоновским взаимодействием, учтенным в уравнении (2.7), не следует упускать из виду и то, что также существенно влияние на кислотно-основное равновесие неспецифических и специфических физико-химических и химических взаимодействий, которые могут включать в себя ассоциативно-диссоциативные процессы, образование продуктов присоединения (сольватация), ионизированных комплексов и т.д. В этих процессах велика роль ион-дипольных, диполь-дипольных и донорно-акцепторных взаимодействий, которые не могут быть описаны с учетом одной только диэлектрической проницаемости ε (диэлектрической постоянной).

Таким образом, основной вывод из уравнения (2.7): **константа диссоциации кислоты зависит от константы собственной кислотности вещества (донор протона) K_{a_1} и от константы собственной кислотности соединения, образующегося в результате присоединения протона (сопряженной кислоты) K_{a_2}** . Чем константа собственной кислотности первой из указанных кислот больше, а сопряженной – меньше, тем больше константа диссоциации двойного протолитического равновесия.

Влияние ДП на протолитическое равновесие во многом зависит также от зарядности кислот.

1. Например, в протолитическом равновесии процесса



исходная кислота, как видно, незаряженная, а сопряженная SH^+ - однозарядная.

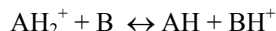
При $r_{\text{HA}} = r_{\text{SH}^+} = r$ уравнение (7) преобразуется следующим образом:

$$\lg K_{\text{HAS}} = \lg K_a - \lg a_{\text{SH}^+} + (e^2 N_A / 4.6 \cdot \varepsilon RT \cdot r) \cdot [(2Z_{\text{HA}} - 1) - (2Z_{\text{SH}^+} - 1)] \quad (2.8)$$

Если учесть при этом, что $Z_{\text{HA}} = 0, Z_{\text{SH}^+} = +1$, то уравнение (2.8) значительно упрощается и может быть переписано иначе:

$$\lg K_{\text{HAS}} = \lg K_a - \lg a_{\text{SH}^+} - e^2 N_A / 2.3 \varepsilon R T r \quad (2.9)$$

2. Для однозарядных катионных кислот получится несколько иное взаимодействие



(например, $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$)

и иное уравнение, так как обе кислоты (исходная и сопряженная) характеризуются одним и тем же зарядом (кислоты заряжены однозарядно и положительно) $Z_{\text{A}_1} = Z_{\text{A}_2}$.

В этом случае числители первого и второго членов выражения в квадратной скобке [в уравнении (2.7)] равны между собой, выражение в скобке становится равным нулю и величина $\lg K_{\text{HAS}}$ становится независимой от значения диэлектрической постоянной ε .

$$\lg K_{\text{AB}} = \lg K_{a_1} - \lg K_{a_2}$$

Влияние величины диэлектрической постоянной растворителя ε на кислотно-основное равновесие при различных зарядах кислот неоднозначное. Для одинаково заряженных кислот, участвующих в протолитическом процессе, равновесие не зависит от ДП среды, а определяется только различием в кислотностях исходной и сопряженной кислот.

II.6. Концепция Гутмана и Линдквиста

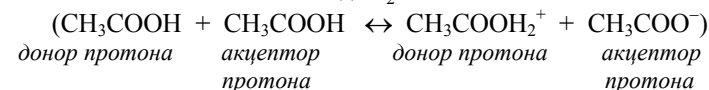
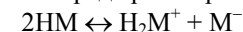
Гутман и Линдквист рассматривали кислотно-основное равновесие как миграцию ионов (ионотропию) от одного соединения к другому, например, как катиотропное (миграция катионов) и аниотропное

(миграция анионов) взаимодействия с растворителем, которые связаны с представлениями о сольвосистемах.

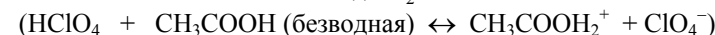
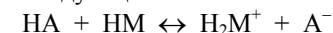
В катиотропных сольвосистемах донором катионов является кислота, в то время как акцептором протонов является основание. В аниотропных сольвосистемах кислотой принято считать акцептор анионов, а основанием – донор анионов.

Ниже представлены основные схемы ионотропных взаимодействий:

А. Миграция катиона в среде растворителя

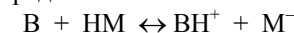


1. Проявление кислотных свойств донор - кислоты HA из-за кислого характера среды следующее:

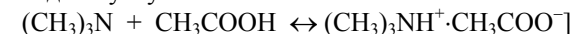


донор-кислота

2. Проявление основных свойств акцептор-основания В в связи с основным характером среды:

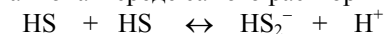


[в среде безводной уксусной кислоты:



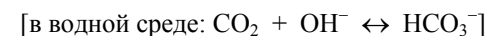
акцептор-основание

Б. Миграция аниона в среде самого растворителя:



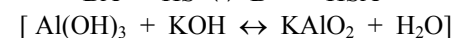
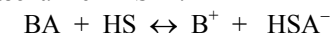
*донор акцептор кислота основание
протонов протонов*

1. Проявление кислотных свойств акцептор-кислоты А, сопровождающееся присоединением аниона кислоты молекулой растворителя и обуславливающее кислотный характер среды:



акцептор-кислота

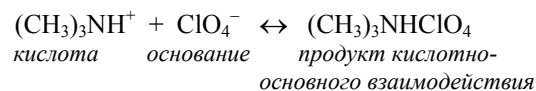
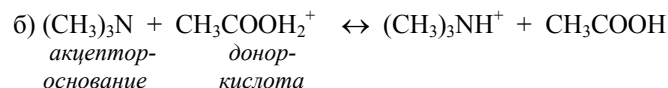
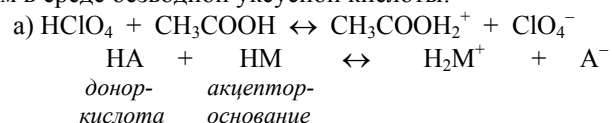
2. Проявление основных свойств донор-основанием ВА, которое сопровождается образованием HSA^- :



донор-основание

Таким образом, химическое соединение обнаруживает кислотные свойства в том случае, если оно переносит на молекулу растворителя свой катион. В том же случае, когда оно переносит на молекулу растворителя свой анион, оно проявляет основные свойства. Если же молекула растворителя переносит свой анион на молекулу химического соединения, растворенного в нем, то данное соединение проявляет кислотные свойства, а если молекула растворителя переносит катион, то растворенное в нем вещество проявляет основные свойства.

Покажем пример взаимодействия хлорной кислоты с триметиламином в среде безводной уксусной кислоты:



Можно отметить, что схема Гутмана и Линдквиста не отличается в принципе от схемы, рассмотренной в теории сольвосистем.

Взаимодействие между кислотой и основанием по Гутману и Линдквисту протекает только в присутствии растворителя, хотя многие реакции кислотно-основного взаимодействия могут протекать и в отсутствие растворителя. Поэтому данную концепцию можно рассматривать как один из вариантов теории Бренстеда, так как донорно-акцепторный перенос ионов водорода заменен переносом ионов. Вместо термина «прототропные» реакции в концепции Бренстеда здесь применяется термин «ионотропные» реакции или взаимодействия. Это по большому счету одно и то же явление.

II.7. Концепция Льюиса

В данной концепции, достаточно известной и популярной особенно в органической химии, рассматриваются в единстве конституционный *критерий, обусловленный строением кислот и оснований*, и функциональный *критерий, связанный с поведением этих молекул в ходе химических реакций*.

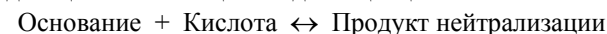
Подобный подход позволил Льюису выдвинуть следующую идею: основанием является вещество, обладающее неподеленной парой электронов, которая может быть использована для образования стабильной электронной конфигурации другого атома, а кислотой – вещество, комплекующее устойчивую группировку на одном из собственных атомов за счет неподеленной пары электронов другой молекулы.

Тогда кислотно-основное взаимодействие может быть объяснено так: кислота представляет собой координационно-ненасыщенное соединение и, следовательно, способное присоединять электронную пару основания с образованием координационной ковалентной связи.

Согласно Льюису, в основу конституционного критерия кислот и оснований положено строение электронной оболочки, а кислотно-основное взаимодействие связано с обобщением пары электронов, поэтому правомерно **теорию Льюиса** назвать «**электронной теорией кислот и оснований**».

В теории Льюиса кислотно-основные взаимодействия можно охарактеризовать 4 процессами.

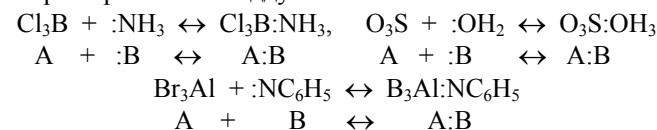
1. Протекание реакции нейтрализации с образованием координационной ковалентной связи – первичный процесс, зачастую сопровождающийся ионизацией и диссоциацией:



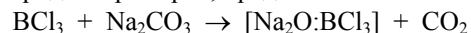
В продукте нейтрализации (аддукте) электронная пара обобществлена соответствующими атомами. Этим и отличается кислотно-основной процесс от окислительно-восстановительного, в котором электроны полностью переходят от восстановителя к окислителю, не обязательно в виде пары.

Тогда становится понятным то, что к кислотам относятся не только вещества, содержащие водород, способный переходить к другому веществу (в данном случае – к основанию) в виде протона, например, $\text{R}_3\text{N:} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{R}_3\text{N:H}]^+$, но и соединения, не содержащие водород.

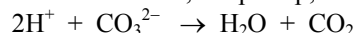
Поэтому данная концепция ликвидирует некоторый барьер между протонными и апротонными кислотами: кислоты Бренстеда можно называть «Н-кислотами», а кислоты Льюиса – «L-кислотами». Соединения, не имеющие в своем составе водород: BCl_3 , AlCl_3 , SO_3 по теории Льюиса должны быть причислены к кислотам, так как способны при взаимодействии с основаниями присоединять свободную пару электронов и быстро образовывать аддукт:



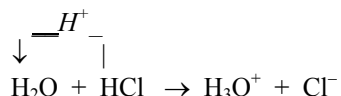
2. Более слабая кислота (или основание) может быть вытеснено более сильной кислотой (или более сильным основанием) из их соединений. Показано, что хлорид бора – более сильная кислота, нежели угольная (если быть точным, то хлорид бора – более сильная кислота, чем диоксид углерода в примерах, представленных несколько ниже):



Также известны примеры реакций вытеснения более слабых кислот из их солей более сильными кислотами, например,

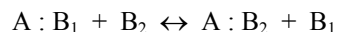


Покажем пример вытеснения слабого основания более сильным, который показывает еще раз, что концепция Льюиса не противоречит таковой Бренстеда:

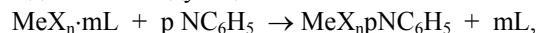


Как видно, вода, являясь более сильным основанием, чем хлорид-ион, вытесняет его из соединения с водородом (HCl).

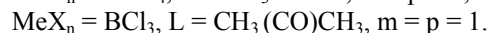
Общую схему реакции вытеснения слабых оснований более сильными из его аддуктов льюисовских кислот можно представить следующим образом:



В данной схеме А – кислота, B₁ и B₂ – основания разной силы. Лигандный обмен по принципу вытеснения лежит в основе получения координационных соединений следующего состава:



где, например: MeX_n = SnCl₄, L = CH₃COOH, m = p = 2;



3. Как известно, количественное определение кислот или оснований проводят в присутствии кислотно-основных индикаторов. Было показано, что апротонные кислоты Льюиса реагируют с индикаторами так же, как и протонные кислоты. Например, пиридин или триметиламин количественно оттитровывались в бензоле или четыреххлористом углероде титрантами – кислотами Льюиса BCl₃ или SnCl₄ с такими известными индикаторами, как кристалл-виолет или тимоловый синий. Сходное действие протонных и апротонных кислот на кислотно-основные индикаторы можно было объяснить присоединением акцепторов – кислот к одним и тем же электронодонорам (основаниям) индикаторов, что приводило к идентичности спектральных характеристик аддуктов реакции.

Таким образом, электронная теория Льюиса впервые объяснила сходный механизм действия протонных и апротонных кислот на инди-

каторы, связав его с образованием аддуктов, т.е. первичных продуктов кислотно-основного взаимодействия, что в значительной мере подтверждает идентичность кислот Бренстеда и Льюиса.

4. Установлено, что кислоты и основания могут служить в некоторых случаях катализаторами химических процессов. Так, такие апротонные кислоты Льюиса, как галогениды алюминия и олова, являются более эффективными катализаторами многих органических реакций: галогенирование бензола, реакция Фриделя-Крафтса и т.д., чем привычные Н-кислоты Бренстеда.

Правда, позже было показано, что тщательно очищенные апротонные льюисовские кислоты в сухих инертных растворителях не способны катализировать ряд процессов, так как в этом случае, например, полимеризация этиленовых углеводородов инициируется следами все-таки Н-кислот, образующихся при действии фторида бора с водой.

Более поздними исследованиями было все-таки показано, что казавшиеся весьма простыми представления о каталитическом действии апротонных льюисовских кислот являются в действительности гораздо более сложными и требуют учета многих факторов:

а) тщательная очистка реагентов и высушивание и подготовка катализаторов;

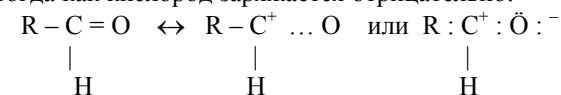
б) знание физических свойств среды, включая сольватирующую способность и диэлектрическую постоянную;

в) наличие сокатализаторов, и т.д.

В концепции Льюиса, иногда называемой **теорией обобщенных кислот и оснований**, различают первичные и вторичные кислоты и основания.

К первичным кислотам отнесены кислоты, легко соединяющиеся с основаниями и не требующие для этого энергии активации.

К вторичным кислотам отнесены кислотоподобные вещества, но имеющие электронные формулы, не характерные для акцепторов электронных пар. Реакция нейтрализации с ними, как правило, протекает медленно и требует значительной энергии активации. Они не являются кислотами, но могут становиться ими в результате возбуждения. Так, в реакции альдегидов с аммиаком первые по отношению ко вторым проявляют себя как кислоты, так как электроотрицательный атом кислорода в альдегиде оттягивает на себя электроны от атома углерода. Тогда электронная плотность у атома углерода уменьшается и заряжается положительно, тогда как кислород заряжается отрицательно:

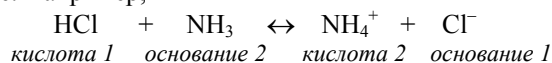


В таком представлении альдегид может реагировать как кислота, так как углеродный атом, имеющий шесть электронов, стремится построить свою электронную оболочку до октета за счет электронов другого вещества (основания).

Итак, Дж. Льюис критерии кислотно-основного взаимодействия идентифицировал с электронной структурой кислот и оснований, гораздо шире рассматривая все классы названных соединений, в этом преимущества его концепции.

II.8. Концепция Усановича

Взаимодействие кислоты с основанием по Бренстеду не приводит к их взаимной нейтрализации, а всегда образуется новая кислота и новое основание. Например,



М.И.Усанович, хотя подчеркивал, что этот недостаток не вносит в теорию каких-либо внутренних противоречий, но отмечал, что такое выражение кислотно-основного взаимодействия приводит к конфликту с основными химическими представлениями. Так, хлорид натрия в водном растворе диссоциирует на ионы Na^+ и Cl^- . Хлорид-ион по Бренстеду является основанием, а между тем раствор нейтрален, хотя ион Na^+ по Бренстеду не является кислотой.

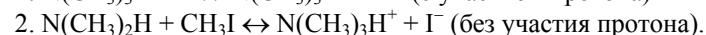
Кроме того, Усанович считал, что еще менее обоснованным является исключение Бренстедом солеобразования, как характерного признака кислотно-основного взаимодействия. Бренстед отмечал, что реакция солеобразования не всегда представляет собой результат кислотно-основного взаимодействия, ссылаясь в качестве примера на следующую реакцию с образованием соли, которая протекает без участия кислоты и основания:



В последующем было показано, что эта реакция в принципе носит характер взаимодействия кислоты и основания, так как иодистый метил является кислотой, а триметиламин – основанием.

М.И.Усанович, как в свое время Дж.Льюис, считал очередным недостатком теории Бренстеда связывание кислотной функции вещества со свойством его отдавать протон. Кислотными свойствами могут обладать не только протонсодержащие вещества, всякие химические процессы, приводящие к образованию солей, являются кислотно-основными.

Например,



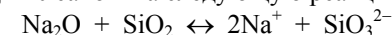
Первая реакция – типичное протолитическое кислотно-основное взаимодействие: кислота HI передает протон основанию $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, образуя при этом новую катионную кислоту $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}^+$ и новое основание I^- .

Усанович обращает внимание на то, что хотя вторая реакция аналогична первой по полученным продуктам и также приводит к образованию тех же катионной кислоты и основания, но в ней не участвует кислота в бренстедовском понимании. Возникает как-бы некоторое противоречие: механизмы реакций аналогичны, продукты реакций одинаковы, но при этом вторая реакция по Бренстеду не является кислотно-основной.

Исходя из этого Усанович предложил новые определения кислоты и основания, примиряющие эти противоречия и удовлетворяющие его основное положение: всякое кислотно-основное взаимодействие – это реакция солеобразования. Он называет *кислотой вещество, которое способно быть донором катиона в том числе и протона*. Затем он расширил это понятие и относил *к кислотам также вещества, способные присоединять анионы, в том числе электроны*. Основание – *это частица, которая может присоединять протоны или отдавать анионы, а также и электроны*.

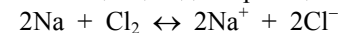
Таким образом, данная формулировка кислот и оснований позволяет отнести к кислотно-основным взаимодействиям и окислительно-восстановительные реакции.

По концепции Усановича следующую реакцию



Можно рассматривать как кислотно-основное взаимодействие, так как в ней основание Na_2O отдает анион O^{2-} , а кислота SiO_2 его присоединяет, образуя анион SiO_3^{2-} .

По предложенной концепции даже реакцию



надобно отнести к кислотно-основным, так как она сопровождается образованием соли (так же, как и во всех кислотно-основных реакциях), хлор является кислотой, поскольку может присоединять к себе анион (в данном случае – электрон), а натрий – основание, отдающее этот анион (в рассматриваемом примере – электрон). Далее, ион Cl^- служит основанием, присоединяющим катион, а ион Na^+ – кислота, присоединяющая анион.

Таким образом, теория Усановича включает все предшествующие концепции кислот и оснований, а окислительно-восстановительные

реакции также рассматривает как кислотно-основные и являлась самой общей из всех существующих до недавнего времени.

Данная теория во многом объединяет протонную и электронную теории. Автор электронной концепции Льюис, как известно, не противопоставлял свою теорию брэнстедовской протолитической, а рассматривал протонные кислоты как частный случай класса кислот, считая, что водородные кислоты не являются сильнейшими, а их представители не всегда наиболее типичны.

Дж.Льюис, как было показано ранее, в основу своих представлений положил строение электронной оболочки молекул и участие пары электронов в образовании связи между кислотой и основанием, а М.И.Усанович не ограничивал кислотно-основное взаимодействие акцептированием только электронной пары, считая, что кислотой может являться любой катион, а основанием – анион. Тогда появляется возможность сравнить кислотность катионов и основность анионов. Так, предполагается, что уменьшение кислотности катионов при одинаковых зарядах и строении внешних электронных оболочек будет уменьшаться от Li^+ к Cs^+ , а уменьшение основности анионов – от F^- к I^- .

Недостатком теории Усановича является то, что она не рассматривает неионогенные кислотно-основные процессы и не имеет строгой количественной основы.

II.9. Концепция Шатенштейна

А.И.Шатенштейн называл основанием электронодонорный реагент, обладающий сродством к протону, а кислотой – электроноакцепторный реагент, водород которого принимает участие в равновесной реакции с основанием через водородную связь или отдает ему протон.

Как известно, углеводороды считались инертными веществами. Шатенштейн показал, что указанные соединения при определенных условиях проявляют свойства или кислот, или оснований, что было доказано многочисленными исследованиями реакций изотопного обмена в неводных растворах. Углеводороды, участвуя в реакциях кислотного основного взаимодействия, образуя преимущественно молекулярные соединения за счет водородных связей, при некоторых условиях могут превращаться в кислой среде в карбокатионы ($\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{C}^+$), а в щелочной среде – в карбанионы (например, Ar_3C^-).

Карбокислоты (карбокатионы) и карбооснования (карбанионы), безусловно, являются более слабыми протолитами, чем обычные кислоты или основания. Вот почему нельзя их полностью отождествлять с

кислотами и основаниями, способными сильно диссоциировать в водных и некоторых неводных растворах.

II.10. Протонно-электронно-гидридная концепция кислот и оснований (ПЭГ) Крешкова

Из рассмотренных выше концепций кислот и оснований видно, что на сегодня пока нет приемлемой теории для объяснения всех явлений, наблюдающихся в водных и многочисленных неводных растворах сильных и слабых электролитов, а также в молекулярных растворах неэлектролитов. В связи с этим более подробно остановимся на концепции проф. А.П.Крешкова, которая, несмотря на глубину, четкость и аргументированность обобщенных рассуждений, как нам кажется, не нашла достойной поддержки в широких кругах исследователей, которые так или иначе занимаются теорией и практическим применением водных и неводных растворов сильных и слабых электролитов, а также неэлектролитов. Нам, ученикам проф. Крешкова А.П., хочется восполнить этот пробел, приведя здесь практически полностью, без купюр, основные положения учения о ПЭГ.

Согласно ПЭГ к кислотам и основаниям более шире относят вещества (молекулы, атомы, ионы, а также электроны и протоны), проявляющие при взаимодействиях кислотные или основные свойства. Вступая во взаимодействие друг с другом, они ведут себя как антиподы или как вещества, обладающие противоположными кислотно-основными свойствами.

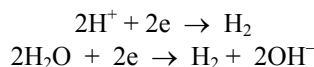
Важно при этом отметить, что кислотно-основные функции могут проявлять вещества, относящиеся к различным классам химических соединений неорганической или органической природы, содержащие или не содержащие водород, но являющиеся носителями протонов или электронов, причем одно и то же вещество в зависимости от изменяющихся условий может вести себя и как кислота, и как основание.

Иначе говоря, кислотные функции присущи протонам (кстати, самым сильным кислотам) или носителям протонов (самыми сильными кислотами из которых являются сольватированные протоны), а основные функции свойственны электронам (самым сильным основаниям) или носителям электронов (самыми сильными основаниями среди которых являются сольватированные электроны и гидрид-ионы).

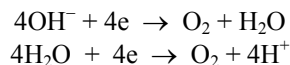
II.10.1. Основные положения ПЭГ

Было установлено, что в неводных растворах электролиты ведут себя не совсем адекватно с точки зрения поведения растворенных в воде электролитов. Известно, что в электролизере при прохождении постоянного тока сама вода (растворитель) и ее ионы способны восстанавливаться на катоде (а) и окисляться на аноде:

а) на катоде



б) на аноде



Образующиеся при этом на катоде гидроксид-ионы могут нейтрализовать кислоты, а ионы водорода на аноде могут нейтрализовать основания.

В неводных растворах в связи с очень слабым автопротолизом отмеченные процессы не протекают, а нейтрализация кислот происходит в результате непосредственного взаимодействия сольватированных электронов $\text{e}_{\text{сол}}$ с ионами лиония кислоты:

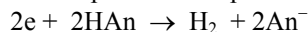


Это взаимодействие можно представить иначе

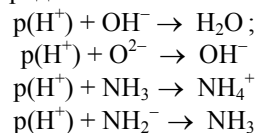


Как видно, в неводных растворах электроны проявляют свойства сильных оснований.

Это находится в полном согласии с представлениями Джолли, который показал, что возможно титрование кислот HAn электроном, сольватированным молекулами жидкого аммиака (в среде жидкого аммиака), генерируемым на поверхности инертного платинового катода:

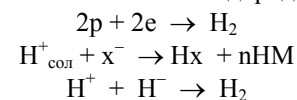


Наблюдается также взаимодействие протонов p с носителями электронов (например, OH^- , NH_2^- , S^{2-} , O^{2-}) и с нейтральными соединениями (NH_3 , H_2S , H_2O , RNH_2), характеризующимися относительно высокими значениями протонного сродства:



Протонно-электронно-гидридная концепция (ПЭГ) продемонстрирована на следующих реакциях протонов p (или носителей протонов)

с электронами (или носителями электронов x^- , а также гидрид-ионами H^- – антиподами положительных ионов водорода):



Помимо свободных или сольватированных катионов водорода под протонами подразумеваются также связанные протоны, входящие вместе с нейтронами в атомные ядра химических элементов. Итак, протоны проявляют свойства кислот независимо от того, способны они или нет отщепляться в виде ионов водорода, а свойства кислот могут проявлять вещества, не содержащие в своем составе водорода, а многие вещества, содержащие атомы водорода, проявляют свойства оснований (например, NH_3 , CH_3ONa , KOH , CaH_2 , LiAlH_4 и др.).

Ранее неперенным условием кислотности являлось наличие в соединении атомов водорода, способных к образованию положительных ионов водорода или гидратированных (сольватированных) протонов. Это давало вполне полное объяснение ярко выраженных кислотных свойств водородсодержащих соединений, не наблюдающихся у апротонных кислот. Такое несколько обособленное выделение атома водорода от других атомов можно было объяснить совершенно уникальным положением водорода в Периодической системе элементов Д.И.Менделеева, малыми размерами его ионов, аномальной подвижностью в связи с эстафетным механизмом движения ионов H^+ , способностью отщепляться, реагировать в водных растворах с благородными металлами с образованием газообразного водорода, а также способностью образовывать водородную связь. По концепции А.П.Крешкова протоны могут и не отщепляться, оказывая тем не менее влияние на кислотную функцию данного соединения, зависящую при прочих равных условиях от порядкового номера элемента в Периодической системе, радиусов ионов и степени их окисления, электронной структуры атомов или ионов, входящих в состав соединений, природы и характера связанных анионов. При этом массы ядер не играют существенной роли в химических превращениях, так как силы взаимодействия определяют скорее электронными и ядерными зарядами, чем массами.

II.10.2. ПЭГ-концепция и кислоты

Как известно, кислотой в широком понимании является вещество, вступающее в кислотно-основное взаимодействие с другим соединением (основанием), отличающимся от него более высоким протонным

сродством. В частности, в качестве примера можно привести следующее взаимодействие:

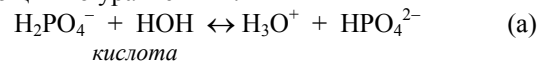


кислота *основание*

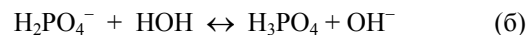
Согласно концепции ПЭГ кислотные свойства в зависимости от среды (растворителя) проявляют не только протонные неорганические кислоты, но и органические кислоты, содержащие О-Н, С-Н, СООН, сульфоновые, фосфоновые, амино- и другие группы, а также свободные и сольватированные протоны и соединения, несущие связанные протоны – носители протонов: H_3O^+ , CH_3OH_2^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$, NH_3 , NH_4^+ , N_2H_5^+ , RNH_3^+ , R_2NH_2^+ , R_3NH^+ , $\text{H}_n\text{F}^{+(n-1)}$, H_3SO_4^+ , H_2NO_3^+ , HCOOH_2^+ , CH_3CONH^+ , $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, H_3S^+ , $\text{CH}_3\text{CONH}_3^+$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , UO_2^{2+} , VO^{2+} , VO_3^{3+} , SO_3H^+ , NO^+ , H_2SOF^- , SO^{2+} , карбоновые ионы и др.

К кислотам по концепции ПЭГ также относятся и положительно заряженные комплексные и сольватированные ионы, которые могут образоваться в водных и неводных растворах, а в отсутствие растворителя под влиянием различных факторов (электролитической и термической диссоциации, таутомеризации, поляризации, диспропорционирования, действия электрических зарядов, столкновения с атакующими их основаниями и т.д.), и отрицательно заряженные соединения, комплексные и сольватированные ионы, характеризующиеся относительно высокими константами кислотности по сравнению с их константами основности: HSO_4^- , H_2PO_4^- , HOOC-COO^- и др.

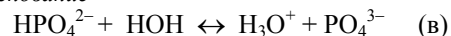
Так, константы кислотности H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} , как известно, диссоциирующих по уравнениям:



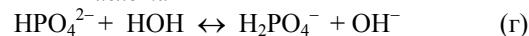
кислота



основание



кислота



основание

соответственно для указанных процессов равны: $K_a = 2 \cdot 10^{-7}$; $K_b = 0.91 \cdot 10^{-12}$; $K_b = 3.6 \cdot 10^{-13}$; $K_r = 5 \cdot 10^{-8}$;

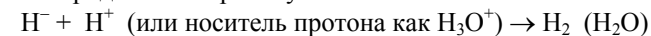
Представленное свидетельствует о том, что H_2PO_4^- диссоциирует преимущественно как кислота, а HPO_4^{2-} - как основание.

К кислотам в концепции ПЭГ отнесены некоторые координационно-ненасыщенные соединения, не имеющие свободных пар электронов для образования стабильной электронной структуры одного из атомов, но способных присоединять чужую пару электронов, например, BCl_3 , AlCl_3 , PCl_3 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$, а также протолитические растворители (обычно – протогенные), включая воду.

Как известно, электролиты, хорошо диссоциирующие и проявляющие сильные кислотные свойства в воде, слабее диссоциируют во многих органических растворителях и тем не менее, проявляют достаточно сильные кислотные свойства. Это можно объяснить не диссоциацией их в неводных растворах, а следствием проявления сильного сродства к электронам (в том числе к свободной паре электронов). Так же как и в воде, наиболее сильными кислотами в органических растворителях являются свободные или сольватированные протоны.

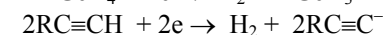
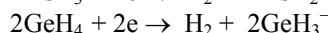
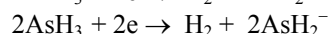
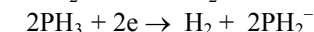
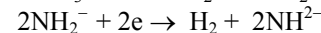
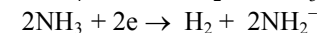
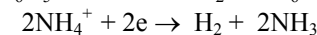
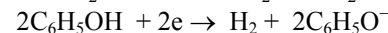
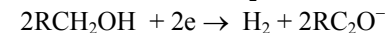
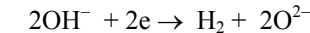
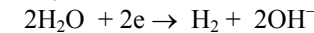
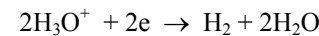
II.10.3. Концепция ПЭГ и основания

Основанием является вещество, вступающее в кислотно-основное взаимодействие с другим веществом (кислотой), характеризующимся более низким сродством к протону:



основание *кислота*

К самым сильным основаниям относятся свободные или сольватированные электроны, нейтрализующие не только общеизвестные неорганические и органические кислоты, носители протонов, а также ионы водорода сильных оснований:



Эти реакции имеют значительное отличие от реакций окисления-восстановления с переходом электронов от одного вещества – восстановителя к другому – окислителю.

В ряде растворителей при определенных условиях свойства оснований могут кроме электронов проявлять не только неорганические и органические основания, но и соединения со связанными электронами: носители электронов – отрицательно заряженные простые, сложные, комплексные и сольватированные ионы, которые могут образоваться в водных и неводных растворах, а также в отсутствие растворителя под влиянием различных факторов: H^- , OH^- , SH^- , O^{2-} , S^{2-} , HCO_3^- , SO_3^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $\text{H}_{n-1}\text{F}_n^-$, CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, NH_3 , NH_2^- , SeOCl_3^- , SO_2Cl_3^- , COCl_3^- , $\text{R}(\text{Ar})\text{NH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, карбанионы и т.д.

Данные основания с кислотами образуют слабые электролиты, молекулы неэлектролитов, прочных комплексов, малорастворимых в данном растворителе соединений.

Основные свойства наряду с отрицательно заряженными ионами проявляют положительно заряженные сложные, комплексные и сольватированные ионы с высокими константами основности по сравнению с константами кислотности, а также координационно-насыщенные соединения свободными парами электронов для образования более прочных электронных конфигураций одного из своих атомов, способных обобществлять их с координационно-ненасыщенными атомами других соединений, например, MeO , MeOH , MeNH_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, протофильные растворители, в том числе вода (Me – металл).

Таблица 2.3.

Протонное сродство

Носители электронов	Носители протонов	кДж/моль	Носители электронов	Носители протонов	кДж/моль
C_2H_4	C_2H_5	720	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	1444
H_2O	H_3O^+	773	HCOO^-	HCOOH	1453
NH_3	NH_4^+	890	CN^-	HCN	1457
ClO_4^-	HClO_4	1193	F^-	HF	1520
HSO_4^-	H_2SO_4	1239	OH^-	H_2O	1604
I^-	HI	1285	NH_2^-	NH_3	1754
Br^-	HBr	1319	SO_4^{2-}	HSO_4^-	1803
NO_3^-	HNO_3	1340	CO_3^{2-}	HCO_3^-	2085
Cl^-	HCl	1361	S^{2-}	HS^-	2265
HS^-	H_2S	1436	O^{2-}	OH^-	2575
CH_3COO^-	CH_3COOH	1436	H^-	H^+	2575

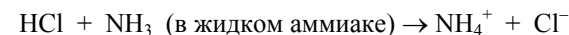
Как известно, сродство к протону является наиболее важной характеристикой оснований. В табл.2.3 представлены сведения по протонному сродству некоторых из рассматриваемых оснований.

Из табл.2.3 видно, что наиболее слабым основанием является этилен, затем – вода, а наиболее выраженным сродством к протону отличаются носители электронов: CO_3^{2-} , S^{2-} , O^{2-} , H^- . Пожалуй, еще более высоким сродством к протону обладают гидрид-ионы.

Таким образом, понятие «кислота» и «основание» распространяются на значительно более широкий круг химических соединений, к которым необходимо отнести не только содержащие подвижные атомы водорода и гидроксид-ионы, но и соединения, проявляющие при определенных условиях свойства кислот или оснований (в зависимости от растворителя и свойств атакующего агента).

Концепция ПЭГ, в отличие от рассмотренных ранее теорий, к кислотам, например, относит соединения, не обязательно содержащие атом водорода: кислотно-основное взаимодействие может протекать не только между водородсодержащими соединениями, но и между апротонными кислотами и основаниями, являющимися носителями протонов и электронов. При этом одно и то же вещество при определенных условиях может вести себя в одних случаях как кислота, в других же случаях – как основание.

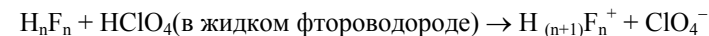
Как отмечалось выше, в различных растворителях по-разному ведут себя не только электролиты, но и образующие их ионы, проявляя неодинаковые по силе кислотные или основные свойства:



кислота основание



основание



осно- кислота

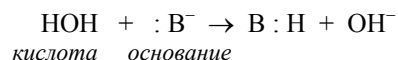
вание

При растворении HCl в амфипротном растворителе (например, вода) ионы водорода проявляют кислотные свойства, Cl^- - ионы проявляют слабоосновные свойства. В протофильном растворителе (жидкий аммиак) та же кислота HCl проявляет более сильные кислотные свойства, но Cl^- - ионы практически не проявляют себя как основания даже в таком сильно протофильном растворителе, как жидкий аммиак. В протогенном же растворителе (H_nF_n) рассматриваемая кислота HCl не проявляет кислотных свойств, являясь основанием, так как Cl^- - ионы проявляют в среде жидкого фторида водорода основные свойства.

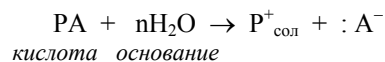
Следовательно, не все катионы (включая и ионы водорода) и не все анионы (включая гидроксид-ионы) всегда проявляют в одинаковой мере, независимо от среды, кислотные или основные свойства.

Основные процессы кислотно-основного взаимодействия можно представить на примере следующих реакций.

а) Вода в реакциях с оксидами, гидридами, амидами, алкоксидами и другими сильными основаниями нивелирует их силу, проявляя свойства кислоты:

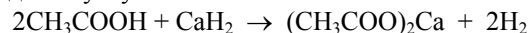


В реакциях с сильными кислотами вода нивелирует их силу, проявляя при этом свойства основания:

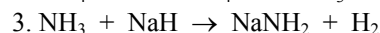
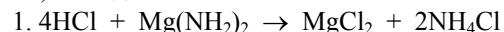


где Р – это: H^+ , NH_4^+ , Me^{n+} , H_2M^+ и другие носители протонов.

б) В ледяной уксусной кислоте:



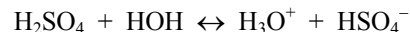
в) В жидком аммиаке:



г) В серной кислоте:

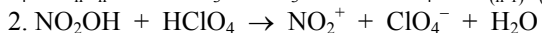
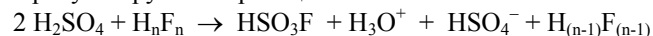


кислота основание

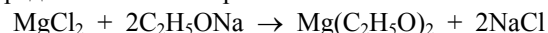


кислота основание

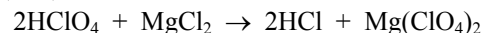
Просуммируем эти реакции:



д) В среде этилового спирта:



е) В среде ацетона:



Хотя ПЭГ-концепция отличается от известных теорий кислот и оснований, но она не противоречит основным их положениям. Для решения практических задач стало важно то, что на основании ПЭГ установлена закономерность изменения кислотно-основных свойств в зависимости от положения химических элементов в Периодической системе, от степени окисления элементов, ионных радиусов, а также от физико-химических свойств растворителей. Так, установлено, что нитраты, хлориды, иодиды, перхлораты бериллия, магния, кальция, стронция,

бария и ряд других соединений проявляют в среде органических растворителей различные по силе кислотно-основные свойства, что позволило разработать методы дифференцированного определения многокомпонентных смесей методом потенциометрического титрования.

II.10.4. Основные отличия концепции ПЭГ Крешкова от других теорий кислот и оснований

1. В отличие от концепции Аррениуса ПЭГ объясняет реакции кислотно-основного взаимодействия в неводных растворах, которые характеризуются тем, что в них не существуют равновесия между ионами водорода и гидроксид-ионами в классическом понимании.

2. Пожалуй, впервые показано, что электроны или носители электронов проявляют свойства оснований, а не вещества, отдающие электроны (по Усановичу). Причем отмечено, что самым сильным основанием являются гидрид-ионы – антиподы протонов. Также показано, что свойства кислот проявляют протоны, не только свободные, а и связанные, т.е. антиподы электронов, или носители протонов, из которых самой сильной кислотой в данном растворителе являются ионы лиония, т.е. сольватированные ионы водорода – антиподы ионов лиата.

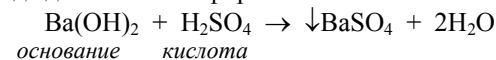
3. Вещества проявляют кислотно-основные свойства не только в среде того или иного растворителя, а также в отсутствие растворителя.

4. В данной концепции в отличие от теории Бренстеда охарактеризованы кислоты, не содержащие в своем составе водорода. Это не противоречит воззрениям Льюиса и Усановича.

5. Согласно Бренстеду реакции между кислотой и основанием сопровождаются образованием новой кислоты и нового основания, а по Усановичу – образованием соли или молекулы растворителя. По ПЭГ-концепции среда определяет кислотно-основное поведение вещества и не всегда при взаимодействии кислот и оснований образуются новые кислоты или основания, соль или молекула растворителя. При кислотно-основном взаимодействии нередко наблюдается образование газов, малорастворимых осадков, очень слабых электролитов, устойчивых сложных или комплексных ионов, ионных пар или ионных тройников или еще более сложных ассоциатов.

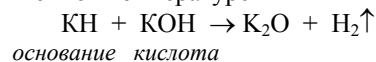
Примеры:

а) в среде диэтилового эфира

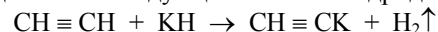


Образующийся осадок нерастворим в диэтиловом эфире, а вода представляет собой очень слабый электролит, поэтому оба продукта реакции выходят из сферы реакции не проявляя кислотно-основных свойств.

б) при повышенной температуре



в) взаимодействие между ацетиленом и гидридом калия



6. Реакции кислотно-основного взаимодействия по ПЭГ-концепции (в отличие от теории Бренстеда, в которой этот процесс заключается в переходе протонов от кислоты к основанию) сопровождаются рядом сложных превращений (комплексобразованием, ионизацией, сольватацией, диссоциацией, ассоциацией), завершающихся соединением протонов или носителей протонов с генерируемыми электронами или носителями электронов, при этом образование соли и молекул растворителя не обязательно.

7. Усанович констатировал, что переход электронов от одного вещества (восстановителя) к другому веществу (окислителю) можно квалифицировать как кислотно-основное взаимодействие. Теория ПЭГ относит такой процесс к ред-окс реакциям.

8. Химическое соединение в зависимости от свойств растворителя, в котором оно растворено, согласно ПЭГ может проявлять и кислотные, и основные свойства. Так, дигидрофосфат натрия в среде воды проявляет кислотные свойства, а в безводной серной кислоте ведет себя как основание.

9. Катионы, в отличие от гипотезы Усановича, не всегда проявляют кислотные свойства, и не все анионы ведут себя как основания. Кроме того, ПЭГ-теория не согласна с установками Шатенштейна и Измайлова о том, что любое вещество, содержащее водород, в определенных условиях может проявлять кислотные свойства.

10. Отличие от электронной теории обобщенных кислот и оснований Льюиса заключается в том, что согласно ПЭГ-теории кислоты нейтрализуются носителями электронов или электронами (может быть, в некоторых случаях и за счет обобществления свободных пар электронов льюисовых оснований), а основания нейтрализуются протонами или носителями протонов, проявляющими акцепторный характер по отношению к электронам (иногда и за счет обобществленных свободных пар электронов льюисовых оснований). Иначе говоря, если теория Льюиса рассматривает только случаи ковалентной связи, то ПЭГ-концепция рассматривает практически все случаи взаимодействия соединений, имеющих не только ковалентные, но и другие химические связи.

Таким образом, рассмотрев всевозможные теории кислот и оснований, мы можем сделать вывод о том, что все они в разной степени дополняют друг друга и нет взаимоисключающих концепций кислот и оснований, знание которых, безусловно, облегчит решение нашей последующей практической задачи о взаимодействии кислот и оснований, ионы и молекулы которых находятся в гидратированном (в растворителе вода) или в сольватированном состоянии (если неводный растворитель).

Вопросы для самоконтроля:

1. Каковы основные концепции кислот и оснований?
2. В чем заключается концепция Лавуазье, Деви, Либиха и Берцелиуса?
3. В чем отличие теории Аррениуса–Оствальда от вышеперечисленных концепций?
4. В чем сущность сольвентной теории, химической концепции кислот и оснований?
5. Какова протонная концепция кислот и оснований, концепция Гутмана и Линдквиста?
6. В чем отличительная сторона теории Льюиса?
7. Каков подход Усановича и Шахпаронова к теории кислот и оснований?
8. Какова основа концепции протонно–электронно–гидридной (ПЭГ) теории Крешкова?
9. Каковы отличия ПЭГ–теории от других теорий кислот и оснований?

Изучив главу "Теории кислот и оснований", Вы должны знать:

1. Основные теории кислот и оснований.
2. Теоретические предпосылки в классификации различных концепций кислот и оснований.
3. Отличительные признаки в концепциях, предложенных в теории кислот и оснований.

Уметь:

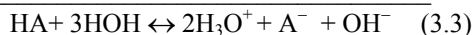
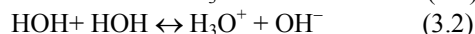
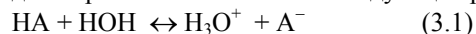
1. Интерпретировать те или иные концепции кислот и оснований.
2. Применять базовые положения различных теорий при объяснении свойств кислот и оснований.

III. РЕАКЦИИ С ПЕРЕНОСОМ ПРОТОНА (КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ)

III.1. Введение в теорию кислотно-основных взаимодействий

Классические расчеты кислотно-основных равновесий при расчете и построении кривых кислотно-основного титрования в основном сводятся к вычислению pH. Почти всегда при этом бывает невозможно оценить или рассчитать равновесные концентрации всех частиц, находящихся в растворе. Поэтому предложения по альтернативным способам оценки концентраций указанных частиц в электролитном растворе могут оказаться актуальными. В данном разделе учебного пособия предлагается переработанный вариант расчета и оценок концентраций ионов водорода, гидроксид-ионов, молекул кислот или оснований и их сопряженных оснований или кислот. Общий метод расчета равновесных концентраций основан на том, что выражают все условия равновесия в виде n неизвестных и затем решают систему из n уравнений.

Рассмотрим пример реакции взаимодействия слабой одноосновной кислоты НА с водой. При этом имеют место следующие реакции:



В дальнейшем для простоты рассуждений и последующих расчетов ион гидроксония $\text{Н}_3\text{О}^+$ (или, как теперь доказано ион $\text{H}^+ \cdot 4\text{НОН}$) будем обозначать просто как ион H^+ .

Исходя из уравнений реакций, можно рассчитать следующие равновесные молярные концентрации [строго говоря, в физико-химических расчетах вместо концентраций необходимо применение соответствующих активностей: $a_{\text{НА}}$, a_{H^+} , $a_{\text{А}^-}$ и $a_{\text{ОН}^-}$, отличающихся от молярных концентраций коэффициентами активности, определение которых возможно при некоторых допущениях и поэтому принимаемыми в качестве первого приближения, но мы будем продолжать пользоваться концентрациями]: недиссоциированной кислоты С , ионов водорода С_{H^+} , анионов кислоты $\text{С}_{\text{А}^-}$, ионов гидроксила $\text{С}_{\text{ОН}^-}$.

В действительности, в водном растворе НА, так же как и в растворе любого электролита КtAn , происходят значительно сложные взаимодействия, приводящие, как минимум, к образованию гидратированных ионов: катиона $\text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и аниона $\text{А}^- \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где гидратные

числа n и m могут быть определены, как было показано несколько ранее (см. I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ).

Для расчета можно составить систему четырех уравнений с четырьмя неизвестными.

1. Уравнение, основанное на применении закона действующих масс к диссоциации слабой кислоты [реакция (3.1)]:

$$(\text{С}_{\text{H}^+}) \cdot (\text{С}_{\text{А}^-}) / \text{С}_{\text{НА}} = K_a \quad (3.4)$$

где K_a - константа кислотности слабой кислоты НА.

2. Выражение для ионного произведения воды в соответствии с реакцией (3.2):

$$(\text{С}_{\text{H}^+}) \cdot (\text{С}_{\text{ОН}^-}) = K_w, \quad (3.5)$$

где K_w - константа автопротолиза (автоионизации), или ионное произведение воды.

3. Уравнение, полученное исходя из того, что в водных растворах протоны не могут находиться в свободном состоянии и число гидратированных протонов, отданное одноосновными кислотами, равно количеству гидратированных протонов, принятых однокислотными основаниями. Другими словами, суммарные концентрации всех образовавшихся одноосновных кислот и однокислотных оснований этой системы равны между собой. Это отражено в правой части реакции (3.3), откуда следует

$$\text{С}_{\text{H}^+} = \text{С}_{\text{ОН}^-} + \text{С}_{\text{А}^-} \quad (3.6)$$

4. Уравнение, основанное на применении закона сохранения масс (материального баланса) к кислоте или основанию соответственно:

$$\text{С}_0 = \text{С}_{\text{НА}} + \text{С}_{\text{А}^-} \quad (3.7)$$

где С_0 - общая концентрация кислоты (или основания). Общая концентрация постоянна при постоянном объеме раствора, это условие обычно хорошо соответствует практике (например, при титровании).

Концентрацию С_0 можно представить так же, как количество чистой кислоты (или основания) в молях, деленное на конечный объем раствора. Сочетанием уравнений (3.4)-(3.7) получим:

$$(\text{С}_{\text{H}^+}) \cdot (\text{С}_{\text{А}^-}) / (\text{С}_0 - \text{С}_{\text{А}^-}) = (\text{С}_{\text{H}^+}) \cdot (\text{С}_{\text{H}^+} - \text{С}_{\text{ОН}^-}) / [\text{С}_0 - (\text{С}_{\text{H}^+} - \text{С}_{\text{ОН}^-})] =$$

$$= (\text{С}_{\text{H}^+}) \cdot (\text{С}_{\text{H}^+} - K_w / \text{С}_{\text{H}^+}) / [\text{С}_0 - (\text{С}_{\text{H}^+} - K_w / \text{С}_{\text{H}^+})] = K_a \quad (3.8)$$

$$(\text{С}_{\text{H}^+})^3 + K_a \cdot (\text{С}_{\text{H}^+})^2 - (K_w - K_a \cdot \text{С}_0) \cdot \text{С}_{\text{H}^+} - K_w \cdot K_a = 0 \quad (3.9)$$

Уравнение (3.9) после логарифмирования можно применять для построения графической зависимости pH от константы кислотности $K_{\text{НА}}$ и общей концентрации С_0 :

$$\text{С}_0 = 10^{(\text{p}K_a - 2\text{pH})} + 10^{(-\text{pH})} - 10^{(\text{p}K_a - \text{p}K_w)} - 10^{(\text{pH} - \text{p}K_w)} \quad (3.10)$$

При построении зависимости значений pH одноосновных кислот различной силы, т.е. при разных $\text{p}K_a$, от соответствующей концентрации С_0 по уравнению (3.10) получают кривые, изображенные в нижней час-

ти рис. 3.1. При замене же в уравнении (3.10) pH на pOH и pK_a на pK_b (показатель константы основности) получают кривые C_0/pH для оснований (верхняя часть рис.3.1). Кривые кислот и оснований с одинаковыми значениями pK зеркально симметричны относительно прямой $pH = 7$. Все кривые заканчиваются в точке ($C_0 = 0$, $pH = 7$), и с увеличением C_0 наблюдается образование постоянно нисходящих или соответственно восходящих кривых.

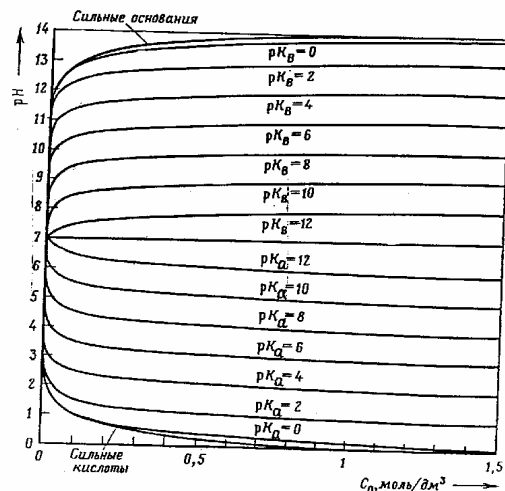


Рис.3.1. Диаграмма $pH - C$ (C - общая концентрация) для одноосновных кислот (нижняя часть) и однокислотных оснований (верхняя часть рисунка).

По ходу кривых рис.3.1 можно предсказать кислотно-основное поведение водных растворов кислот и оснований: уже при небольшом содержании кислоты или основания в чистой воде происходит резкое изменение pH , которое тем больше, чем сильнее кислота или основание. Напротив, при увеличении концентрации кислот или оснований наблюдается незначительное, можно сказать монотонное, изменение pH . По рис.3.1 нельзя точно определить изменения pH для разбавленных растворов, поэтому в области разбавленных растворов строят логарифмическую кривую (диаграмму Флада), представленную на рис.3.2. По данной кривой 3.2 можно после интерполяции определить pH растворов одноосновных кислот и однокислотных оснований в широкой области концентраций.

Пример: В 0.1 М растворе хлористой кислоты ($pK = 2.0$) значение

pH равно 1.50. Для соответствующего сопряженного основания (хлорит-ионов ClO_2^-)

$$pK_b = pK_w - pK_a = 14 - 2 = 12.$$

Из диаграммы Флада при $pK_a = 12$ раствор имеет величину $pH = 7.5$.

Применение диаграмм (рис.3.1 и 3.2) значительно упрощает и ускоряет оценку pH при известных pK кислот и оснований в зависимости от концентрации, тогда как расчетный способ определения pH требует использования различных уравнений и формул. Например, для определения pH 0.1н. раствора кислоты с $pK = 4$ (из рис.3.1 или 3.2 видно, что $pH = 2.5$) нужно приводить расчетную формулу

$$[H^+] = (K_{Han} \cdot C_{Han})^{1/2} \text{ или } pH = (1/2) \cdot (pK_{Han} + pC_{Han}).$$

После соответствующих расчетов подстановкой значений концентраций и констант диссоциации кислоты получим $pH = 2.5$.

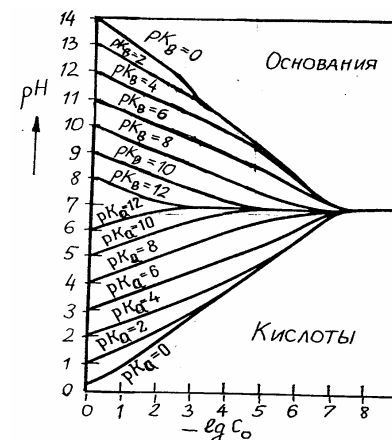


Рис.3.2. Диаграмма Флада - зависимость pH растворов одноосновных кислот и однокислотных оснований с различными значениями констант диссоциации от общей концентрации C .

III.2. Логарифмические pH -диаграммы одноосновных кислот и однокислотных оснований

Хотя кривые, приведенные на рис.3.1 и 3.2, дают возможность определить зависимость между общей концентрацией растворов чистых одноосновных кислот (или однокислотных оснований) и величиной pH раствора, но, к сожалению, по ним нельзя непосредственно определить равновесные концентрации кислоты и аниона (или основания и катиона). **Отметим особо, что обычные интегральные кривые титрова-**

На рис.3.3 изображена логарифмическая диаграмма, построенная для одноосновной бензойной кислоты C_6H_5COOH с константой диссоциации $K_a = 6.46 \cdot 10^{-5}$ ($pK = 4.19$) и общей концентрацией $C = 10^{-2}$ *моль/дм³*. В последующем для удобства концентрацию будем выражать в более привычных и удобных единицах *моль/л*.

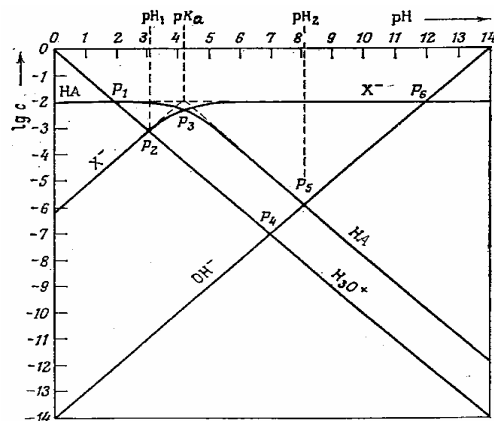
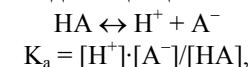


Рис.3.3. Логарифмическая рН-диаграмма бензойной кислоты. $K = 6.46 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $pK = 4.19$; $C = 0.01$ моль/л; рН относится к раствору эквимолярной смеси бензойной кислоты с бензоатом натрия.

На примере диаграммы, изображенной на рис.3.3, можно дать методику применения логарифмической диаграммы: общую концентрацию C_0 определяют в точке, в которой ветвь кривой НА (линия кислоты), параллельная оси рН, или соответственно кривой A^- (линия основания) пересекает ось ординат так, что в этой точке $\lg C = \lg C_0$.

Получаемые при этом кривые асимптотически приближаются к гиперболам. В областях $pH < pK_a$ и $pH > pK_a$ кривые практически совпадают с гиперболами, если они пересекаются в точке с абсциссой pK_a и ординатой $\lg C_0 - 0.301$. При этом $pH \approx pK_a$. В противном случае pH будет зависеть от концентрации кислоты и аниона.

Равенство $\text{pH} = \text{pK}_a$ можно показать также из уравнения для константы равновесия процесса диссоциации слабой кислоты



когда $[HA] = [A^-]$, т.е. оттитрована половина кислоты.

Вершины углов диаграммы связаны двумя диагоналями, описываемыми уравнениями $\lg C_{\text{H}^+} = -\text{pH}$ или $\lg C_{\text{OH}^-} = \text{pH} - \text{pK}_{\text{w}}$. Они всегда пересекаются в точке нейтральности $\text{pH} = 7$ (независимо от величины C_0 и K_{a} для кислот или C_0 и K_{b} для оснований).

Логарифмическая диаграмма дает значения равновесных концентраций всех компонентов кислотно-основной системы в зависимости от рН и этим выгодно отличается от представления интегральной кривой при кислотно-основном титровании.

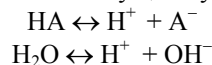
Пример. Для точки P₂ при pH₁ получаются следующие концентрации: C_{A⁻} = 10^{-3.1} моль/дм³ = C_{H⁺}; C_{HA} = 10⁻² моль/дм³, C_{OH⁻} = 10^{-10.9} моль/дм³. В кислой среде преобладают недиссоциированные молекулы кислот. В соответствии с этим ионы H⁺ и A⁻ не оказывают существенного влияния на pH, а ионами OH⁻ можно полностью пренебречь. При pH точки P₃ имеет место: C_{A⁻} = C_{HA} = 10^{-2.3} моль/дм³; C_{H⁺} = 10^{-4.2} моль/дм³; C_{OH⁻} = 10^{-9.8} моль/дм³.

Из рис.3.3 можно вывести общие закономерности, важные для кислотно-основного равновесия:

1. В области $\text{pH} < \text{pK}_a$ $\text{C}_{\text{HA}^+} \gg \text{C}_{\text{A}^-}$ т.е. в этой области находится практически только недиссоциированная кислота (наряду с ионами H^+). Напротив, в области $\text{pH} > \text{pK}_a$ существует неравенство $\text{C}_{\text{A}^-} \gg \text{C}_{\text{HA}}$, которое означает, что в растворе находятся только анионы кислоты (наряду с ионами OH^-). Таким образом, pK_a разграничивает области недиссоциированной и полностью диссоциированной кислоты. Только при $\text{pH} \approx \text{pK}_a$ молекулы кислоты и анионы находятся в сравнимых концентрациях. В точке пересечения гипербол $\text{C}_{\text{HA}} = \text{C}_{\text{A}^-}$ и $\text{pH} = \text{pK}_a$. Это значит, что

в растворе, содержащем кислоту и сопряженное с ней основание (т.е. ее соль) в эквимолекулярных количествах, $pH = pK_a$. При титровании кислоты сильным основанием это соответствует точке полунейтрализации данной кислоты.

2. В водном растворе кислоты существуют следующие равновесия:



Из правых частей этих уравнений реакции можно определить соотношение концентраций ионов H^+ , A^- и OH^- :

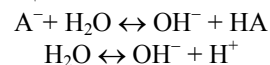
$$C_{H^+} = C_{OH^-} + C_{A^-}$$

Как видно из рис.3.3, в кислой среде $C_{A^-} \gg C_{OH^-}$, так что из уравнения (3.6) получим

$$C_{H^+} = C_{A^-} \quad (3.11)$$

Это условие выполняется только в точке P_2 , отсюда можно сделать вывод, что pH водного раствора кислоты на логарифмической диаграмме определяют как абсциссу точки пересечения (P_2) линий ионов H^+ и основания.

3. В водном растворе основания (для рис.3.3 это раствор бензоата натрия) имеют место реакции



Откуда

$$C_{OH^-} \approx C_{HA} + C_{H^+} \quad (3.12)$$

Как видно из рис.3.3, в щелочной области $C_{HA} \gg C_{H^+}$ (примерно в 100 раз), и по уравнению (3.12) получаем, что

$$C_{OH^-} \approx C_{HA} \quad (3.13)$$

Это условие выполняется только в точке P_5 . Следовательно, pH водного раствора основания (а тем самым и раствора соли, образованной катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, например, бензоата натрия) определяют как абсциссу точки пересечения (P_5) линий ионов OH^- и кислоты HA .

На интегральной кривой титрования слабой кислоты сильным основанием точка P_5 соответствует pT – значению pH в точке эквивалентности, где имеется только соль, подвергающаяся гидролизу по аниону. Приведем расчетный способ определения величины pH в этой точке при титровании 0.01 н. раствора бензойной кислоты сильным основанием:

$$[H^+] = (K_w \cdot K_{HA} / C_{HA})^{1/2} = (10^{-14} \cdot 10^{-4.19} / 10^{-2})^{1/2} = 10^{-8.1}$$

или $pH = 8.1$. Такая же величина получена на графике в точке P_5 .

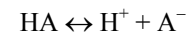
Из рассмотрения точек P_1 - P_5 на рис.3.3 можно сделать еще некоторые выводы:

а) При смешении 0.1 моль C_6H_5COOK и 0.1 моль HCl в воде до общего объема 1 дм³ раствора получают 0.1М раствор бензойной кислоты, содержащий KCl , pH которого определяют в точке P_2 , где $C_{A^-} = C_{H^+}$. Это объясняется тем, что бензоат-ионы, являющиеся слабым основанием, полностью протонированы ионами гидроксония, обладающими сильнокислотными свойствами.

б) Раствору смеси бензойной кислоты и бензоата калия в эквимольных соотношениях (т.е. слабой кислоты и сопряженного с ней основания) соответствует точка, где $C_{HA} = C_{A^-}$, т.е. P_3 , поэтому pH этого раствора равно pK_a бензойной кислоты (независимо от концентрации кислотно-основной пары). Как было показано выше, при титровании это соответствует нейтрализации половины количества кислоты.

в) При растворении 0.1 моль C_6H_5COOH и 0.1 моль KOH (объем раствора 1 дм³) получают 0.1М раствор бензоата калия, pH которого определяют в точке P_5 , где $C_{HA} = C_{OH^-}$. Таким образом, слабая бензойная кислота полностью депротонирована сильным основанием.

г) Для 1 дм³ раствора, содержащего смесь 0.1 моль HCl и 0.1 моль бензойной кислоты, pH определяют в точке P_1 , так как только в этой точке $C_{H^+} = C_{HA}$. В этом растворе значение pH такое же, как и в растворе индивидуальной сильной кислоты. Диссоциация слабой кислоты полностью подавлена



так как при добавлении сильной кислоты в виде ионов H^+ их избыток по принципу Ле-Шателье смещает равновесие данного процесса справа налево, т.е. в сторону образования недиссоциированных молекул слабой кислоты.

Этот вывод справедлив также для смеси децимолярных растворов гидроксида калия и бензоата калия, pH которой определяется в точке P_6 , где $C_{OH^-} = C_{A^-}$.

Используя соотношения, полученные из данных рис. 3.3, из уравнений (3.11) и (3.13) можно вывести полезные для практики формулы приближенного расчета pH растворов кислот и оснований.

Водные растворы кислот. Из уравнения (3.11) следует, что в растворе кислоты $C_{H^+} \approx C_{A^-}$. На рис.3.3 этому соответствует точка P_2 , где $C_{A^-} \ll C_{HA}$. Тогда уравнение (3.7) можно переписать как

$$C_{HA} = C_0 \quad (3.14)$$

Подставив уравнения (3.11) и (3.14) в выражение закона действующих масс [уравнение (3.4)], получим для вычисления pH разбавленной кислоты выражение (3.15), логарифмирование которого дает уравнение (3.16):

$$C_{H^+}^2/C_0 = K_a \quad (3.15)$$

$$pH = (1/2) \cdot (pK_a - \lg C_0) \quad (3.16)$$

Водные растворы оснований. Выражение для расчета pH растворов оснований получим, используя соотношения, найденные из правой части рис.3.3 ($pH > 7$): $C_{A^-} \gg C_{HA}$ и $C_{HA} \gg C_{H^+}$. Вводя их в уравнения (3.7) и (3.12), получаем соответственно приближенные равенства

$$C_0 \approx C_{A^-} \quad (3.17)$$

$$C_{OH^-} \approx C_{HA} \quad (3.18)$$

Объединение уравнений (3.17) и (3.18) с выражением закона действующих масс [уравнение (3.4)] дает

$$C_{H^+} \cdot C_0/C_{OH^-} = C_{H^+}^2 \cdot C_0/K_w = K_a \quad (3.19)$$

$$pH = (1/2) \cdot (pK_a + pK_w + \lg C_0) \quad (3.20)$$

Общую концентрацию C можно определить как количество соли в молях, деленное на конечный объем раствора в dm^3 . В уравнении (3.20) можно заменить pK_a на pK_b из соотношения $pK_a + pK_b = pK_w$:

$$pH = pK_w - (1/2) \cdot (pK_b - \lg C_0) \quad (3.21)$$

Уравнение (3.16) для расчета pH слабых кислот аналогично можно преобразовать в уравнение для расчета pOH слабых оснований, заменив pH на pOH и pK_a на pK_b :

$$pOH = (1/2) \cdot (pK_b - \lg C_0) \quad (3.22)$$

Уравнение (3.22) идентично уравнению (3.21). Это наглядно видно, если выразить в уравнении (3.22) величину pOH через pH из условия

$$pH + pOH = pK_w$$

Уравнение (3.21) позволяет рассчитывать pH растворов, содержащих соль слабой кислоты и сильного основания. Такой раствор образуется также в точке эквивалентности при титровании слабой кислоты раствором сильного основания. Значение pH, рассчитанное по уравнению (3.21), называют показателем титрования pT. Уравнения (3.16) и (3.21) справедливы только при соблюдении условий рис.3.3, т.е. для умеренно разбавленных растворов и для растворов кислот и оснований средней силы.

В табл.3.1 приведены формулы для расчета pH одноосновных кислот и границы применимости этих формул. Соответствующие формулы для расчета pH оснований получаются при замене C_{H^+} на C_{OH^-} и K_a на K_b .

Область применения уравнения (3.16) можно определить при сравнении логарифмической формы этого уравнения и рис.3.2, на котором уравнением (3.16) описываются нисходящие прямые с $\lg \alpha = -2$. Однако эти прямые только в области средних значений pK могли бы перекрываться кривыми, рассчитанными из уравнения третьей степени. Уравнение (3.16), таким образом, может быть применимо только к

сильным и очень слабым кислотам умеренных концентраций. Напротив, уравнение (3.23) (табл.3.1) применимо почти всегда и может давать отклонения только в области экстремально малых значений концентраций. Уравнение (3.23) перекрывает область действительных значений уравнения (3.16) и при $K_a^2/4 \ll K_a C_0$ переходит в него. Уравнение (3.9) охватывает области применимости уравнений (3.16) и (3.23). При $K_w K_a < C_{H^+}^3$ и $K_b C_0 \gg K_w$ оно переходит в уравнение (3.23, табл.3.1).

С помощью диаграммы $\lg C$ -pH можно также определить концентрационные соотношения в растворе двух слабых кислот, например, иона аммония и уксусной кислоты (рис.3.4).

На диаграмме различают три области значений pH: $pH < pK_{a1}$; $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$; $pH > pK_{a2}$. В первой области обе кислоты NH_4^+ и CH_3COOH находятся в недиссоциированном состоянии.

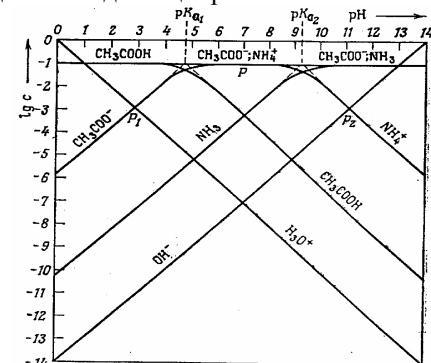


Рис.3.4. Логарифмическая pH-диаграмма для раствора 0.1M по уксусной кислоте и 0.1 M по NH_4^+

Таблица 3.1

Формулы для расчета pH растворов слабых кислот

Границы применимости		Формула
Увеличение разбавления	$C_{A^-} \gg C_{OH^-}$ $C_{A^-} \ll C_{HA}$	$C_{H^+} = (K_a C_0)^{1/2}$ $pH = (pK_a - \lg C_0)/2$
	$C_{A^-} \gg C_{OH^-}$ $C_{A^-} \approx C_{HA}$	$C_{H^+} = [(K_a^2/4) + K_a C_0]^{1/2} - K_a/2$ (3.23)
	$C_{A^-} \approx C_{OH^-}$ $C_{A^-} \approx C_{HA}$	$(C_{H^+})^3 + K_a (C_{H^+})^2 - (K_w + K_a C_0) C_{H^+} - K_w K_a = 0$

Во второй области в основном существует более слабая кислота NH_4^+ , а также более слабое основание CH_3COO^- , а в третьей области почти исключительно находятся основания NH_3 и CH_3COO^- .

Отсюда ясно, что при кислотно-основном титровании смеси двух слабых кислот происходит их последовательная депротонизация: внача-

ле более сильной кислоты, а затем более слабой. Интересна точка Р. Для нее справедливо условие $C(\text{NH}_4^+) \approx C(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, которое выполняется и для раствора ацетата аммония, так что абсцисса точки Р соответствует значению рН этого раствора. Из рис.3.4 можно вывести выражение для точки Р, пригодное для расчета рН растворов солей, образованных анионами слабой кислоты и катионами слабого основания:

$$\text{pH} = (1/2) \cdot (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) \quad (3.24)$$

Оно показывает, что рН такого раствора определяется только значениями констант диссоциации обеих кислот и не зависит от концентрации.

Уравнение (3.24) можно упростить введением в него константы автопротолиза воды:

$$\text{pH} = 7 + (1/2) \cdot (\text{pK}_{a1} - \text{pK}_{b2}) \quad (3.25)$$

Данное уравнение показывает, что если кислота 1 сильнее основания 2, то раствор соли, образованной катионом этого основания и анионом этой кислоты, имеет кислую реакцию; если же основание 2 сильнее кислоты 1, то раствор соли дает щелочную реакцию.

Уравнения (3.24) и (3.25) действительны, если выполняются неравенства $C_{\text{H}^+} \ll C_{\text{A}^-}$ и $C_{\text{OH}^-} \ll C_{\text{HA}}$, и недействительны для кислот или оснований, сила которых превышает определенное значение.

III.2.1. Математическое описание логарифмических рН-диаграмм

Кривые, приведенные на диаграмме $\lg C$ - рН, построены на основании уравнений, в которых концентрации C_{HA} и C_{A^-} являются функцией рН. Эти зависимости выведены комбинированием уравнений (3.4), (3.5), (3.6) и (3.7). При решении их относительно C_{HA} и затем относительно C_{A^-} получают следующие уравнения:

$$C_{\text{HA}} = C_0 C_{\text{H}^+} / (C_{\text{H}^+} + K_a) = C_0 / (1 + K_a / C_{\text{H}^+}) = C_0 / [1 + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_a)}] \quad (3.26)$$

$$C_{\text{A}^-} = C_0 K_a / (C_{\text{H}^+} + K_a) = C_0 / (1 + C_{\text{H}^+} / K_a) = C_0 / [1 + 10^{(\text{pK}_a - \text{pH})}] \quad (3.27)$$

Логарифмирование уравнения (3.26) приводит к (3.28)

$$\lg C_{\text{HA}} = \lg C_0 - \lg [1 + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_a)}] \quad (3.28)$$

а уравнения (3.27) - к выражению (3.29)

$$\lg C_{\text{A}^-} = \lg C_0 - \lg [1 + 10^{(\text{pK}_a - \text{pH})}] \quad (3.29)$$

При графическом изображении этих зависимостей на диаграмме $\lg C_0$ - рН получают сильно растянутые изогнутые линии, представленные на рис.3.3. Их можно найти аппроксимацией двух областей каждой кривой. Для кривой НА (линии кислоты) используют:

а) область $\text{pH} < \text{pK}_a$. При этом условии в уравнении (3.28) величина $10^{(\text{pH} - \text{pK}_a)}$ будет намного меньше 1, откуда для левой ветви кривой:

$$\lg C_{\text{HA}} = \lg C_0 \quad (3.30)$$

Это означает, что линия кислоты в области $\text{pH} < \text{pK}_a$ параллельна оси рН и отстоит от нее на расстоянии $\lg C_0$.

б) область $\text{pH} > \text{pK}_a$. В этом случае $10^{(\text{pH} - \text{pK}_a)} \gg 1$, и поэтому из уравнения (3.28) следует

$$\lg C_{\text{HA}} = \text{pK}_a - \text{pH} + \lg C_0 \quad (3.31)$$

Эта функция представлена на диаграмме в виде нисходящей под углом 45° кривой (при одинаковом масштабе по осям ординат и абсцисс), пересекающей верхнюю кривую [уравнение (3.30)] при $\text{pH} = \text{pK}_a$.

в) точку $\text{pH} = \text{pK}_a$. Из уравнений (3.28) и (3.29) получают значащие ординаты

$$\lg C_{\text{HA}} = \lg C_{\text{A}^-} = \lg C_0 - \lg 2 = \lg C_0 - 0.301 \quad (3.32)$$

Аналогично для линии основания используют:

а) при $\text{pH} < \text{pK}_a$ из уравнения (3.29) величина следует

$$\lg C_{\text{A}^-} = \text{pH} - \text{pK}_a + \lg C_0 \quad (3.33)$$

Уравнение (3.33) описывает левую прямолинейную ветвь линии основания, восходящую под углом 45° .

б) область $\text{pH} > \text{pK}_a$. При этом из уравнения (3.29) получают

$$\lg C_{\text{A}^-} = \lg C_0 \quad (3.34)$$

Уравнение (3.34) описывает ветвь линии основания, параллельной оси рН.

в) точку $\text{pH} = \text{pK}_a$. При этом, как было показано выше,

$$\lg C_{\text{A}^-} = \lg C_0 - 0.301 \quad (3.35)$$

III.3. МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ (КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ)

III.3.1. Кривые титрования

Зависимость значений pH, изменяющихся в процессе титрования, от добавляемого количества титранта графически изображается кривыми титрования, причем для простоты часто пренебрегают увеличением объема (разбавлением раствора). На оси ординат откладывают значения pH, на оси абсцисс - степень оттитровывания электролита $\gamma = C/C_0$, где C - количество добавляемого титранта в молях на кубический дециметр титруемого раствора, C_0 - количество титранта, необходимое в соответствии с уравнением реакции, также в моль/дм^3 раствора пробы. Обычно интерес представляет область $0 < \gamma < 2$, причем $\gamma = 0$ соответствует чистому титруемому веществу до начала титрования, $\gamma = 0.5$ - добавлению половины, $\gamma = 1$ - добавлению всего и $\gamma = 2$ - добавлению двойного количества титранта, рассчитанного из стехиометрических соотношений. При $\gamma = 1$ получают точку эквивалентности.

Расчет интегральных кривых титрования

Титрование 100 мл 0.05 н. раствора сильной кислоты 0.1н. раствором сильного основания NaOH

Приводим расчет величин pH в различные моменты титрования, для экономии места не представляем рутинных расчетов pH во всех точках титрования, а покажем расчеты в характерные моменты титрования: в начале титрования, в момент полунейтрализации, в точке эквивалентности и после точки эквивалентности.

а) В начале титрования, когда еще титрант не был добавлен ($V = 0$ мл NaOH), концентрация ионов водорода в исходном растворе равна концентрации сильной кислоты, полностью продиссоциированной на ионы водорода и хлорида:

$$C_{\text{Han}} = [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] \quad (3.36)$$

т.е. $[\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ или $-\lg(5 \cdot 10^{-2}) = 1.30$. При добавлении сильного основания в качестве титрующего агента концентрация кислоты, следовательно, концентрация ионов водорода уменьшается.

б) Прилито 25 мл основания. При этом

$$[\text{H}^+] = (N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) / (V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}) \quad (3.37)$$

т.е. $[\text{H}^+] = (0.05 \cdot 100 - 0.1 \cdot 25) / (100 + 25) = 2 \cdot 10^{-2}$ или $\text{pH} = 1.70$.

в) Прилито 50 мл раствора основания. При этом наблюдается полная нейтрализация кислоты и величина pH в точке эквивалентности (pT) равна $\text{pH} = 7.00$.

г) Прилито 51 мл титрующего агента. За точкой эквивалентности будет избыток титранта, а значит, ионов OH^- . Рассчитаем количество избытка щелочи:

$$[\text{OH}^-] = (N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) / (V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}) \quad (3.38)$$

$$\text{Тогда } [\text{OH}^-] = (51 \cdot 0.1 - 100 \cdot 0.05) / (51 + 100) = 6.62 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / 6.62 \cdot 10^{-4} = 1.51 \cdot 10^{-11} \text{ или } \text{pH} = 10.82.$$

Обычно по полученным данным (объем титранта и pH раствора) строят интегральную кривую титрования в координатах $\text{pH} - V$, определяют объем титранта в момент эквивалентности и проводят дальнейшие расчеты. А на практике количество кислоты не бывает известным, поэтому для фиксирования точки эквивалентности и расчетов по определению концентрации кислоты применяют соответствующий кислотно-основной индикатор, изменяющий свою окраску в точке эквивалентности.

Титрование 100 мл 0.05н. раствора уксусной кислоты 0.1н. раствором гидроксида натрия

а) $V_{\text{NaOH}} = 0$ мл. Тогда pH до начала титрования определяется концентрацией (C_{Han}) и константой диссоциации ($K_{\text{Han}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$) слабой уксусной кислоты:

$$[\text{H}^+] = (K_{\text{Han}} \cdot C_{\text{Han}})^{1/2} \quad (3.39)$$

тогда $[\text{H}^+] = (1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-2})^{1/2} = 9.49 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ или величина $\text{pH} = 3.02$.

б) $V_{\text{NaOH}} = 25$ мл. Как только начали титрование, приливая небольшими порциями щелочь, в растворе наряду с остающейся в избытке до момента эквивалентности слабой кислотой образуется ацетат натрия переменного количества (количество свободной кислоты непрерывно уменьшается, тогда как количество образующегося ацетата натрия – продукта взаимодействия титранта с титруемым веществом – увеличивается). Другими словами, в титруемом растворе образуется ацетатная буферная смесь, pH которой при изменении объема титранта до точки эквивалентности рассчитывается по формуле:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{Han}} \cdot C_{\text{Han}} / C_{\text{KtAn}} \quad (3.40)$$

Количества оставшейся кислоты и получающейся соли (ацетата натрия) до т.э. можно определить следующими уравнениями:

$$C_{\text{Han}} = (N_{\text{Han}} \cdot V_{\text{Han}} - N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) / (V_{\text{Han}} + V_{\text{NaOH}}),$$

$$C_{\text{KtAn}} = (N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) / (V_{\text{Han}} + V_{\text{NaOH}}),$$

т.е. количество моль эквивалентов оставшейся слабой кислоты равно разности исходного количества моль эквивалентов кислоты и количества моль эквивалентов кислоты, перешедшей в результате реакции нейтрализации в ацетат натрия и равной количеству моль эквивалентов добавленного основания. Итак, при добавлении 25 мл титранта

$$C_{\text{Han}} = (0.05 \cdot 100 - 0.1 \cdot 25) / (100 + 25) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л},$$

$$C_{\text{KtAn}} = 0.1 \cdot 25 / (100 + 25) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Тогда $[H^+] = 1.8 \cdot 10^{-5} \cdot (2 \cdot 10^{-2} / 2 \cdot 10^{-2}) = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$, а величина $pH = 4.74$.

в) $V_{\text{NaOH}} = 50 \text{ мл}$. Кислота полностью нейтрализована, в титруемом растворе уже нет свободной уксусной кислоты, но еще нет и избытка основания, все количество кислоты перешло в столько же моль эквивалентов соли слабой кислоты и сильного основания, тогда в этой точке имеется раствор соли CH_3COONa , *подвергающейся гидролизу по аниону*. Величину pH в точке эквивалентности (pT) можно рассчитать по соответствующей формуле (для соли, подвергающейся гидролизу по аниону):

$$[H^+] = (K_w \cdot K_{\text{Han}} / C_{\text{KtAn}})^{1/2} \quad (3.41)$$

Здесь K_w – ионное произведение воды (константа автопротолиза растворителя); K_{Han} – константа диссоциации слабой уксусной кислоты; C_{KtAn} – концентрация соли CH_3COONa , равная числу моль эквивалентов исходной кислоты или основания в точке эквивалентности

$$[(N_{\text{Han}} \cdot V_{\text{Han}}) / (V_{\text{Han}} + V_{\text{NaOH}})] = [(N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) / (V_{\text{Han}} + V_{\text{NaOH}})].$$

$$[H^+] = [(10^{-14} \cdot 1.8 \cdot 10^{-5}) / (10^{-1} \cdot 50 / 150)]^{1/2} = 2.32 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

или $pH = 8.63$.

г) Прилито 51 мл 0.1 н. раствора NaOH . В титруемом растворе имеется некоторый избыток щелочи, приводящий к величине $pH > 7$. Рассчитаем соответствующее значение pH в этой точке по избытку ионов OH^- . Избыток гидроксид-ионов находим по количеству щелочи за точкой эквивалентности:

$$[OH^-] = (N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - N_{\text{Han}} \cdot V_{\text{Han}}) / (V_{\text{Han}} + V_{\text{NaOH}}) =$$

$$= (0.1 \cdot 51 - 0.05 \cdot 100) / (100 + 51) = 6.62 \cdot 10^{-4}$$

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-14} / 6.62 \cdot 10^{-4} = 1.51 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

или $pH = 10.82$.

Таким образом, по величинам pH , рассчитанным в каждой точке титрования, в зависимости от объема титранта можно было бы построить кривые титрования кислот разной силы, т.е. HCl и более слабых кислот с различными значениями $K_{\text{дисс}}$.

При построении зависимости значений pH от объема титранта или лучше от степени оттитрования в ходе титрования кислот раз-

личной силы и равной концентрации раствором сильного основания получают кривые, изображенные на рис. 3.5.

Из этих кривых можно сделать некоторые важные общие выводы.

1. Чем слабее кислота, тем больше изменение pH при добавлении первых капель раствора основания. Это видно, если на рис.3.5 нанести значения pH раствора чистой кислоты, полученные из рис.3.2 или из соответствующей диаграммы $\lg C$ - pH . Кривая с $pK = 8$ “выпрыгивает” из ординаты при $pH = 5.5$, кривая с $pK = 4$ - при $pH = 2.5$, а кривая сильной кислоты - при $pH = 1$.

2. Кривая титрования слабой кислоты несимметрична относительно линии нейтральности ($pH = 7$) и pT в точке эквивалентности находится выше линии нейтральности, причем чем слабее кислота, тем асимметричнее кривая титрования или тем величина $pT > 7$.

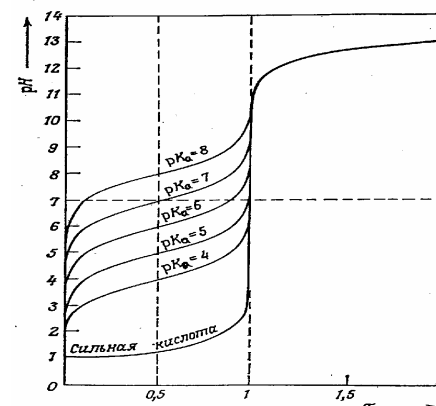


Рис.3.5. Кривые титрования 0.1 н. растворов кислот с различными значениями констант кислотности 0.1 н. раствором сильного основания.

3. На кривых титрования слабых кислот в точке полунейтрализации (т.е. при степени оттитрования $\tau = 0.5$) $pH = pK$.

То же самое можно вывести из выражения для закона действующих масс после решения уравнения относительно C_{H^+} и логарифмирования:

$$pH = pK_a - \lg(C_A / C_{HA}) \quad (3.42)$$

При добавлении половины стехиометрического количества раствора основания, т.е. при $\tau = 0.5$, с достаточным приближением можно считать $C_A = C_{HA}$ и тогда получим $\lg(C_A / C_{HA}) = 0$. При этом уравнение (3.42) превращается в $(pH_{1/2} = pK_a)$, где $pH_{1/2}$ - это pH при $\tau = 0.5$.

Возрастающий пологой участок кривой, в середине которого находится $pH_{1/2}$, характеризуется тем, что даже при добавлении относительно больших количеств титранта - основания - значение pH изменяется незначительно. Такое поведение называется **буферным действием**, а соответствующий раствор - **буферным раствором**. В нашем случае буферная смесь состоит из слабой уксусной кислоты и ацетата натрия.

4. Так называемый показатель титрования pT , т.е. pH в точке эквивалентности, как отмечалось чуть раньше, тем дальше сдвинут в основную область, чем слабее титруемая кислота. При этом скачок pH в области точки эквивалентности увеличивается с увеличением силы титруемой кислоты. Это явление имеет большое практическое значение: чем меньше скачок титрования, тем менее круто восходит кривая титрования в области точки эквивалентности и тем менее точно можно определить точку перегиба и объем титранта в точке эквивалентности. Поскольку точку эквивалентности при титровании определяют непосредственно по абсциссе точки перегиба на кривой титрования, результаты титрования в целом тем менее точны, чем слабее титруемая кислота. Очень слабые кислоты с константами диссоциации $K_{дисс} < 10^{-9}$ не титруются в водных средах. Показатель титрования слабой кислоты можно определить из диаграммы $lgC - pH$ (точка P_5 на рис.3.3) или из кривой сопряженного с кислотой основания, представленной на рис.3.2.

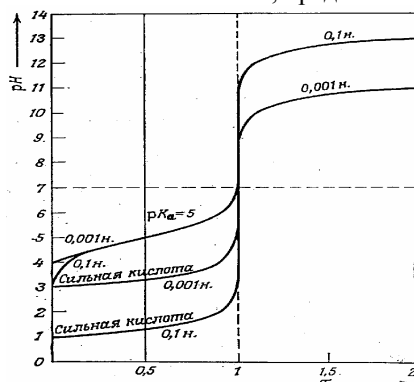


Рис.3.6. Кривые титрования сильных и слабой кислот различной концентрации сильным основанием.

Пример. Сопряженное с 0.1н кислотой, pK_a которой равно 8, такой же концентрации (0.1н.) основание имеет $pK_b = 6$, так как $pK_a + pK_b = 14$, и соответствующее ему значение pH равно 10.5 (рис.3.2).

На рис.3.6 показано влияние исходной концентрации титруемой кислоты на ход кривой титрования слабой или соответственно сильной кислоты. Из рис.3.6 можно сделать следующие выводы:

- Скачок pH в области точки эквивалентности при титровании сильной кислоты тем меньше, чем меньше исходная концентрация кислоты.
- Ход кривых титрования слабых кислот в области $0 < \tau < 1$ в меньшей степени зависит от исходной концентрации кислот, чем ход кривых титрования сильных кислот. Кривые титрования слабых кислот проходят (за исключением кривых для концентраций $C_0 < K_a$) через точку, в которой $\tau = 0.5$, $pH = pK_a$.

III.3.2. Связь между диаграммами $lgC-pH$ и кривыми титрования

Логарифмическая диаграмма особенно упрощает построение кривой титрования, как это видно из рис.3.7 на примере титрования слабой кислоты раствором сильного основания. На рис.3.8 и 3.9 представлены другие типы диаграмм - для особенно низких исходных концентраций и для очень слабых кислот, соответственно.

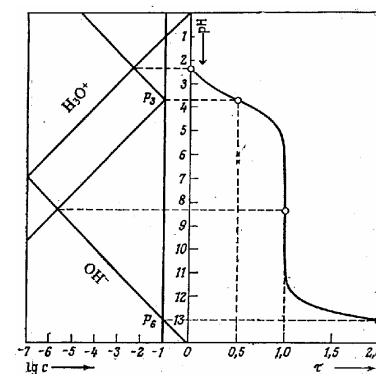


Рис.3.7. Логарифмическая pH -диаграмма и кривая титрования для 0.1 н. раствора муравьиной кислоты сильным основанием.

Такие комбинированные диаграммы дают возможность получать дополнительную информацию из диаграмм $lgC-pH$. На рис.3.9 приведена комбинированная диаграмма кислотно-основной пары NH_4^+/NH_3 при концентрации 0.1 моль/дм³.

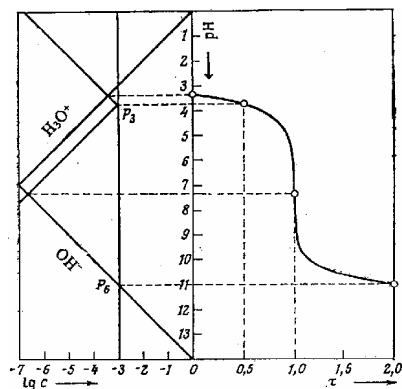


Рис.3.8. Логарифмическая pH-диаграмма и кривая титрования для 0.001 н. раствора муравьиной кислоты сильным основанием.

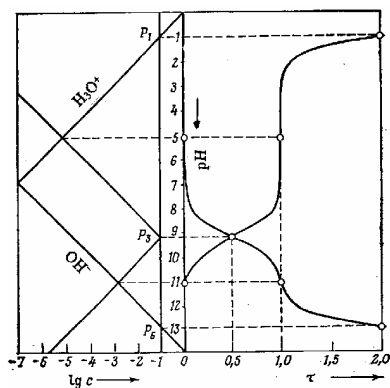


Рис.3.9. Логарифмическая pH-диаграмма и кривая титрования для 0.1 н. раствора NH_4Cl или раствора NH_3 соответственно.

Из формы обеих кривых ясно, что титрование аммиака соляной кислотой характеризуется большей точностью, чем титрование хлорида аммония раствором едкого натра. Так, длина отрезка P_3P_6 (рис.3.8) является достаточно точной мерой скачка pH при титровании кислоты раствором сильного основания, а длина отрезка P_3P_1 дает величину скачка при титровании сопряженного основания раствором сильной кислоты.

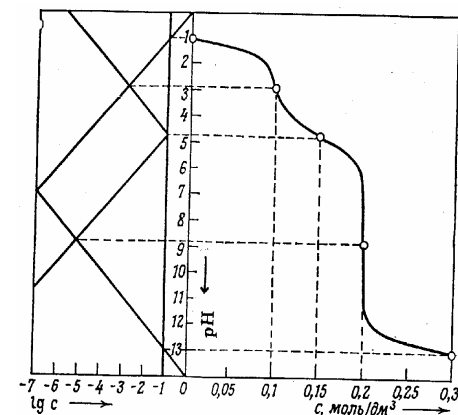


Рис.3.10. Логарифмическая pH-диаграмма и кривая титрования для смеси хлористоводородной и уксусной кислот ($C_0 = 0.1$ моль/дм³). Титрант - сильное основание ($C = 0.1$ моль/дм³).

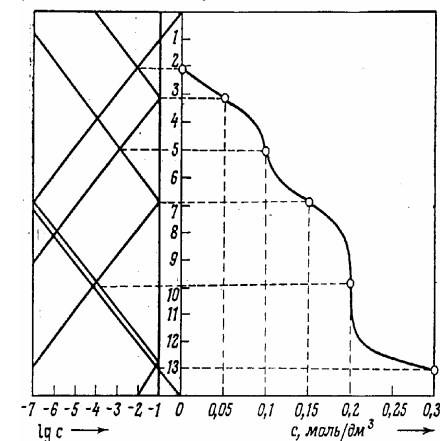


Рис.3.11. Логарифмическая pH-диаграмма и кривая титрования для раствора двух кислот с $\text{pK}_{a1} = 3.15$ и $\text{pK}_{a2} = 6.9$ ($C_0 = 0.1$ моль/дм³).

Из диаграммы $\lg C$ -pH можно также построить кривую дифференцированного титрования кислот в их смеси. На рис.3.10 приведена диаграмма для раствора, содержащего смесь соляной (хлороводородной) и уксусной кислот с концентрацией каждой 0.1 моль/дм³, а на рис.3.11 - диаграмма для раствора смеси двух слабых кислот с $\text{pK}_{a1} = 3.15$ и $\text{pK}_{a2} = 6.9$.

Из рис.3.11 ясно, что кислоты в их смеси можно оттитровать дифференцированно с достаточной точностью, если значения pK_a отличаются по меньшей мере на 3 единицы.

На рис.3.12 приведена комбинированная диаграмма для фосфорной кислоты H_3PO_4 . При титровании H_3PO_4 проявляет свойства двухосновной кислоты, поскольку третья константа диссоциации ($pK_{a3} = 12.66$) настолько смещена в основную область, что по третьей ступени кислоту нельзя оттитровать обычным путем (т.е. прямым титрованием).

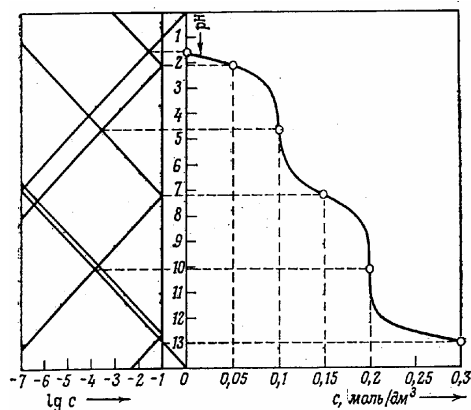


Рис.3.12. Логарифмическая pH-диаграмма и кривая титрования для фосфорной кислоты ($pK_{a1} = 2.2$, $pK_{a2} = 7.2$ и $pK_{a3} = 12.66$; $C_0 = 0.1$ моль/дм³). Титрант - сильное основание.

III.4. Кисотно-основные индикаторы

III.4.1. Теории индикаторов

Как отмечалось несколько ранее, для возможно точного определения количества вещества (кислоты, основания, различных солей) в анализируемой пробе (в навеске или в данном объеме) при кислотно-основном титровании необходимо, чтобы в момент эквивалентности (в точке эквивалентности) окраска раствора изменилась. Этого можно достичь при применении кислотно-основных индикаторов, изменяющих свою окраску при pH в конечной точке титрования.

Индикаторы, применяемые в методе нейтрализации, представляют собой органические вещества достаточно сложного строения, при-

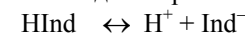
надлежащие к различным классам органических соединений. **Все кислотно-основные индикаторы обладают одним общим свойством — они изменяют свою окраску в зависимости от изменения pH раствора.**

III.4.1.1. Теория индикаторов Оствальда

Эта теория называется **ионной теорией** индикаторов.

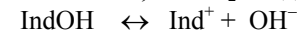
В ее основу положена теория электролитической диссоциации.

1. **Все индикаторы** — слабые электролиты, обладающие кислыми и основными свойствами. Индикаторы, способные отдавать свои протоны, называются **кислотными** индикаторами и обозначаются HInd.



донор протона

Индикаторы же, способные присоединять протоны, называются **основными** и обозначаются IndOH, IndNH₂ и т.д. :



акцептор протона

В обоих случаях Ind⁻ и Ind⁺ — ионная форма соответствующего индикатора.

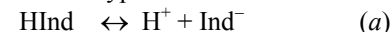
Поэтому индикаторы, применяемые в методе кислотно-основного титрования, носят название **кислотно-основных индикаторов**.

2. Индикаторы **метода нейтрализации (с переносом протона)** обладают различной окраской в молекулярной и ионной формах.

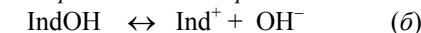
3. **Изменение окраски** индикатора является обратимым процессом.

Основные положения теории

Как уже отмечалось, индикаторы являются электролитами и диссоциируют в воде согласно уравнениям:



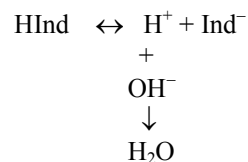
1 окраска 2 окраска



1 окраска 2 окраска

В водном растворе индикатор — кислота (a) диссоциирует с выделением катиона H⁺ и аниона Ind⁻. При растворении в воде устанавливается динамическое равновесие диссоциированных и недиссоциированных молекул индикатора. И если к этому раствору прилить раствор кислоты, то происходит увеличение концентрации ионов водорода и равновесие (a) сдвигается влево (←), тем самым увеличивая концентрацию недиссоциированных молекул и раствор примет 1 окраску. Если же

прилить к раствору, содержащему индикатор, раствор щелочи, то появление в растворе гидроксид-ионов вызывает связывание ионов H^+ в слабо диссоциированные молекулы воды, что приводит к смещению равновесия вправо (\rightarrow):



В растворе увеличивается концентрация ионов Ind^- и раствор примет 2 окраску, при этом индикатор диссоциирует полнее. Константу электролитической диссоциации индикатора представим в виде:

$$K_{инд} = [H^+][Ind^-]/[HInd]$$

Так как $K_{инд}$ является величиной постоянной, то прибавление в раствор кислоты ведет к увеличению $[H^+]$ и $[HInd]$ и уменьшению $[Ind^-]$, т.е. к усилению окраски, свойственной молекулярной форме индикатора. Прибавление в раствор щелочи вызывает обратное действие – усиление окраски, свойственной ионной форме индикатора.

Таким образом, переход одной окраски, присущей молекулярной форме кислотно-основного индикатора, в другую свойственную его ионной форме, зависит от величины pH раствора.

Теория Оствальда не была лишена недостатков и не давала объяснения следующим явлениям:

1) изменение окраски индикаторов происходит не мгновенно, что свойственно ионной реакции, а протекает несколько медленнее;

2) изменение окраски индикаторов связано с изменением структуры их молекул – внутримолекулярной перегруппировкой, вызываемой действием ионов H^+ и OH^- .

III.4.1.2. Хромофорная теория индикаторов

Основные положения этой концепции:

1) Окраска органических соединений (а кислотно-основные индикаторы представляют собой именно органические соединения) обусловлена наличием в их молекулах определенных групп, называемых **хромофорами**:

азогруппа: $-N=N-$

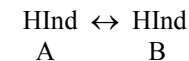
нитрозогруппа: $-N=O$

нитрогруппа: $-NO_2$

хиноидная структура (группа): $=C_6H_4=$

Помимо этих групп в индикаторах обычно присутствуют группы, называемые **ауксохромами** ($-OH$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$). Эти группы сообщают соединениям кислотный или основной характер (помимо этого они способствуют углублению окраски индикатора).

2) Каждый индикатор существует в двух формах (А и В), которые находятся в равновесии друг с другом и могут переходить одна в другую:



Формы А и В имеют различное строение и потому имеют различную окраску. Эти формы называются **таутомерными** (говорят, что обе формулы представляют одно и то же химическое соединение в различных таутомерных формах).

3) Различные таутомерные формы индикаторов имеют различную окраску индикаторов, меняющуюся при действии кислот и оснований. Это можно объяснить тем, что форма А индикатора не может диссоциировать, а 2 форма (В) индикатора может диссоциировать с образованием ионов H^+ и Ind^- :



Применив закон действующих масс (ЗДМ) к диссоциации формы В, можно записать:

$$K_{(HInd)B} = [H^+][Ind^-]/[HInd]_B$$

Но между двумя формами существует равновесие, которое подчиняется ЗДМ:

$$[HInd]_B/[HInd]_A = K_{таут}$$

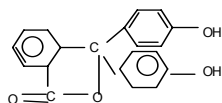
В большинстве случаев индикатор находится в форме А, а количество формы В – мало и его окраска незаметна. При добавлении щелочи (OH^- -ионов) концентрация $[H^+]$ понижается и усиливается диссоциация $[HInd]_B$ для постоянства K_{HInd} , в результате этого уменьшается концентрация $[HInd]_B$.

III.4.1.3. Ионно-хромофорная теория индикаторов

Согласно дополняющим друг друга ионной и хромофорной теориям в растворах кислотно-основных индикаторов одновременно имеют место равновесия, обусловленные диссоциацией молекул и равновесия, связанные с внутримолекулярными перегруппировками одних форм индикатора в другие, отличающиеся различным строением. Поэтому обе рассмотренные теории объединены в одну общую ионно-хромофорную теорию индикаторов.

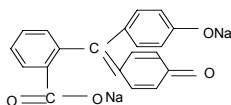
Рассмотрим наиболее часто применяемые индикаторы кислотно-основного титрования, переход их окраски.

1. Фенолфталеин. Данный индикатор представляет собой бесцветное кристаллическое, нерастворимое в воде, но хорошо растворимое в спирте вещество. Поэтому в химических лабораториях применяют 0.1% раствор индикатора в 50% этиловом спирте. В нейтральной и кислой среде фенолфталеин находится в так называемой **лактонной** форме, не имеющей окраски и имеет следующую структурную формулу:



бесцветная форма фенолфталеина

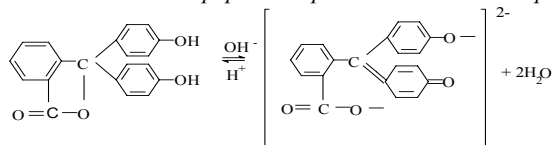
При действии на фенолфталеин разбавленных растворов щелочи, например NaOH, образуется дунатриевая соль, имеющая **хиноидное** строение, имеющая характерное окрашивание, присущее данному хромофору и окрашенное в красный цвет:



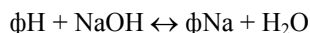
окрашенная форма фенолфталеина

В результате реакции происходит внутримолекулярная перегруппировка, показанная на нижеприведенной схеме:

Бесцветная лактонная форма Окрашенная хиноидная форма

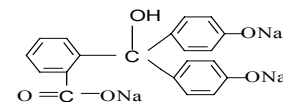


или в более общей форме:

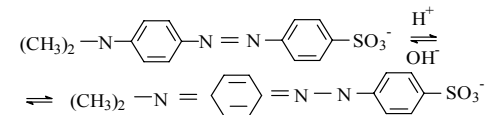


Хиноидная группа присутствует и в нейтральной, и в кислой среде, но в малых количествах, не превышающих 10%. Эти структурные изменения фенолфталеина (бесцветная лактонная форма – окрашенная хиноидная форма) наблюдаются при значениях pH = 8...10. Но при

дальнейшем увеличении pH раствора (при добавлении избытка щелочи, pH = 13...14) фенолфталеин претерпевает новую структурную перегруппировку. При этом образуется тризамещенная натриевая соль, не имеющая хиноидного строения:



2. Метилловый оранжевый (гелиантин, натриевая соль N-диметиламинобензолсульфонокислоты) – один из наиболее часто используемых в химических лабораториях индикатор, представляет собой растворимый в воде оранжево-желтый порошок. В химической лаборатории обычно применяется 0.05% водный раствор. Имеет следующую структурную формулу:



Отметим, что в верхней части (в нейтральной и щелочной среде) окраска индикатора в азоформе – **желтая**, в то время как при pH < 3.1 (нижняя часть структурной формулы) индикатор принимает хиноидную форму, окрашенную в **красный цвет**.

В первом случае при pH > 4.4 в молекуле индикатора метиловый оранжевый хромофорной группой является азогруппа –N=N–, которой свойственна желтая окраска, и ауксохромная сульфогруппа –SO₃H, углубляющая окраску раствора.

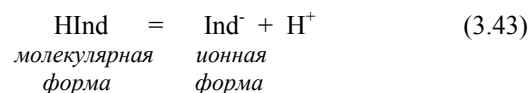
При добавлении к раствору с индикатором кислоты (при уменьшении pH < 3.1) происходит изменение структуры молекулы индикатора – в молекуле появляется хиноидная группа

3. Метилловый красный. Молекула метилового красного по своей структуре в кислой и щелочной средах практически ничем не отличается от молекулы метилового оранжевого. Они имеют лишь различные **ауксохромные** группы. Так, у метилового красного ауксохромной группой является –COONa. Добавим лишь, что введение ауксохромной группы –COONa в молекулу метилового красного приводит к смещению интервала перехода окраски индикатора в более основную область pH (до pH = 4.4 и более кислом растворе индикатор имеет **красную** окраску, а при pH, превышающих 6.2, раствор с индикатором метиловый

красный принимает *желтую* окраску), так как заместитель COO^- является менее кислым, чем сульфогруппа SO_3^{2-} .

Как отмечалось ранее, кислотно-основные индикаторы (pH-индикаторы) обычно представляют собой слабые органические кислоты или основания, окраска ионной и молекулярной форм которых различна. Если ионная и молекулярная формы поглощают свет в видимой области спектра, такие индикаторы называются двухцветными. Если только одна форма индикатора поглощает свет в видимой области спектра, то такой индикатор называют одноцветным (например, *фенолфта-леин*).

Двухцветные индикаторы. Реакцию нейтрализации индикатора, являющегося кислотой, можно представить следующим образом:



Логарифмическое выражение закона действующих масс для этой реакции:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HInd}} - \lg(C_{\text{HInd}}/C_{\text{Ind}^-}) - \lg(f_{\text{HInd}}/f_{\text{Ind}^-}), \quad (3.44)$$

где K_{HInd} - константа диссоциации индикатора HInd; C_{HInd} , f_{HInd} , C_{Ind^-} , f_{Ind^-} - концентрация и коэффициент активности молекулярной и ионной форм индикатора.

В разбавленном растворе принимают $f_{\text{HInd}} \approx f_{\text{Ind}^-}$. Тогда каждому значению pH соответствует определенное соотношение $C_{\text{HInd}}/C_{\text{Ind}^-}$.

Если принять, что растворы с одинаковой концентрацией HInd и Ind^- имеют одинаковую интенсивность окраски, которая пропорциональна концентрации, следует ожидать, что в пределах относительно большой области pH окраска ионной формы индикатора непрерывно переходит в окраску недиссоциированной молекулярной формы.

При этом было бы невозможно определить значение pH, так как нет резкого изменения окраски. Однако здесь говорится невысокая чувствительность зрения человека: глаз до тех пор воспринимает, как было установлено ранее, окраску как чистую, пока содержание второго компонента в 10 раз не превысит содержание первого.

Чистую окраску второго компонента можно видеть, если ее интенсивность примерно в 10 раз больше, чем интенсивность окраски первого.

При переходе из кислой в щелочную область значение pH, при котором происходит первое видимое изменение окраски индикатора-кислоты, можно определить на основании уравнения (3.41) по формуле

$$(\text{pH})_1 = \text{pK}_{\text{HInd}} - \lg 10 = \text{pK}_{\text{HInd}} - 1 \quad (3.45)$$

При дальнейшем увеличении pH чистая окраска анионов индикатора возникает при

$$(\text{pH})_2 = \text{pK}_{\text{HInd}} - \lg 1/10 = \text{pK}_{\text{HInd}} + 1 \quad (3.46)$$

Область перехода окраски индикатора $\Delta \text{pH} = 2$. При справедливости упомянутых выше предпосылок она расположена симметрично относительно точки перехода окраски, которая получается при $C_{\text{HInd}} = C_{\text{Ind}^-}$. Для этого условия $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HInd}}$.

Сказанное выше справедливо лишь для двухцветных индикаторов. Как видно из уравнения (3.44), для этих индикаторов pH перехода окраски зависит только от соотношения $C_{\text{HInd}}/C_{\text{Ind}^-}$ и не зависит от общей концентрации индикатора

$$C_0 = C_{\text{HInd}} + C_{\text{Ind}^-} \quad (3.47)$$

Двухцветный индикатор позволяет измерить pH оптическими методами на основе закона Бугера-Ламберта-Бера, в соответствии с которым измеряемая оптическая плотность D основной формы индикатора Ind^- пропорциональна степени диссоциации α сопряженной кислотной формы индикатора HInd, общей концентрации индикатора C_0 и толщине поглощающего слоя раствора h :

$$D = \varepsilon \alpha C_0 h \quad (3.48)$$

где ε - молярный коэффициент погашения (поглощения) для анионов индикатора. При известных ε , C и h можно из измеренного значения $D = \lg(I_0/I)$ рассчитать истинную степень диссоциации кислотной формы индикатора. Для этого вводят степень диссоциации α в выражение закона действующих масс для диссоциации кислотной формы индикатора [уравнение (3.43)]. Так как $C_{\text{Ind}^-} = \alpha C_0$ и $C_{\text{HInd}} = (1 - \alpha)C_0$, получим

$$K_{\text{HInd}} = (C_{\text{Ind}^-} \cdot C_{\text{H}^+})/C_{\text{HInd}} = C_{\text{H}^+} \cdot \alpha / (1 - \alpha) \quad (3.49)$$

или

$$\text{pH} - \text{pK}_{\text{HInd}} = \lg(\alpha/(1 - \alpha)) \quad (3.50)$$

При построении графической зависимости α от разности $(\text{pH} - \text{pK}_{\text{HInd}})$, рассчитанной по вышеприведенному уравнению (3.50) для каждого фотометрически измеренного значения, получают кривую, изображенную на рис. 3.13.

Из нее по значению pK_{HInd} для каждого значения степени диссоциации α можно получать соответствующее значение pH.

При переходе из кислой в щелочную среду первое изменение окраски индикатора происходит при соотношении концентраций $C_{\text{Ind}^-}/C_{\text{HInd}} \approx 0.1$, а чистую окраску аниона индикатора можно заметить при

соотношении $C_{\text{Ind}}/C_{\text{HInd}} \approx 10$. Эти соотношения концентраций соответствуют степени диссоциации $\alpha_1 = 0.09$ и $\alpha_2 = 0.91$.

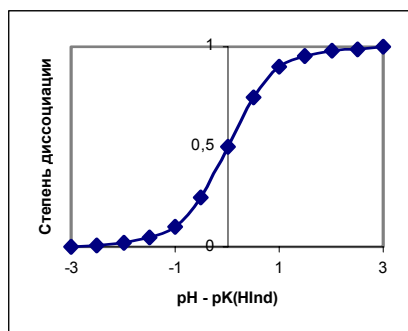


Рис.3.13. Зависимость степени диссоциации слабых кислот α от pH раствора.

Из рис.3.13 также очевидно, что $(\text{pH})_1 - \text{pK}_{\text{HInd}} = -1$ и $(\text{pH})_2 - \text{pK}_{\text{HInd}} = +1$, т.е. интервал перехода окраски индикатора $\Delta \text{pH} = 2$, как было показано выше. Для индикатора п-нитрофенола ($\text{pK}_{\text{HInd}} = 7.2$) при переходе в щелочную среду первый переход окраски происходит при $(\text{pH})_1 = 7.2 - 1 = 6.2$ и чистую окраску аниона можно различить при $(\text{pH})_2 = 7.2 + 1 = 8.2$.

Таким образом, можно определить интервал перехода окраски кислотно-основных индикаторов, наиболее пригодных при проведении титрования кислот различной силы, т.е. можно выбрать индикатор, интервал перехода окраски которого входит в пределы скачка pH на кривой титрования. Пригодность индикатора для конкретного титрования можно оценить по интервалам перехода окраски индикаторов, обозначенным на кривой титрования (рис.3.14).

В соответствии с рис.3.14 0.1н растворы сильных кислот можно титровать со многими индикаторами, интервал перехода окраски которых находится в области $\text{pH} = 3 \dots 10$, в то время как для титрования слабых кислот обычно пригодны лишь некоторые индикаторы, например, 0.1н раствор уксусной кислоты титруют с фенолфталеином.

Одноцветные индикаторы. Уравнение (3.44) справедливо и для одноцветных индикаторов. Пусть бесцветной формой будет HInd. Такую же концентрацию окрашенной формы Ind⁻, окраску которой можно увидеть, обозначим C'_{Ind^-} . Тогда значение pH, при котором происходит первое изменение окраски индикатора (при $f_{\text{HInd}} \approx f_{\text{Ind}^-} \approx 1$), равно

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HInd}} - \lg(C_{\text{HInd}}/C_{\text{Ind}^-}) = \text{pK}_{\text{HInd}} - \lg(C_0 - C'_{\text{Ind}^-})/C'_{\text{Ind}^-} \quad (3.51)$$

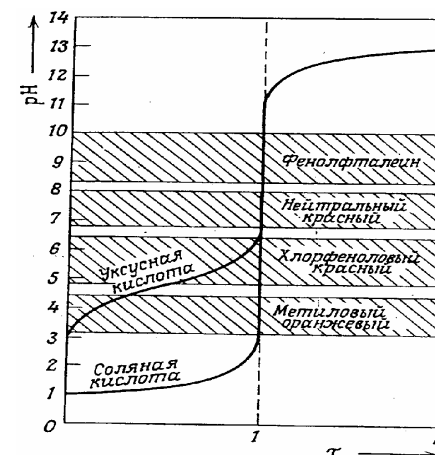


Рис.3.14. Схема выбора индикаторов при титровании 0.1 н. растворов хлороводородной и уксусной кислот 0.1 н. раствором сильного основания.

В целом общая концентрация индикатора C_0 больше, чем минимальная концентрация наблюдаемой окрашенной формы. Так как $C_0/C'_{\text{Ind}^-} \gg 1$, имеем

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HInd}} - \lg(C_0/C'_{\text{Ind}^-}) \quad (3.52)$$

В отличие от уравнения (3.44) сюда входит общая концентрация индикатора. Поэтому при использовании одноцветных индикаторов концентрация C_0 должна быть постоянной.

В то время как двухцветный индикатор начинает изменять свою окраску при $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HInd}} + 1$, первое изменение окраски одноцветного индикатора происходит при $\text{pH} < \text{pK}_{\text{HInd}}$, так как $C'_{\text{Ind}^-} < C_0$.

III.4.2. Индикаторные ошибки

III.4.2.1. Систематическая индикаторная ошибка

При кислотно-основном титровании значению pH в точке эквивалентности, так называемому показателю титрования, не всегда соответствует pH перехода окраски индикатора, выражаемого в виде показателя константы диссоциации индикатора pK_{HInd} . При этом возникает систематическая индикаторная ошибка F, в большинстве случаев приводящая к ошибкам в определении количества титруемого вещества. (Любой

метод количественного определения будет приемлем при наименьшей ошибке анализа). Ее определяют по разности между количеством C (моль/дм³) титранта, добавляемого до перехода окраски индикатора, и количеством C_0 титранта, необходимого для достижения точки эквивалентности:

$$F = C - C_0$$

При этом не учитывают увеличение объема титруемого раствора. Способ нахождения относительной систематической индикаторной ошибки $F_{\text{отн}} = F/C_0$ схематично представлен на рис.3.15.

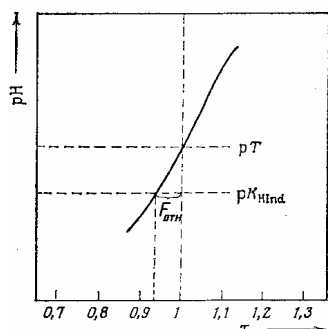


Рис.3.15. Схема, иллюстрирующая относительную систематическую индикаторную ошибку $F_{\text{отн}}$

Видно, что относительная ошибка тем больше, чем больше разность между показателем индикатора и показателем титрования, и чем менее резок подъем на кривой в области точки эквивалентности.

Для расчета абсолютной индикаторной ошибки выражают разность $(C - C_0)$ через равновесные концентрации C_{H^+} и C_{OH^-} , существующие при $\text{pH} = \text{pK}_{\text{Инд}}$. При этом исходят из того положения, что на каждой стадии кислотно-основного титрования количество образующегося основания должно быть равно количеству образующейся кислоты, так как в водных растворах не содержится свободных протонов. Далее, при этом надо учесть, что вода реагирует как кислота или основание и что добавляемое сильное основание OH^- полностью переходит в сопряженную с ним кислоту H_2O , вновь образовавшееся количество которой можно выразить через количество добавленного основания.

Тогда

$$C + C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} + C_{\text{An}^-} \quad (3.53)$$

При введении общей концентрации C_0 слабой кислоты ($C_0 = C_{\text{HAn}} + C_{\text{An}^-}$) в уравнении (3.52) получим

$$C - C_0 = F = (C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+}) - C_{\text{HAn}} \quad (3.54)$$

Уравнение (3.54) справедливо для титрования слабой кислоты сильным основанием. Для оснований в уравнении (3.54) перед скобкой нужно поставить знак минус и C_{HAn} заменить равновесной концентрацией C_{An^-} . Значение концентраций C_{OH^-} , C_{H^+} и C_{HAn} в точке перехода индикатора лучше взять из логарифмической диаграммы для соответствующей кислоты.

Выражение, более удобное для практических расчетов, получают при замене в уравнении (3.54) величины C_{HAn} выражением из уравнения (3.26)

$$F = (C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+}) - C_0 \cdot C_{\text{H}^+} / (K_a + C_{\text{H}^+}) \quad (3.55)$$

Для оснований в соответственно преобразованное уравнение (3.54) вместо равновесной концентрации C_{An^-} вводят выражение из уравнения (3.27).

На рис.3.16 приведены зависимости трех членов уравнения (3.55) от значений pH.

Из рисунка следует, что в случае сильных кислот ошибка титрования для большой области значений pH сравнительно мало чувствительна к изменениям pH в точке перехода индикатора (вертикальный участок кривой). В случае очень слабых кислот ($\text{pK}_a = 7$) кривая пересекает ось (штриховая линия) под большим углом, что указывает на возникновение большой ошибки при небольшом изменении pH.

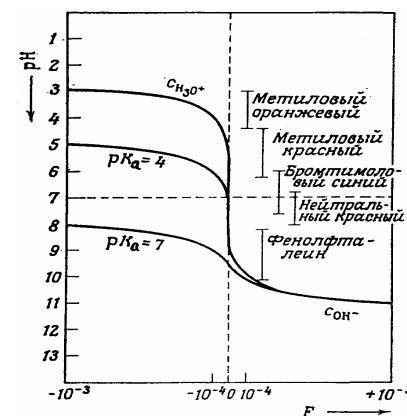


Рис.3.16. Зависимость систематической индикаторной ошибки F от интервала перехода окраски индикатора, pH и силы кислот. Кривая $C(\text{H}_3\text{O}^+)$ относится к титрованию сильных кислот ($C_0 = 0.01$ моль/дм³).

Точность титрования кислоты при определении конечной точки титрования с помощью индикатора быстро уменьшается с изменением

силы кислот.

Титрование сильных кислот. Для случая титрования сильных кислот уравнение (3.54) можно упростить, поскольку при этом в растворе не существует недиссоциированных молекул кислоты HAn , т.е. $C_{\text{HAn}} = 0$:

$$F \approx C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+} \quad (3.56)$$

$$F_{\text{отн}} \approx (C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+})/C_3 \quad (3.57)$$

При титровании 0.1н раствора сильной кислоты сильным основанием в присутствии индикатора метилового оранжевого ($\text{pK}_{\text{HInd}} = 3.8$) по уравнению (3.57) получаем систематическую индикаторную ошибку:

$$F_{\text{отн}} \approx (10^{-10.2} - 10^{-3.8})/10^{-1} \approx -10^{-3.8}/10^{-1} = 10^{-2.8} = -1.6 \cdot 10^{-3} = -0.16\%.$$

При титровании с фенолфталеином ($\text{pK}_{\text{HInd}} = 8.2$) относительная систематическая ошибка равна

$$F_{\text{отн}} \approx (10^{-5.8} - 10^{-8.2})/10^{-1} \approx 10^{-4.8} = +0.002\%.$$

При выборе индикатора для титрования с заданной точностью ориентируются на уравнение (3.57).

Пример. Нужно определить, в какой области значений pH должен находиться интервал перехода окраски индикатора при титровании 0.01н раствора основания с точностью 0.1%.

Если уравнение (3.57) переписать применительно к основанию и преобразовать, то получим

$$(C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+}) = C_3 \cdot F_{\text{отн}} = 10^{-2} \cdot 10^{-3} = 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Это справедливо, если $C_{\text{H}^+} \approx 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$, тогда $C_{\text{OH}^-} = 10^{-9} \text{ моль/дм}^3$ (и этой величиной по сравнению с C_{H^+} можно пренебречь), а также при $C_{\text{OH}^-} \approx 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ (в этом случае $C_{\text{H}^+} \approx 10^{-9} \text{ моль/дм}^3$ и по сравнению с C_{OH^-} очень мала).

Таким образом, для проведения указанного титрования нужно выбрать индикатор, pT которого находится в интервале $\text{pH} = 5 \div 9$.

III.4.2.2. Определение систематической индикаторной ошибки из диаграммы $\lg C - \text{pH}$

Систематическую индикаторную ошибку можно определить, нанося на диаграмму $\lg C - \text{pH}$ титруемой кислоты значение интервала перехода окраски соответствующего индикатора. На рис.3.17 приведена диаграмма 0.1н раствора сильной кислоты и интервалы перехода окраски индикаторов при титровании до первого изменения окраски. При этом отрезок прямой, соответствующий интервалу перехода окраски индикатора, левым концом касается прямой H^+ и OH^- , соответственно. По уравнению (3.57) из диаграммы на рис.3.17, можно рассчитать сис-

тематическую относительную индикаторную ошибку при титровании сильных кислот. В кислотной области $C_{\text{OH}^-} \ll C_{\text{H}^+}$, а в щелочной области $C_{\text{OH}^-} \gg C_{\text{H}^+}$, поэтому $F_{\text{отн}} \approx -C_{\text{H}^+}/C_3$ или $F_{\text{отн}} \approx -C_{\text{OH}^-}/C_3$. Значение общих концентраций можно взять из диаграммы, так что ошибку легко рассчитать.

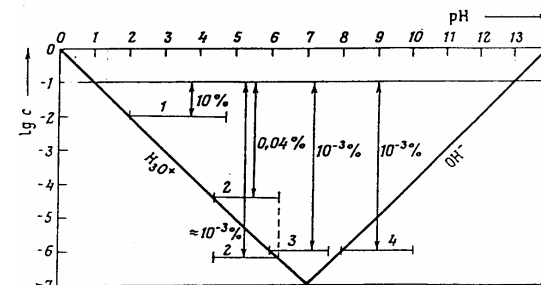


Рис.3.17. Диаграмма для расчета систематической относительной индикаторной ошибки при титровании 0.1 н. раствора сильной кислоты 0.1 н. раствором сильного основания в присутствии индикаторов: 1 - 2,4-динитрофенол (интервал перехода окраски $2.0 < \text{pH} < 4.7$); 2 - метиловый красный ($4.4 < \text{pH} < 6.2$); 3 - бромтимоловый синий ($6.0 < \text{pH} < 7.6$); 4 - фенолфталеин ($8.0 < \text{pH} < 10.1$).

Из рис.3.17 видно, что наиболее точные результаты получают при титровании в присутствии индикатора, pT которого близок к точке нейтральности ($\text{pH} = 7$). Кроме того, ясно, что точность определения зависит от окраски, приобретаемой индикатором в результате титрования. Например, при титровании с метиловым красным до получения чистой желто-оранжевой окраски, т.е. до $\text{pH} = 6$, индикаторная ошибка уменьшается до $\sim 0.001\%$ по сравнению с ошибкой 0.04%, получаемой при титровании до $\text{pH} = 4.5$ (штриховая линия на рис.3.17).

Из рис.3.17 можно также сделать вывод, что точность титрования уменьшается с уменьшением концентрации кислоты, так как при этом линия C_3 смещается вниз, подъем становится короче и ошибка $F_{\text{отн}}$ больше.

Для слабых кислот действительно уравнение (3.54): вблизи точки эквивалентности при $\text{pH} > 7$, т.е. при титровании до точки эквивалентности, $C_{\text{HAn}} \gg C_{\text{H}^+}$ и $C_{\text{HAn}} \gg C_{\text{OH}^-}$, так что в этом случае $F_{\text{отн}} = -C_{\text{HAn}}/C_3$. Отсюда индикаторную ошибку рассчитывают, как было показано выше.

Из рис.3.18 видно, что точность титрования слабых кислот значительно меньше, чем сильных кислот, и что она уменьшается с понижением силы кислоты: чем слабее кислота, тем больше значение pK_a сдвигается вправо, тем короче подъем и тем больше индикаторная ошибка.

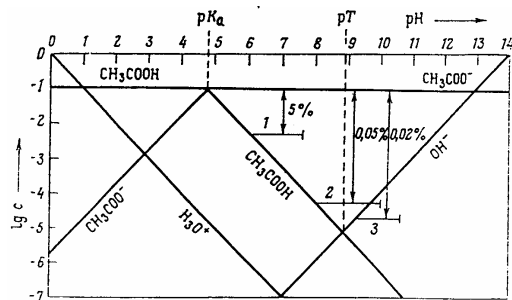


Рис.3.18. Диаграмма для расчета систематической относительной индикаторной ошибки при титровании 0.1 н. уксусной кислоты 0.1 н. раствором сильного основания в присутствии различных индикаторов. 1 - бромтимоловый синий (интервал перехода окраски $6.0 < \text{pH} < 7.6$); 2 - фенолфталеин ($8.0 < \text{pH} < 10.7$); 3 - тимолфталеин ($9.3 < \text{pH} < 10.6$).

Вопросы для самоконтроля:

1. На основании каких законов выведено уравнение, связывающее C_0 , pH и pK титруемых кислот или оснований?
2. Каким образом, пользуясь рис.3.1, можно определить pH раствора кислоты или основания при заданной концентрации?
3. Что такое сопряженная кислота или основание?
4. В каких случаях пользуются диаграммой Флада?
5. В чем преимущества логарифмических pH -диаграмм?
6. Можно ли, пользуясь логарифмической pH -диаграммой, оценить равновесные концентрации $[\text{OH}^-]$, $[\text{HAn}]$, $[\text{An}^-]$? Каким образом?
7. Опишите характерные точки на логарифмической pH -диаграмме (P_1 , P_2 , P_3 , P_4 , P_5 , P_6).
8. Каковы уравнения для расчета pH при титровании сильной кислоты сильным основанием в начале титрования, в процессе титрования (до т.э., в т.э. и после т.э.)?
9. Каковы уравнения для расчета pH при титровании слабой кислоты сильным основанием в начале титрования, до т.э., в т.э. и после т.э.?
10. Почему кривые титрования слабых кислот сильным основанием имеют $\text{pT} = \text{pH} > 7$?
11. Что такое показатель титрования?
12. Покажите "реперные" точки при конструировании кривой титрования муравьиной кислоты раствором гидроксида натрия с помощью логарифмической диаграммы.

13. Как можно представить кривую титрования смеси HCl + уксусная кислота с помощью логарифмической pH -диаграммы?

14. Что представляют собой кислотно-основные индикаторы?

15. В чем сущность ионной (теории Оствальда), хромофорной и ионно-хромофорной теорий кислотно-основных индикаторов?

16. Почему раствор индикатора изменяет свою окраску при достижении определенного значения pH раствора?

17. Что такое хромофоры? Ауксохромные группы? Какова их роль в изменении окраски?

18. Чем объяснить окраски фенолфталеина (обесцвечивание малиновой окраски раствора) при добавлении избытка щелочи?

19. Почему интервал перехода окраски метилового красного находится в более основной области ($4.4 \dots 6.2 \text{ pH}$), чем метилового оранжевого ($3.1 \dots 4.4$), хотя и в том и в другом случае хромофорные группы одинаковы?

20. Установлено, что интервал перехода окраски индикатора составляет $\text{pK}_{\text{HInd}} \pm 1$. На каком основании?

21. Что такое индикаторная ошибка? Как можно определить $F_{\text{отн}}$ по pT и pK_{HInd} ?

22. Чем отличается систематическая индикаторная ошибка от относительной индикаторной ошибки?

23. Чем можно объяснить большую индикаторную ошибку динитрофенола по сравнению с применением бромтимолового синего на соответствующей диаграмме титрования сильной кислоты сильным основанием?

24. В чем принципиальное отличие диаграмм расчета индикаторной ошибки при титровании сильной и слабой кислот?

Изучив теоретическую часть главы III,

Вы должны знать:

1. Формулы для расчетов равновесных концентраций всех частиц в кислотно-основной системе.
2. Принципы построения логарифмических pH -диаграмм для сильных и слабых кислот и оснований.
3. Что представляют собой сопряженные кислоты или основания.
4. Основные уравнения для расчета pH при титровании сильных и слабых кислот и оснований.
5. Возможность представления кривых титрования по величинам констант их диссоциации.

6. Связь логарифмических рН–диаграмм и кривых титрования индивидуальных электролитов и их смесей.
7. Сущность теорий кислотно–основных индикаторов.
8. Интервал перехода окраски индикаторов по их значениям рК.
9. Водородную, гидроксильную, кислотную и основную (щелочную) ошибки индикатора при титровании кислот и оснований.

Уметь:

1. Определять величину рН растворов сильных и слабых кислот и оснований по значениям C_0 и рК.
2. Строить логарифмическую рН–диаграмму.
3. Конструировать по величинам рН раствора кривые титрования сильных и слабых кислот и оснований, применять приемлемые индикаторы при этом.
4. Представлять совмещенные логарифмические рН–диаграммы и кривые титрования индивидуальных электролитов и их смесей.
5. Объяснять появление H^+ , OH^- , HA_n , $KtOH$ – ошибок.
6. Рассчитывать индикаторные ошибки по диаграммам и по соответствующим уравнениям.

III.5. ПРАКТИКА МЕТОДА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

(Для самоконтроля можно пользоваться Прил. VI)

III.5.1. Приготовление стандартных растворов

Основным раствором в объемном анализе является титрованный, или **стандартный**, раствор исходного реактива, при титровании которым определяют содержание вещества в анализируемом растворе.

Приготовление растворов точно известной концентрации требует соблюдения особых правил, исключительной точности и аккуратности в работе. Несоблюдение требуемых условий впоследствии неизбежно отражается на точности всех объемных определений, выполненных при помощи приготовленного стандартного раствора, и очень часто приводит не только к необходимости переделывать работу, но и устанавливать заново титр исходного раствора.

III.5.1.1. Приготовление титрованного раствора по точной навеске исходного вещества

Самым простым способом приготовления раствора точно известной концентрации, т.е. характеризующегося определенным титром, является растворение точной навески исходного химически чистого вещества в воде или в другом растворителе и разбавление полученного раствора до требуемого объема.

Зная массу (a) растворенного в воде химически чистого соединения и объем (V) полученного раствора, легко вычислить титр (T) приготовленного реактива:

$$T_A = a/V \text{ (г/см}^3\text{)}$$

Этим способом готовят титрованные растворы таких веществ, которые можно легко получить в чистом виде и состав которых отвечает точно определенной формуле и не изменяется в процессе хранения.

Взвешивание вещества проводят в пробирке с притертой пробкой, на часовом стекле или в бюксе. Ввиду того, что некоторые вещества очень трудно, а иногда практически невозможно получить в чистом виде или трудно взвешивать на аналитических весах, прямой метод приготовления титрованных растворов применяют лишь в отдельных случаях. Таким путем нельзя приготовить титрованные растворы веществ, которые отличаются большой гигроскопичностью, легко теряют кристаллизационную воду, подвергаются действию диоксида углерода воздуха и т.д.

III.5.1.2. Стандартизация раствора при помощи установочного вещества

Второй способ установки титров основан на приготовлении раствора реактива приблизительно требуемой нормальности и последующем точном определении концентрации полученного раствора.

Титр или **нормальность** приготовленного раствора определяют, титруя им растворы так называемых **установочных веществ**. Установочным веществом называют химически чистое соединение точно известного состава, применяемое для установки титра раствора другого вещества.

На основании данных титрования установочного вещества вычисляют точный титр или нормальность приготовленного раствора. Для приготовления титрованного раствора растворяют в воде взвешенную на технических весах навеску или смешивают с водой определенный объем раствора данного вещества приблизительно известной концен-

трации; разбавляют полученный раствор до требуемого объема и устанавливают его концентрацию по раствору другого (установочного) вещества, концентрация которого точно известна. Раствор химически чистого установочного вещества готовят растворением в воде вычисленного его количества (взвешенного на аналитических весах) и последующим доведением объема раствора до определенной величины в мерной колбе. Отдельные (аликвотные) части приготовленного таким образом раствора отбирают из мерной колбы пипеткой и титруют их раствором, титр которого устанавливают. Титрование проводят несколько раз и берут средний результат.

Иногда вместо отбора аликвотных частей раствора берут отдельные точные навески установочного вещества, рассчитанные на одно титрование (на 20-25 мл 0.1н раствора), растворяют их в воде и полученный раствор титруют. Титрование аликвотных частей, отбираемых с помощью пипеток, называют **методом пипетирования**; титрование точных навесок - **методом отдельных навесок**.

III.5.1.3. Требования, предъявляемые к установочным веществам

Установочное вещество должно удовлетворять следующим требованиям:

1. Иметь кристаллическую структуру и отвечать определенной химической формуле.
2. Химический состав должен соответствовать его формуле.
3. Не содержать посторонних примесей выше допустимого предела, устанавливаемого ГОСТ для данного вещества марки "х.ч."
4. Способы очистки установочного вещества от сопутствующих примесей (кристаллизация, экстракция, возгонка и др.) должны быть доступными в аналитической лаборатории.
5. Химически чистое установочное вещество не должно быть гигроскопичным, но должно сравнительно хорошо растворяться в воде.
6. Растворы установочного вещества не должны изменять своего титра при хранении и соприкосновении с воздухом.
7. Установочное вещество должно отличаться по возможности наибольшим эквивалентным весом. Чем больше эквивалентный вес вещества, тем больше точность установки титра раствора, так как при взвешивании вещества с большим молекулярным весом ошибки взвешивания оказывают незначительное влияние.

III.5.1.4. Стандартизация раствора с помощью другого титрованного раствора

Очень часто титр раствора устанавливают титрованием устанавливаемого раствора другим титрованным раствором, приготовленным одним из указанных выше способов.

Например, установить титр раствора едкого натра можно при помощи титрованного раствора хлористоводородной кислоты, титр которого установлен в свою очередь при помощи химически чистых карбоната или тетрабората натрия. Примеры стандартизации титрованных растворов рассмотрим позже.

III.5.1.5. Правила, соблюдаемые при приготовлении титрованных растворов и при определении их титров

При установлении титра стандартного раствора исходного реактива должны соблюдаться следующие правила:

1. Исходное вещество, применяемое для приготовления стандартного раствора, должно быть по возможности химически чистым.
2. Исходное вещество должно легко и быстро реагировать с титруемыми веществами.
3. Раствор исходного вещества должен сохраняться долгое время без изменения.
4. Реакции, протекающие между исходным и определяемым веществами, должны проводиться по возможности методом прямого титрования.
5. Процесс титрования должен заканчиваться быстро и четко. Конечная точка титрования должна определяться легко и точно.
6. Устанавливать титры можно либо путем рассчитанной навески исходного вещества в определенном объеме, либо при помощи установочного вещества методом отдельных навесок. При этом навеска должна быть по возможности большой (несколько сот миллиграммов).
7. Для предупреждения ошибок при титровании необходимо заботиться о том, чтобы объем стандартного раствора, расходуемого на титрование определяемого вещества, был приблизительно равен 20 мл (при пользовании бюреткой на 25 мл). При меньших объемах расходуемых реактивов относительная ошибка будет превышать допустимую погрешность.
8. Не следует ограничиваться одним или двумя параллельными определениями. Необходимо проводить титрование до тех пор, пока не будет получено по крайней мере три сходящихся результата при уста-

новке титра.

9. Приготовленные титрованные растворы должны храниться в условиях, исключающих их загрязнение и изменение концентрации вследствие поглощения влаги воздуха, а также испарения. Титры не должны изменяться с течением времени.

10. Посуда и измерительные приборы, применяемые в объемном анализе, должны быть тщательно вымыты, прокалиброваны, подготовлены к титрованию и должны храниться в чистом месте.

11. Точность, с которой выполняют титрование, измерение объемов и последующие вычисления, должны соответствовать точности взвешивания. Поэтому совершенно недопустимо взвешивать навески исходных или установочных веществ на технических весах с точностью до 0.1- 0.01г и затем измерять объемы при помощи точных измерительных приборов с точностью до сотых долей миллилитра или взвешивать навески на аналитических весах с точностью до $\pm 0.1\%$ и затем измерять объемы растворов с точностью $\pm 0.5\%$.

III.5.2. Приготовление ~0.1 н. раствора хлороводородной кислоты

Обычно титрованные растворы хлористоводородной кислоты готовят разбавлением рассчитанного количества исходной концентрированной HCl известной концентрации в дистиллированной воде. Затем устанавливают титр полученного раствора. Если нужно приготовить точно 0.1н. раствор, то его готовят несколько более концентрированным. После установки титра приблизительно 0.1н. раствора его разбавляют рассчитанным количеством воды и снова устанавливают титр. Чаще всего готовят приблизительно 0.1н. раствор HCl и ограничиваются точной установкой его нормальности.

Количество хлористоводородной кислоты, необходимое для приготовления 1л 0.1н. раствора HCl, рассчитывают следующим образом.

Предположим, что плотность исходного раствора HCl, определенная при помощи ареометра, равна 1.179 г/см^3 . По справочной таблице находим, что раствор HCl такой плотности соответствует 36 весовым процентам HCl.

Сначала определяем, сколько граммов 100%-ной HCl требуется для приготовления 1л 0.1н. раствора: $36.46 \cdot 0.1 \cdot 1 = 3.646 \text{ г HCl}$.

Затем вычисляем, сколько граммов 36%-ной соляной кислоты требуется для той же цели:

$$\begin{array}{rcl} 100 \text{ г} & - & 36 \text{ г} \\ g_{\text{HCl}} & - & 3.646 \text{ г} \end{array}$$

$$g_{\text{HCl}} = 3.646 \cdot 100 / 36$$

Так как концентрированную хлористоводородную кислоту неудобно взвешивать (это и не рекомендуется), то определяем, какой объем (V) занимают g грамм 36%-ной кислоты:

$$V = g / \rho = 3.646 \cdot 100 / 36 \cdot 1.179 = 8.53 \approx 8.6 \text{ мл.}$$

Таким образом, для приготовления 1л 0.1н. раствора HCl необходимо отмерить при помощи мерного цилиндра или бюретки 8.6 мл концентрированной ($\rho = 1.179 \text{ г/см}^3$) кислоты и разбавить ее дистиллированной водой до объема 1л. Полученный раствор тщательно перемешивают, а затем устанавливают титр кислоты.

III.5.2.1. Установка титра ~0.1 н. раствора хлористоводородной кислоты

В качестве установочных веществ, применяемых для установки титров стандартных растворов кислот, используют разнообразные химически чистые соединения точно известного состава, реагирующие с кислотами в строго определенных стехиометрических соотношениях. Чаще всего для этой цели применяют:

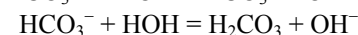
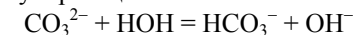
1) безводный карбонат натрия Na_2CO_3 ;

2) тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

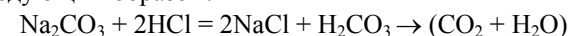
3) оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, термически разлагаемый с образованием карбоната натрия, который затем титруют кислотой и т.д.

Установка титров стандартных растворов кислот посредством перечисленных выше установочных веществ основана на следующих реакциях:

По карбонату натрия. Водный раствор карбоната натрия вследствие его гидролитического разложения под влиянием молекул воды имеет сильно щелочную реакцию:



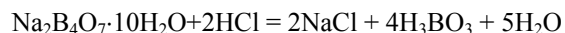
При титровании карбоната натрия кислотой гидролиз протекает полностью в сторону образования угольной кислоты, разлагающейся на воду и диоксид углерода. Поэтому суммарное уравнение реакции титрования карбоната натрия хлористоводородной кислотой можно представить следующим образом:



Эквивалентная масса карбоната натрия (молярная масса эквивалента) в этом случае равна половине его молекулярной массы:

$$Э(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 2 = 105.989 / 2 = 52.994.$$

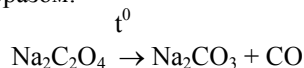
По тетраборату натрия. Водный раствор тетрабората натрия также имеет сильно щелочную реакцию. Титрование кислотой тетрабората натрия можно представить следующим суммарным уравнением реакции:



Молярная масса эквивалента тетрабората натрия в этом случае равна половине молекулярного веса:

$$\text{Э}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \text{M}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})/2 = 381.37/2 = 190.69.$$

По оксалату натрия. Оксалат натрия непосредственно не титруется кислотой, так как его водный раствор не обладает сильно щелочной реакцией подобно карбонату или тетраборату натрия. Его предварительно переводят в карбонат натрия путем нагревания в тигле. Образующийся при этом карбонат натрия термически не разлагается даже при температуре плавления и может быть использован для установки титра кислоты. Уравнения протекающих при этом реакций можно представить следующим образом:



Молярная масса эквивалента оксалата натрия в этой реакции равняется половине молекулярного веса:

$$\text{Э}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \text{M}(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134.000/2 = 67.00.$$

III.5.2.2. Стандартизация раствора хлороводородной кислоты по тетраборату натрия

В данном случае имеется ряд преимуществ по сравнению с другими способами:

1. Установка титра HCl по тетраборату натрия может быть выполнена с метиловым оранжевым или метиловым красным. Установка же титра кислоты по карбонату проводят обычно в присутствии метилового оранжевого.

2. Тетраборат натрия (х.ч.) при хранении в плотно закрытой банке в течение долгого времени не изменяет своего состава, в то время как карбонат натрия легче изменяет свой состав под влиянием CO_2 и влаги воздуха.

3. Тетраборат натрия имеет более высокую эквивалентную массу по сравнению с эквивалентной массой карбоната натрия.

Поэтому тетраборату натрия отдается предпочтение при установке титров кислот.

К существенным недостаткам тетрабората натрия относятся плохая растворимость в воде и легкость, с которой он теряет часть кристал-

лизационной воды при неправильном хранении, вследствие чего декагидрат превращается в пентагидрат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Однако этот недостаток легко устраним: если кристаллический тетраборат натрия не отвечает составу $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, то его тщательно перекристаллизуют перед употреблением.

Величина навески тетрабората натрия, рассчитанная для приготовления 250 мл 0.1н раствора, должна быть равна:

$$a_{\text{теор}} = \text{ЭNV}/1000 = 190.69 \cdot 0.1 \cdot 250/1000 = 4.767 \text{ г.}$$

Для приготовления 250 мл 0.1н. раствора тетрабората натрия необходимо взвесить бюкс с навеской около 4.767 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ на технических весах, затем бюкс переносят на аналитические весы и взвешивают до четвертого десятичного знака (a_1). Взвешенный тетраборат осторожно пересыпают через сухую воронку с широкой и короткой трубкой в мерную колбу емкостью 250 мл с сухим горлом, а пустой бюкс с пылью снова взвешивают на аналитических весах (a_2).

Кристаллы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, оставшиеся на воронке и горле мерной колбы, тщательно смывают в колбу горячей водой из промывалки. В колбу через ту же воронку добавляют около 150 мл горячей дистиллированной воды. Затем содержимое колбы осторожно перемешивают плавными вращательными движениями. После того, как весь тетраборат растворится в воде, колбу охлаждают до комнатной температуры и доводят объем полученного раствора холодной дистиллированной водой до метки. Колбу закрывают пробкой. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. После чего раствор тетрабората натрия готов для титрования.

Титрование аликвотных частей (объемов) раствора тетрабората натрия раствором HCl

Титрование тетрабората натрия как соли, образованной катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, ведут в присутствии метилового красного, интервал pH перехода которого 4.4-6.2.

Бюретку емкостью 25 мл укрепляют в штативе вертикально, во время работы с бюреткой следят за тем, чтобы ее кончик оставался заполненным раствором. Сначала 2-3 раза бюретку ополаскивают 10-15 мл приготовленного раствора HCl, который затем выливают. Затем ее наполняют раствором кислоты несколько выше нулевого деления. Лишь перед самым началом титрования устанавливают уровень кислоты на нулевое деление, осторожно сливая избыток кислоты из бюретки в подставленный стакан.

После окончания всех приготовлений приступают к титрованию.

Для этого в каждую приготовленную ранее коническую колбу, содержащую раствор тетрабората натрия (в объеме пипетки), приливают 1-2 капли индикатора метилового красного. Первую колбу подставляют под бюретку, кончик бюретки опускают в горло колбы на 1-2 см и начинают титрование, при этом кислота по каплям начинает выливаться из бюретки в колбу.

По мере вытекания раствора из бюретки содержимое колбы непрерывно перемешивают плавными круговыми движениями. Титрование прекращают в тот момент, когда прибавление очередной капли раствора кислоты вызывает появление оранжевой окраски индикатора. Отсчитывают по шкале бюретки объем титранта в точке эквивалентности.

Затем проводят второе и третье титрования. Во время титрования нужно следить за тем, чтобы не происходило разбрызгивания раствора. Необходимо также следить за тем, чтобы капли раствора не оставались на кончике бюретки, так как объем висющей капли (а это ~0.05мл) войдет при расчете в общий объем раствора, израсходованного на титрование, и это приведет к ошибочным результатам.

Если расхождения параллельных титрований составляют не более нескольких сотых долей миллилитра, титрование считают законченным, для дальнейших расчетов принимают среднеарифметический объем титранта.

Вычисления $N_{\text{НС}}$, $K_{\text{НС}}$ и $T_{\text{НС}}$

Предположим, что навеска $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, взятая для приготовления 250 мл раствора, равна ($a_1 - a_2$) = 4.8524 г. Следовательно

$$K(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = a_{\text{факт}}/a_{\text{теор}} = 4.8524/4.767 = 1.018$$

Тогда

$$N(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = K(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot N_{\text{теор}} = 1.018 \cdot 0.1 = 0.1018;$$

$$T(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = a_{\text{факт}}/250 = 4.8524/250 = 0.01941 \text{ г/см}^3$$

Допустим, что на титрование 25 мл раствора тетрабората натрия израсходовано 20.10; 20.08; 20.06 мл раствора HCl. Среднее арифметическое составляет:

$$V_{\text{ср}}(\text{HCl}) = (20.10 + 20.08 + 20.06)/3 = 20.08 \text{ мл.}$$

а) Расчет по нормальности тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Так как произведения объемов в мл реагирующих между собой растворов на их нормальности равны между собой

$$N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = N(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}),$$

$$N(\text{HCl}) = N(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})/V(\text{HCl}) = 0.1018 \cdot 25/20.08 = 0.1268;$$

$$K(\text{HCl}) = N_{\text{факт}}(\text{HCl})/N_{\text{теор}}(\text{HCl}) = 0.1268/0.1 = 1.268$$

Зная нормальность HCl, можно вычислить T(HCl)

$$T(\text{HCl}) = N(\text{HCl}) \cdot \varepsilon(\text{HCl})/1000 = 0.1268 \cdot 36.46/1000 = 0.004623 \text{ г/см}^3$$

б) Расчет по титру тетрабората натрия

$$T(\text{HCl}) = \varepsilon(\text{HCl}) \cdot T(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{тит}}/\varepsilon(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{HCl}) = 36.46 \cdot 0.01941 \cdot 25/190.69 \cdot 20.08 = 0.004623 \text{ г/см}^3$$

$$N(\text{HCl}) = 1000 \cdot T(\text{HCl})/\varepsilon(\text{HCl}) = 1000 \cdot 0.004623/36.46 = 0.1268.$$

Определение титра и нормальности HCl можно проводить по тетраборату натрия и методом отдельных навесок.

III.5.3. Приготовление ~0.1 н. раствора едкого натра (гидроксида натрия)

Гидроксид натрия NaOH представляет собой белое, непрозрачное, очень гигроскопичное кристаллическое вещество, которое расплывается на воздухе и легко реагирует с CO_2 воздуха. Поэтому состав NaOH непостоянен и это соединение не годится в качестве установочного вещества для приготовления титрованных растворов.

Обычно титрованные растворы едкого натра готовят путем разбавления дистиллированной водой рассчитанного количества концентрированного раствора NaOH известной концентрации. Сначала готовят приблизительно 0.1н раствор, затем уточняют его нормальность.

Для приготовления 1л 0.1н раствора NaOH требуется 100%-ного NaOH

$$a = \varepsilon(\text{NaOH}) \cdot 0.1 \cdot 1 = 4 \text{ г.}$$

Предположим, что плотность (ρ) исходного раствора NaOH равна 1.285 г/см^3 (26%-ный раствор).

Для приготовления 1л 0.1н раствора NaOH нужно взять 26%-ного его раствора

$$g(\text{NaOH}) = 4 \cdot 100/26 \text{ г,}$$

объем, занимаемый g г 26%-ного раствора при $\rho = 1.285$, составляет

$$V = g/\rho = 4 \cdot 100/26 \cdot 1.285 = 11.97 \approx 12 \text{ мл.}$$

Таким образом, для приготовления 1л 0.1н раствора NaOH следует отмерить 12 мл исходного концентрированного раствора NaOH и разбавить его дистиллированной водой до объема 1л. Полученный раствор тщательно перемешивают и предохраняют от поглощения CO_2 из воздуха.

В качестве установочных веществ применяются: щавелевая кислота, бензойная кислота, бифталат калия и раствор HCl, характери-

ки которого установлены по буре.

III.5.3.1. Установка титра ~0.1 н. раствора гидроксида натрия по раствору хлороводородной кислоты

Применяются индикаторы: метиловый оранжевый (интервал перехода 3.1-4.4), метиловый красный (4.4-6.2), фенолфталеин (8.0-10.1) и т.д.

Так как в растворе едкого натра присутствуют карбонаты, которые разлагаются при титровании кислотой с образованием CO_2 , влияющей на фенолфталеин, титрование в данном случае лучше проводить в присутствии метилового оранжевого или метилового красного (хотя это чревато возникновением индикаторной H^+ -ошибки).

При этом в коническую (титровальную) колбу отбирают пипеткой 25 мл раствора NaOH , приливают 1-2 капли индикатора и титруют из бюретки 0.1н. раствором HCl до появления оранжевой окраски.

При титровании “от щелочи к кислоте” в присутствии индикатора метилового оранжевого допускается некоторая ошибка (при интервале перехода окраски ниже 3-4, как у метилового оранжевого). Эта ошибка вызывается тем, что лишние 2-3 капли 0.1н. раствора кислоты HCl расходуются на подавление электролитической диссоциации индикатора, являющегося относительно слабой кислотой.

Установка титра раствора NaOH по HCl относится к наименее точным способам. Это объясняется тем, что многократное пользование различными измерительными приборами (цилиндрами, пипетками, бюретками и др.), неточности, допускаемые при установке титра HCl , неизбежное изменение условий титрования и т.п. вызывают суммирование ошибок.

Вычисление результатов титрования

1. По нормальности HCl :

$$N(\text{NaOH}) = N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) / V_{\text{титр}};$$

$$T(\text{NaOH}) = N(\text{NaOH}) \cdot \mathcal{E}(\text{NaOH}) / 1000;$$

$$K(\text{NaOH}) = N(\text{NaOH}) / 0.1 = T(\text{NaOH}) / 0.004$$

2. По титру HCl :

$$T(\text{NaOH}) = \mathcal{E}(\text{NaOH}) \cdot T(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) / \mathcal{E}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{титр}};$$

$$N(\text{NaOH}) = 1000 \cdot T(\text{NaOH}) / \mathcal{E}(\text{NaOH}).$$

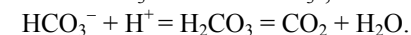
Здесь: $V_{\text{титр}}$ - объем пипетки с титруемым раствором NaOH , мл; $V(\text{HCl})$ - средний объем раствора HCl , мл; 0.1-теоретическая нормальность раствора NaOH , моль/л; 0.004 - теоретический титр раствора NaOH , г/см³.

III.5.4. Определение карбонатов

III.5.4.1. Определение содержания растворимых в воде карбонатов щелочных металлов

Принцип метода. Определение Na_2CO_3 в воде основано на прямом титровании растворов соды стандартным раствором хлористоводородной кислоты.

Если для анализа дан кристаллический продукт, то можно выполнять титрование и методом пипетирования, и методом отдельных навесок. Если для анализа дан раствор соды, то определение ведут по методу пипетирования. В качестве индикатора применяют метиловый оранжевый. Уравнения реакций:



При добавлении половины кислоты, требующейся согласно указанным уравнениям, Na_2CO_3 нейтрализуется “наполовину” и превращается в NaHCO_3 . При дальнейшем добавлении кислоты NaHCO_3 реагирует с HCl . Поэтому кривая нейтрализации Na_2CO_3 кислотой HCl характеризуется двумя скачками титрования, соответствующими двум точкам эквивалентности.

Методика определения. При работе по методу отдельных навесок рассчитанную навеску переносят в коническую колбу, добавляют 50-100 мл дистиллированной воды и титруют с соответствующим индикатором хлористоводородной кислотой. При работе по методу пипетирования рассчитанную навеску переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до метки и титруют приготовленный раствор. Если же для анализа дан уже готовый раствор соды, то его разбавляют в мерной колбе до метки и тщательно перемешивают. С помощью пипетки отбирают для титрования 20-25 мл приготовленного раствора в коническую колбу, добавляют 1-2 капли индикатора и начинают титрование. Титрование ведут до перехода окраски из желтой в красную (при пользовании метилового оранжевого), записывают объем титранта V_{HCl} .

Техника титрования Na_2CO_3 хлористоводородной кислотой такая же, как при титровании кислотой раствора тетрабората натрия (см. III.5.2.2).

Расчет результатов анализа

В зависимости от того, как проводилось титрование, для вычисления содержания определяемого вещества пользуются различными формулами.

а) метод отдельных навесок

$$p_1(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3) = [N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot \Xi(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3) / 1000] \cdot 100/a, \%$$
$$p_2(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3) = [\Xi(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3) \cdot T(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) / \Xi(\text{HCl})] \cdot 100/a, \%$$

б) метод пипетирования

$$g_1(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3) = [N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot \Xi(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 1000] \cdot V_k / V_{\text{пип}}$$
$$g_2(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3) = [\Xi(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot T(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) / \Xi(\text{HCl})] \cdot V_k / V_{\text{пип}}$$

где: $V(\text{HCl})$ - среднее арифметическое значение объема HCl в точке эквивалентности, мл ; a - навеска соды, г ; V_k - объем мерной колбы с содой, мл ; $V_{\text{пип}}$ - объем пробы с содой (равен объему пипетки), мл ; $N(\text{HCl}), T(\text{HCl})$ - нормальность и титр раствора HCl ; $\Xi(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ или $M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ и $\Xi(\text{HCl})$ или $M_3(\text{HCl})$ - масса моль эквивалентов Na_2CO_3 и HCl .

III.5.4.2. Определение нерастворимых в воде карбонатов

Принцип метода. Определение нерастворимых в воде карбонатов прямым титрованием стандартным раствором кислоты представляет определенные трудности:

- 1) вследствие нерастворимости в воде анализируемого карбоната процесс прямого титрования его навески протекает медленно;
- 2) многие нерастворимые в воде карбонаты содержат примеси, мешающие прямому титрованию;
- 3) выделяющаяся при титровании угольная кислота мешает определению в присутствии индикаторов, меняющих свою окраску в щелочной среде, например, с фенолфталеином.

В связи с вышеизложенным, для определения нерастворимых в воде карбонатов наиболее рациональным является метод обратного титрования, основанный на растворении навески анализируемого карбоната в растворе HCl и последующем титровании избытка кислоты стандартным раствором щелочи.

Методика определения. Рассчитанную и взвешенную вначале на технических, а затем на аналитических весах навеску переносят в коническую колбу, добавляют 25-30 мл дистиллированной воды и 40-50 мл

стандартного раствора хлористоводородной кислоты. Во избежание разбрызгивания смеси и потерь анализируемого раствора вследствие выделения CO_2 колбу ставят наклонно. Для окончательного растворения карбоната и удаления CO_2 содержимое колбы можно кипятить. После охлаждения избыток кислоты оттитровывают стандартным раствором едкого натра в присутствии метилового оранжевого.

Расчет результатов анализа

Для того, чтобы вычислить объем стандартного раствора NaOH (в мл), эквивалентного содержанию определяемого карбоната (V_2), прореагировавшего с $V_2 \text{ мл}$ хлористоводородной кислоты, необходимо из $V_1 \text{ мл}$ стандартного раствора NaOH , эквивалентного общему количеству добавленного к пробе раствора HCl [$V_1(\text{HCl})$], вычесть $V \text{ мл}$ раствора NaOH , расходуемого на титрование избытка раствора HCl [$V(\text{HCl})$]

$$V_2 = V_1 - V$$

Зная объем V_2 , вычисляют содержание определяемого вещества, исходя из основного правила эквивалентности.

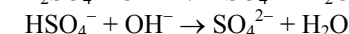
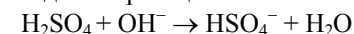
$$P(1/2 \text{ CaCO}_3) = \{[(N_{\text{HCl}} \cdot V_1(\text{HCl}) - N_{\text{NaOH}} \cdot V) \cdot \Xi(\text{CaCO}_3) / 1000] \cdot (100/a) =$$
$$= [\Xi(\text{CaCO}_3) \cdot V_2 \cdot N_{\text{NaOH}} / 1000] \cdot 100/a$$

III.5.4.3. Определение содержания H_2SO_4 в технической серной кислоте

Определение H_2SO_4 основано на титровании ее растворов стандартным раствором едкого натра, характеристики (N, T) которого установлены в п. III.5.3.1.

В качестве индикатора применяют метиловый оранжевый (интервал pH перехода окраски 3.1-4.4) или метиловый красный с интервалом pH перехода окраски 4.4-6.2. Серную кислоту, как кислоту достаточно сильную, можно титровать и в присутствии фенолфталеина.

Уравнения проводимых реакций:



Нейтрализация серной кислоты - двухстадийный процесс, но так как H_2SO_4 и HSO_4^- - сильные кислоты, мало отличающиеся друг от друга по константам диссоциации, то при титровании водного раствора серной кислоты наблюдается один скачок титрования и одна точка эквивалентности, соответствующая совместной нейтрализации обоих H^+ -ионов сильной кислоты. Только при переходе к органическим растворителям отношение констант диссоциации кислот H_2SO_4 и HSO_4^- будет

отличаться на несколько тысяч и тогда возможно получение двух отдельных скачков pH, соответствующих нейтрализации сначала H_2SO_4 (с одним индикатором), а затем и HSO_4^- (с другим индикатором). Так, например, при потенциометрическом титровании серной кислоты в среде метилизобутилкетона сильным основанием кривые титрования имеют два перегиба.

Методика определения. а) Если исходная кислота концентрированная, то навеску серной кислоты рассчитывают по измеренной плотности раствора:

$$a = \frac{\Delta N V_1}{1000} \\ V_2 = \frac{a}{\rho}$$

где Δ = молярная масса эквивалентов серной кислоты [$\Delta = M_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49$ г/моль]; N - нормальность приготовленного раствора кислоты, моль/л; V_1 - объем приготовленного раствора серной кислоты, мл; V_2 - объем концентрированного раствора технической серной кислоты, мл; ρ - плотность концентрированного раствора исходной кислоты, г/см³.

Пробу кислоты переливают с помощью воронки в мерную колбу вместимостью 250 мл, куда предварительно наливают 100-150 мл дистиллированной воды. Содержимое колбы доводят водой до метки и тщательно перемешивают. В заранее промытую дистиллированной водой, затем небольшим объемом титранта бюретку для титрования приливают стандартный раствор щелочи NaOH и титруют 25 мл приготовленного раствора серной кислоты и 1-2 каплями соответствующего индикатора в конической колбе до изменения окраски раствора, например, от оранжево-красной до желтой в случае применения индикатора метиловый оранжевый. Отмечают объем титрованного раствора щелочи в точке эквивалентности (V_3 , мл). Проведя при этих же условиях несколько параллельных титрований порций по 25 мл кислоты, при небольших расхождениях израсходованных на титрование объемов щелочи (не более 0.1 мл), находят средний объем V_3 .

б) Если для количественного определения выдан контрольный раствор с серной кислотой в мерной колбе, то содержимое доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Дальше титруют ее и получают среднее значение объема щелочи при параллельных титрованиях V_3 (мл) точно так же, как в вышеописанном п. а).

Расчет результатов определения

По значениям взятой навески или объема концентрированной серной кислоты и величинам молярных масс эквивалентов щелочи и серной кислоты, объема колбы V_k , объема серной кислоты в пипетке

$V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ и среднего объема титранта в точке эквивалентности V_3 можно рассчитать массу серной кислоты в объеме мерной колбы:

а) $g(\text{H}_2\text{SO}_4) = N(\text{NaOH}) \cdot \Delta(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_3 \cdot V_k / 1000 \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)$
или процентная концентрация (массовая доля) в технической серной кислоте

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = g(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 100\% / a \\ \text{б) } g(\text{H}_2\text{SO}_4) = N(\text{NaOH}) \cdot \Delta(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_3 \cdot V_k / 1000 \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \\ g(\text{H}_2\text{SO}_4) = T(\text{NaOH}) \cdot \Delta(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_3 \cdot V_k / 1000 \cdot \Delta(\text{NaOH}) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4), \text{ г}$$

III.5.4.4. Определение содержания Na_2CO_3 и NaOH при их совместном присутствии

Определение содержания Na_2CO_3 и NaOH в их смеси может быть выполнено двумя методами, основанных на различных принципах.

Метод 1. Сначала титруют анализируемую смесь 0.1 н. кислотой в присутствии фенолфталеина. При этом нейтрализуется весь NaOH и “наполовину” Na_2CO_3 , превращаемый в водном растворе в результате гидролиза в смесь из одинаковых количеств NaHCO_3 и NaOH. Этим путем можно установить, сколько миллилитров кислоты (V') идет на титрование NaOH (содержащегося в контрольном растворе) + 1/2 Na_2CO_3 (в виде щелочи NaOH). Затем раствор дотитровывают кислотой в присутствии метилового оранжевого. Так устанавливают, сколько миллилитров кислоты пошло на титрование NaHCO_3 , образовавшегося из Na_2CO_3 , т.е. половины Na_2CO_3 .

Таким образом, пользуясь двумя индикаторами, удастся зафиксировать две точки эквивалентности: первую – когда полностью нейтрализован NaOH и “наполовину” Na_2CO_3 , и вторую точку - когда нейтрализуется NaHCO_3 . В этот момент наступает полная нейтрализация смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$.

В первой точке эквивалентности [см. ур.(3.26)]:

$$\text{pH} = (1/2) \cdot [\text{pK}(\text{H}_2\text{CO}_3) + \text{pK}(\text{HCO}_3^-)] = (1/2)(6.4 + 10.3) = 8.35$$

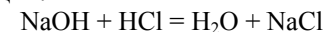
Следовательно, когда едкий натр будет полностью нейтрализован, а карбонат натрия превратится в бикарбонат, раствор станет слабощелочным. Этот момент фиксируют с помощью фенолфталеина, меняющего свой цвет в интервале pH = 8.0...10.1.

Во второй точке эквивалентности [см.табл.3.1]:

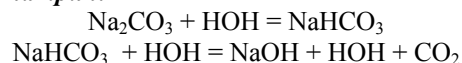
$$\text{pH} = (1/2) \cdot \text{pK}(\text{H}_2\text{CO}_3) - (1/2) \cdot \lg C(\text{H}_2\text{CO}_3) = (1/2)(6.4 - \lg 0.05) = 3.85.$$

Этот момент фиксируют с помощью метилового оранжево-го, меняющего свою окраску в интервале pH = 3.1-4.4.

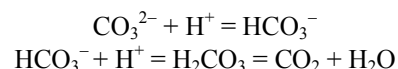
Уравнения реакций:



Кроме того, карбонат натрия образует в водном растворе щелочь и гидрокарбонат натрия:



При добавлении к водному раствору со смесью ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$) раствора сильной кислоты HCl последовательно нейтрализуются (оттитровываются) свободная щелочь NaOH в виде компонента смеси в контрольном растворе и щелочь NaOH , образованная из “половины” карбоната натрия Na_2CO_3 (обесцвечивание малиново-розовой окраски фенолфталеина), а при дальнейшем титровании раствора с индикатором метиловый оранжевый оттитровывается вторая «половина» карбоната натрия в виде гидрокарбоната. Представим эти соотношения в ионном виде:



Методика определения. Если контрольный раствор получен в мерной колбе, то приливают до метки дистиллированной воды и тщательно перемешивают. К титруемому раствору, отобранному из мерной колбы, объемом $V_{\text{ппп}}$, прибавляют 3-5 капель фенолфталеина и титруют 0.1н раствором HCl до обесцвечивания. По достижении первой точки эквивалентности отсчитывают количество 0.1н раствора кислоты, израсходованной на нейтрализацию NaOH и “половины” Na_2CO_3 ($V_{1\text{HCl}}$). Затем к титруемому раствору в той же колбе прибавляют 1-2 капли метилового оранжевого и титруют до появления оранжевой окраски. По окончании титрования, т.е. во второй точке эквивалентности, отсчитывают израсходованное количество титранта – $V_{2\text{HCl}}$.

Заметим, что щелочные растворы легко поглощают CO_2 из воздуха. Поэтому отмеренный объем анализируемого раствора титруют немедленно и быстро, избегая излишнего взбалтывания.

Расчет результатов анализа

Зная $V_{1\text{HCl}}$ (первое показание по шкале бюретки с индикатором фенолфталеин) и $V_{2\text{HCl}}$ (второе показание по шкале бюретки с индикатором метиловый оранжевый), можно рассчитать содержание в смеси Na_2CO_3 и NaOH . Если на титрование NaOH и 1/2 Na_2CO_3 пошло $V_{1\text{HCl}}$, а на титрование смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ израсходовано $V_{2\text{HCl}}$ мл, то на титрование 1/2 количества Na_2CO_3 израсходовалось $\Delta V_{\text{HCl}} = (V_{2\text{HCl}} - V_{1\text{HCl}})$. На титрование всего Na_2CO_3 израсходовано

$$2\Delta V_{\text{HCl}} = 2(V_{2\text{HCl}} - V_{1\text{HCl}}),$$

на титрование NaOH израсходовано:

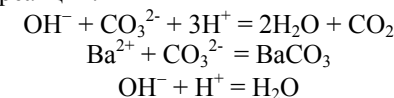
$$\begin{aligned}(V_{2\text{HCl}} - 2\Delta V_{\text{HCl}}) &= 2 V_{1\text{HCl}} - V_{2\text{HCl}} \\ g(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= [N_{\text{HCl}} \cdot 2(V_{2\text{HCl}} - V_{1\text{HCl}}) \cdot \Xi(\text{Na}_2\text{CO}_3)/1000] \cdot V_k/V_{\text{ппп}}, \text{ г} \\ g(\text{NaOH}) &= [N_{\text{HCl}} \cdot (2V_{1\text{HCl}} - V_{2\text{HCl}}) \cdot \Xi(\text{NaOH})/1000] \cdot V_k/V_{\text{ппп}}, \text{ г}\end{aligned}$$

Метод 2. К полученному в мерной колбе объемом V_k контрольному раствору, содержащему смесь компонентов ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$), приливают дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Из мерной колбы отбирают в коническую титровальную колбу $V_{\text{ппп}}$ (мл) полученного раствора и титруют эту порцию в присутствии метилового оранжевого. Этим самым устанавливают объем кислоты $V''(\text{HCl})$, который идет на полное титрование этой смеси ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$).

Затем во вторую коническую колбу из той же мерной колбы отбирают анализируемый раствор ($V_{\text{ппп}}$) и приливают раствор BaCl_2 . При этом выпадает осадок BaCO_3 , а NaOH остается в растворе. Если, не отфильтровывая осадка, оттитровать кислотой NaOH в присутствии фенолфталеина, то можно определить, сколько миллилитров кислоты $V'(\text{HCl})$ потребуется для титрования только NaOH .

Разность между объемами $V''(\text{HCl})$ и $V'(\text{HCl})$ выражает объем 0.1н. раствора HCl , требующегося для нейтрализации только Na_2CO_3 .

Уравнения реакций:



При работе по этому методу получают хорошие результаты, если анализируемая смесь содержит малые количества NaOH .

Методика определения. Для титрования берут 25 мл ($V_{\text{ппп}}$) раствора смеси и титруют все количество карбоната и щелочи в присутствии **метилового оранжевого**.

Для определения содержания NaOH к 25 мл ($V_{\text{ппп}}$) новой пробы добавляют 20 мл 1.0 н. раствора BaCl_2 и 2-3 капли фенолфталеина. Титруют раствором HCl **до обесцвечивания фенолфталеина**.

Необходимо помнить, что при поглощении титруемой смесью CO_2 из воздуха количество NaOH уменьшается (вследствие взаимодействия NaOH с CO_2 и образования Na_2CO_3), а количество Na_2CO_3 в связи с этим увеличивается. Для предупреждения поглощения CO_2 из воздуха анализируемый раствор титруют немедленно и быстро, избегая излишнего взбалтывания.

Расчет результатов анализа

Зная $V''(\text{HCl})$ (первое показание по шкале бюретки - с индикатором **метиловый оранжевый**) и $V'(\text{HCl})$ (второе показание по шкале бюретки при титровании с индикатором **фенолфталеин**), можно легко рассчитать содержание в смеси NaOH и Na_2CO_3 . Если на титрование смеси ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$) израсходовано $V''(\text{HCl})$ мл, а на титрование NaOH израсходовано $V'(\text{HCl})$ мл, то на титрование Na_2CO_3 будет израсходовано $(V'' - V')$ мл.

$$g(\text{NaOH}) = (N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}' \cdot \Xi_{\text{NaOH}} / 1000) \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{ппп}}, \text{ г};$$

$$g(\text{Na}_2\text{CO}_3) = [N_{\text{HCl}} \cdot (V'' - V') \cdot \Xi(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 1000] \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{ппп}}, \text{ г};$$

5.4.5. Определение содержания Na_2CO_3 и NaHCO_3 при их совместном присутствии

Определение карбоната и бикарбоната натрия в их смеси может быть выполнено также двумя методами.

Метод 1. Полученный в мерной колбе анализируемый раствор доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Сначала титруют анализируемую смесь объемом ($V_{\text{ппп}}$) раствором кислоты HCl в присутствии **фенолфталеина** (V'_{HCl}). Как отмечалось в предыдущей работе, карбонат натрия в водном растворе образует по-ровну щелочь NaOH и гидрокарбонат натрия NaHCO_3 . При титровании с фенолфталеином нейтрализуется щелочь NaOH - “половина” Na_2CO_3 .

Затем раствор дотитровывают кислотой в присутствии **метилового оранжевого** (V''_{HCl}). При этом нейтрализуется NaHCO_3 , находившийся в начальной смеси в виде анализируемого компонента и NaHCO_3 , образовавшийся из Na_2CO_3 (т.е. $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$). Тогда объем титранта на титрование NaHCO_3 (компонента в анализируемой смеси) равен $(V''_{\text{HCl}} - 2V'_{\text{HCl}})$.

Используя два индикатора, удастся, как и в случае определения смеси ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$) (см. I.4.4), наблюдать две точки эквивалентности: первую, когда “наполовину” нейтрализован Na_2CO_3 , вторую, когда нейтрализован весь NaHCO_3 , содержащийся в исходной смеси, а также NaHCO_3 , полученный в результате нейтрализации Na_2CO_3 с первым индикатором. В этот момент наступает полная нейтрализация смеси ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$).

Зная, сколько миллилитров хлороводородной кислоты израсходовано на нейтрализацию Na_2CO_3 “наполовину” в виде щелочи, можно вычислить содержание Na_2CO_3 . При известном значении общей щелочности легко вычислить содержание NaHCO_3 .

Обычно объем 0.1н. раствора кислоты, израсходованной на титро-

вание с метиловым оранжевым, больше объема кислоты, расходуемой при титровании с фенолфталеином. Это объясняется тем, что в присутствии метилового оранжевого оттитровывается не только вторая половина Na_2CO_3 , но и NaHCO_3 , присутствующий в исходном растворе.

1. В случае, когда объемы 0.1н. раствора HCl , израсходованные на титрование с фенолфталеином и метилоранжевым равны, то в анализируемом растворе имеется только Na_2CO_3 , с индикатором фенолфталеин оттитровывается половина Na_2CO_3 , с метилоранжевым - вторая половина на Na_2CO_3 в виде NaHCO_3 .

2. Если объем HCl , пошедший на титрование с фенолфталеином, больше объема кислоты, израсходованной на титрование с метилоранжевым, в анализируемом растворе содержится наряду с Na_2CO_3 и NaOH . Это объясняется тем, что в присутствии фенолфталеина оттитровывается не только половина Na_2CO_3 , но и NaOH (как в случае со смесью щелочи и карбоната натрия – в предыдущей работе).

3. Когда объем кислоты, израсходованной на титрование с фенолфталеином, равен нулю, а с метиловым оранжевым он больше нуля, то в анализируемом растворе имеется только NaHCO_3 , не фиксируемый при титровании в присутствии фенолфталеина.

4. Объем кислоты, израсходованной на титрование с фенолфталеином, больше нуля, а с метиловым оранжевым равен нулю. В этом случае анализируемый раствор содержит только NaOH , который полностью оттитровывается в присутствии фенолфталеина.

Таким образом, при титровании щелочных растворов, содержащих гидроксид, карбонат и гидрокарбонат натрия, в исследуемом растворе могут быть: Na_2CO_3 , $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$, NaHCO_3 , либо даже NaOH .

Расчет результатов анализа

$$g(\text{Na}_2\text{CO}_3) = [N_{\text{HCl}} \cdot V'_{\text{HCl}} \cdot \Xi(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 2 / 1000] \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{ппп}}, \text{ г}$$
$$g(\text{NaHCO}_3) = [N_{\text{HCl}} \cdot (V''_{\text{HCl}} - 2V'_{\text{HCl}}) \cdot \Xi(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 1000] \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{ппп}},$$

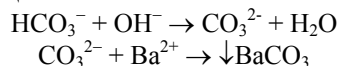
Метод 2. Смесь ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) объемом $V_{\text{ппп}}$ титруют 0.1 н. раствором HCl в присутствии **метилового оранжевого**. Затем к другой пробе раствора ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) прибавляют титрованный раствор щелочи с таким расчетом, чтобы весь бикарбонат превратился в карбонат и, кроме того, чтобы в растворе остался избыток NaOH . К полученной смеси приливают избыток раствора BaCl_2 . При этом выпадает осадок BaCO_3 .

Не отфильтровывая осадка, оттитровывают избыток щелочи в

присутствии *фенолфталеина*.

Зная количество кислоты, пошедшей на титрование смеси ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$), и количество едкого натра, потребовавшегося на превращение бикарбоната в карбонат, можно рассчитать содержание каждого компонента смеси.

Уравнения реакций:



Этот метод дает хорошие результаты, когда анализируемая смесь содержит малые количества NaHCO_3 по сравнению с Na_2CO_3 .

Методика определения. Определение компонентов смеси ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) проводят обычно по методу пипетирования. Для титрования берут 25 мл ($V_{\text{пип}}$) раствора титруемой смеси. Определение общей щелочности ведут в присутствии *метилового оранжевого*.

Для определения содержания гидрокарбоната берут также 25 мл ($V_{\text{пип}}$) новой пробы смеси, добавляют 50 мл 0.1н. раствора NaOH, 20 мл 1.0 н. раствора BaCl_2 и 2-3 капли фенолфталеина. Избыток NaOH оттитровывают до обесцвечивания *фенолфталеина*.

Расчет результатов анализа

Если на титрование смеси ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) с метиловым оранжевым израсходовано V_{HCl}' мл, а на титрование избытка 0.1 н. раствора NaOH с фенолфталеином - V_{HCl}'' мл 0.1 н. HCl, то объем 0.1н. раствора HCl, эквивалентный содержанию NaHCO_3 , равен $(50 - V_{\text{HCl}}'')$ и по этим объемам можно рассчитать содержание (в г) в смеси ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$):

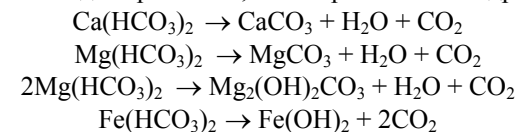
$$(\text{NaHCO}_3) = [N_{\text{HCl}} \cdot (50 - V_{\text{HCl}}'') \cdot \text{Э}(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 1000] \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{пип}}$$

III.5.4.6. Определение жесткости воды

Считается, что жесткость воды зависит от наличия в ней солей двухвалентных металлов, преимущественно кальция и магния. Жесткая вода при кипячении образует накипь вследствие оседания некоторых солей кальция, магния и железа (II), что приводит не только к перерасходу электрической энергии в быту и технике, но и к преждевременным потерям материалов.

Различают жесткость *временную (устраанимую)* и *постоянную*. Временная жесткость воды обусловлена присутствием в воде бикарбонатов: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Ее можно устранить кипячением воды.

При кипячении воды бикарбонаты разлагаются с образованием нерастворимых в воде карбонатов, оксикарбонатов и гидроксидов:



Постоянная жесткость воды обусловлена присутствием в ней преимущественно сульфатов и хлоридов кальция и магния и не устраняется кипячением. Сумма временной (устраанимой) и постоянной жесткости составляет *общую жесткость воды*.

Единица жесткости воды	Французская	Английская	Немецкая	Американская	Миллимоль	Градус жесткости
Французская	1.00	0.70	0.56	0.58	0.200	0.0714
Английск.	1.43	1.00	0.80	0.83	0.286	0.1020
Немецкая	1.79	1.25	1.00	1.04	0.358	0.1275
Американ.	1.72	1.20	0.96	1.00	0.340	0.1232
Миллимоль	5.00	3.50	2.80	2.90	1.000	0.3571
Градус жесткости	14.00	9.80	7.84	8.12	2.800	1.0000

Жесткость воды выражают молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния ($f_{\text{эkv}} = 1/2$), выражают в *миллимоль/л* или по-старому в *миллиграмм-эквивалентах* Ca^{2+} -ионов на 1л воды. 1 *миллимоль* или 1 *мг-эkv* жесткости соответствует содержанию $40.08/2 = 20.04$ мг Ca^{2+} или $24.31/2 = 12.16$ мг Mg^{2+} в 1л воды, где 40.08 и 24.31 - соответственно атомные массы кальция и магния; 20.04 и 12.16 – молярные массы эквивалентов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

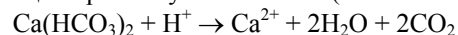
Известны различные единицы жесткости воды, выше приведена таблица соотношения единиц жесткости различных стран.

Существуют различные способы определения жесткости. Рассмотрим два из них:

- 1) определение временной жесткости титрованием стандартным раствором хлороводородной кислоты;
- 2) комплексонометрический метод определения общей жесткости.

I. Определение временной жесткости методом нейтрализации

При титровании образца воды хлористоводородной кислотой в присутствии метилового оранжевого происходит разложение бикарбонатов, определяющих временную жесткость (см. таблицу жесткостей).



Методика определения. В коническую титровальную колбу отбирают пипеткой 100 мл исследуемой воды, добавляют 2-3 капли метилового оранжевого и титруют 0.1н. раствором HCl до появления оранжевой окраски, отмечают объем израсходованного титранта по бюретке в момент эквивалентности (V_{HCl}).

Расчет результатов анализа

1 мл 0.1 н. стандартного раствора HCl соответствует 0.1/1000 миллимоль или 0.1 миллимоль Ca^{2+} , а V_{HCl} мл HCl соответствует $0.1 \cdot V_{\text{HCl}}/1000$ или 0.1 мг-экв или 0.1 $\cdot V_{\text{HCl}}$ миллимоль Ca^{2+} ; 0.1 $\cdot V_{\text{HCl}}$ миллимоль находится в объеме $V(\text{H}_2\text{O})$. Чтобы выразить жесткость в миллимоль на 1л воды, нужно найденную величину разделить на $V(\text{H}_2\text{O})$ и умножить на 1000, т.е. жесткость исследуемой воды (Ж) равна:

$$\text{Ж} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000 / V(\text{H}_2\text{O}) \text{ миллимоль/л.}$$

II. Определение жесткости воды комплексонометрическим методом

Определение проводят путем титрования раствором комплексона III в присутствии индикатора эриохром черного или хром темно-синего. Обычно определяют суммарное количество кальция и магния. При необходимости раздельного определения кальция и магния сначала определяют суммарное их количество. Затем в отдельной пробе осаждают кальций в виде оксалата кальция и оттитровывают ионы магния. Кальциевую жесткость определяют по разности. В присутствии некоторых примесей ход анализа изменяется. Ионы меди и цинка переводят в сульфиды, чтобы марганец не окислялся, прибавляют гидроксидамин.

Присутствие в воде Cl^- , SO_4^{2-} и HCO_3^- не мешает определению общей жесткости. Так как $p\text{IP}(\text{CaCO}_3) < pK$ (комплекса Ca^{2+}), то осадок карбоната кальция раст-воряется и кальций количественно оттитровывают 0.05н. раствором комплексона III в присутствии аммиачно-буферного раствора и соответствующего индикатора (например, эриохром черный Т).

Для перевода миллимоль/л в градусы жесткости полученную величину жесткости в миллимоль/л умножают на коэффициент 2.8.

Объем отбираемой пробы воды зависит от содержания солей кальция и магния, т.е. жесткости воды, и колеблется от 10 до 100 мл.

Жесткость воды, градусы	1-15	15-30	30-60	> 60
Объем пробы, мл	100	50	25	10

Для определения жесткости отмеряют требуемый объем анализируемой воды, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора ($\text{pH} \approx 9$), 3-5 капель раствора эриохрома черного Т или другого подходящего комплексонометрического индикатора (например, мурексида), доводят объем смеси до 100 мл и титруют стандартным 0.05н. раствором комплексона III до изменения красной окраски раствора в синюю.

$$\text{Ж} = 0.05 \cdot V \cdot K \cdot 1000 / V(\text{H}_2\text{O}) = 50 \cdot V \cdot K / V(\text{H}_2\text{O}),$$

где: Ж - жесткость воды, миллимоль/л; V - объем израсходованного раствора комплексона III, в мл; K - поправочный коэффициент 0.05 н. раствора комплексона III; V - объем взятой для исследования воды, мл.

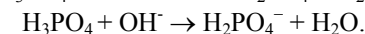
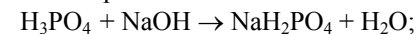
Например, для титрования взято 25 мл воды, израсходовано 2.20 мл 0.05 н. раствора комплексона III. Поправочный коэффициент (K) этого раствора равен 0.9600. Тогда

$$\text{Ж} = 0.05 \cdot 2.20 \cdot 0.9600 \cdot 1000 / 25 = 4.22 \text{ миллимоль/л.}$$

III.5.4.7. Определение содержания фосфорной кислоты

Титрование многоосновных кислот, например ортофосфорной, H_3PO_4 , как было показано ранее (рис. 3.12), отличается некоторыми особенностями.

Определение основано на титровании стандартным раствором гидроксида натрия. Первая константа диссоциации H_3PO_4 достаточно большая ($\text{p}K_1 = 2.2$), поэтому фосфорную кислоту можно титровать в присутствии метилового оранжевого:

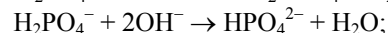
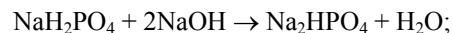


Молярная масса эквивалента фосфорной кислоты в этом случае равна ее молекулярной массе

$$\text{Э}(\text{H}_3\text{PO}_4) = M[(1/1)\text{H}_3\text{PO}_4] = 97.9953.$$

Вторая константа диссоциации H_3PO_4 мала, она в 280 раз меньше константы диссоциации уксусной кислоты ($\text{p}K_2 = 7.2$). Поэтому фосфорную кислоту как двухосновную кислоту можно титровать в присутствии фе-

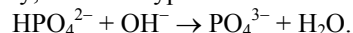
нолфталейна:



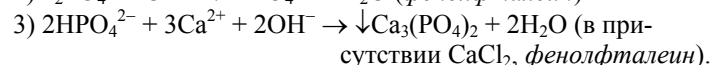
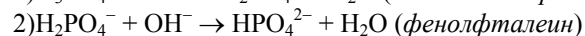
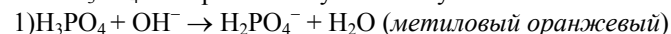
В этом случае молярная масса эквивалента фосфорной кислоты равна половине ее молекулярного веса

$$\mathcal{E}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = M[(1/2)\text{H}_3\text{PO}_4] = 97.9953/2 = 48.99.$$

Третья константа диссоциации H_3PO_4 очень мала ($\text{pK}_3 = 12.66$). Поэтому оказывается невозможным оттитровать в водном растворе H_3PO_4 как трехосновную кислоту, согласно уравнению



Течению этой реакции слева направо мешает гидролиз Na_3PO_4 - соли, образованной катионом сильного основания и анионом очень слабой кислоты. Гидролиз обуславливается взаимодействием PO_4^{3-} с ионами водорода. Если ионы PO_4^{3-} осадить в виде какой-либо малорастворимой соли [например, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], то тогда оказывается возможным оттитровать H_3PO_4 как трехосновную кислоту:



В этом случае моль-эквивалент (масса моль эквивалентов) H_3PO_4 равен ее молекулярному весу, деленному на 3:

$$\mathcal{E}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3 M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 97.9953/3 = 32.66.$$

Методика определения. Полученный для анализа в мерной колбе контрольный раствор фосфорной кислоты доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают, отбирают аликвотную часть ($V_{\text{пип}}$), приливают 1-2 капли индикатора метилового оранжевого и титруют стандартным раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора от оранжевого до желтого цвета (при этом вблизи точки эквивалентности титрант приливают медленно по каплям, с тем, чтобы изменение окраски произошло при добавлении одной капли титранта). Отметив объем титранта V'_{NaOH} в первой точке эквивалентности, к содержимому колбы для титрования, имеющему желтую окраску, приливают 2-3 капли второго индикатора фенолфталеин и не заполняя снова бюретку титрантом, продолжают титровать раствором NaOH до появления слабо-розовой окраски титруемого раствора. При этом объем титранта во второй точке эквивалентности соответствует V''_{NaOH} .

$$g'(\text{H}_3\text{PO}_4) = [\text{N}_{\text{NaOH}} \cdot \mathcal{E}'(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V'_{\text{NaOH}} / 1000] \cdot V_k / V_{\text{пип}}, \text{ г}$$

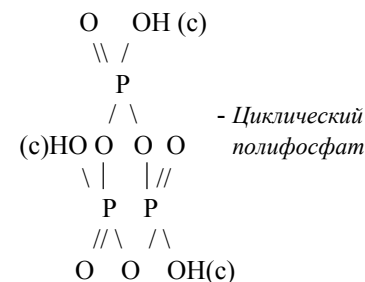
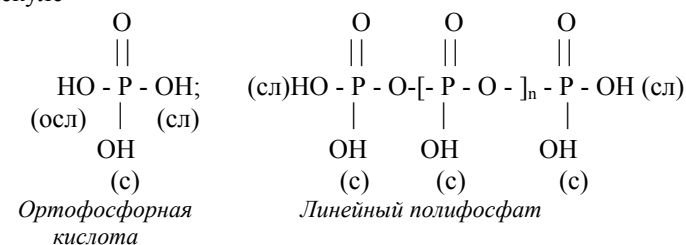
$$g''(\text{H}_3\text{PO}_4) = [\text{N}_{\text{NaOH}} \cdot \mathcal{E}''(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V''_{\text{NaOH}} / 1000] \cdot V_k / V_{\text{пип}}, \text{ г}$$

Здесь: $\mathcal{E}'(\text{H}_3\text{PO}_4)$ - молярная масса эквивалента фосфорной кислоты при титровании в присутствии метилового оранжевого $\{\mathcal{E}' = M[(1/1)\text{H}_3\text{PO}_4]$

$= 98.0\}$; $\mathcal{E}''(\text{H}_3\text{PO}_4)$ - молярная масса эквивалента фосфорной кислоты при титровании с фенолфталеином $\{\mathcal{E}'' = M[(1/2)\text{H}_3\text{PO}_4] = 49.0\}$; V'_{NaOH} - объем титранта NaOH в 1-ой точке эквивалентности при титровании с метиловым оранжевым, мл ; V''_{NaOH} - объем титранта NaOH во второй точке эквивалентности (при титровании с фенолфталеином), мл ; $V_{\text{пип}}$ - объем пробы для титрования $[V(\text{H}_3\text{PO}_4)]$, мл ; V_k - объем колбы, мл .

III.5.4.8. Анализ полифосфатов

Этот метод основан на различии констант диссоциации моно- и полифосфорных кислот, обусловленных положением иона водорода в молекуле



Примечания:

с - сильная кислота;
сл- слабая кислота;
осл - очень слабая кислота

На концевых группах линейных полифосфатов находятся два слабодиссоциирующих иона водорода. Для ортофосфорной кислоты $\text{pK}_1 = 2.20$; $\text{pK}_2 = 7.20$; $\text{pK}_3 = 12.66$.

При титровании гидроксидом натрия при $\text{pH} = 4,5$ оттитровывается (с индикатором метиловый красный) первый ион водорода, а при $\text{pH} = 9$ (с индикатором фенолфталеин) - второй.

В результате полного гидролиза полифосфатов (как линейных, так и циклических) образуется только ортофосфат. Третий ион водорода в ортофосфате обычно не титруется [см. работу III.5.4.7], но при добав-

лении нитрата серебра осаждается ортофосфат, в этом случае после осаждения можно оттитровать и третий ион водорода.

Рассмотрим более подробно приведенные выше формулы

1. Метод титрования полифосфатов состоит из следующих этапов.

В мерную колбу помещают анализируемую смесь полифосфатов, приливают дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают.

1) В титровальную колбу переносят смесь полифосфатов в объеме пипетки, добавляют разбавленную хлороводородную кислоту, чтобы перевести их в соответствующие кислоты. Затем раствор титруют стандартным раствором NaOH, сначала с *метиловым красным до желтой окраски* (V_1) - до pH = 6.2.

2) Затем к тому же анализируемому раствору приливают несколько капель *фенолфталеина* и продолжают при перемешивании титровать до *слаборозовой окраски* (V_2) - до pH = 8.0.

3) К слаборозовому раствору добавляют избыток HCl для переведения нейтрализованных фосфатов в соответствующие кислоты и несколько капель метилового красного. Избыток HCl и сильнокислотные группы фосфатов опять оттитровывают стандартным раствором NaOH до появления желтой окраски (pH = 6.2), записывают объем титранта (V_3) и добавляют избыток нитрата серебра, снова приливают 1-2 капли метилового красного и продолжают титровать до появления желтой окраски (до pH = 6.2). Объем титранта в этот момент равен V_4 .

Объем титранта ($V_2 - V_1$) соответствует оттитровыванию слабокислотных групп в ортофосфате и линейных фосфатах, а объем титранта ($V_4 - V_3$) соответствует содержанию оттитрованных слабокислотных групп и косвенно оттитрованным слабокислотным группам ортофосфата, которые нельзя оттитровать при прямом кислотно-основном титровании.

4) Во второй аликвотной части анализируемого раствора ($V_{\text{нал}}$) проводят полный гидролиз, обрабатывая раствором HCl в течение 1 часа. Вновь проводят титрование образующегося ортофосфата стандартным раствором NaOH с индикатором метиловый красный до pH = 6.2 (V_5) и фенолфталеином до pH = 8.0 (V_6). Объем титранта ($V_6 - V_5$) соответствует общему содержанию фосфора.

Присутствие метафосфатов, содержащих одну сильнокислотную группу на один атом фосфора, существенно усложнит количественный анализ.

Поэтому метафосфаты должны отсутствовать.

1) $n_1 = (V_6 - V_5)/V_1$ - число сильнокислотных OH-групп полифосфата;

2) $n_2 = (V_6 - V_5)/(V_2 - V_1)$ - число слабокислотных OH-групп полифосфата;

3) $n_3 = (V_6 - V_5)/[(V_4 - V_3) \cdot (V_2 - V_1)]$ - число очень слабых кислотных OH-групп полифосфата.

II. Примерно 200 г тонкоизмельченного в порошок полифосфата растворяют в 100 см³ воды и раствор кипятят в течение 6-8 часов. При этом происходит гидролитическое расщепление всех связей Р-О-Р. После охлаждения раствор титруют 0,1н. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Расход титранта V_7 . Затем проводят обратное титрование 0,1н. раствором HCl в присутствии смешанного индикатора (метиловый красный + бромкрезоловый зеленый), при этом расход титранта V_8 . По объему V_7 определяют количество в молях сильно- и слабокислотных OH-групп, а по V_8 - только слабокислотных.

Число оттитрованных слабокислотных OH-групп:

$$n_{\text{сл}} = (MB \cdot T_{\text{NaOH}} \cdot V_8) / a \cdot \mathcal{E}_{\text{NaOH}}$$

Число оттитрованных сильнокислотных OH-групп:

$$n_{\text{с}} = MB \cdot T_{\text{NaOH}} \cdot (V_7 - V_8) / a \cdot \mathcal{E}_{\text{NaOH}}$$

где: MB - молекулярная масса полифосфата, г; T_{NaOH} - титр стандартного раствора NaOH, г/мл; а - навеска полифосфата, г; $\mathcal{E} = M(1/1 \text{ NaOH})$ - эквивалентная масса (масса моль эквивалентов) NaOH, г/моль.

IV. РЕАКЦИИ С ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА (РЕДОКСИМЕТРИЯ)

IV.1. Равновесия в окислительно-восстановительных системах

Редоксиметрия как метод количественного анализа является одним из важных в практике аналитической химии.

Окислительно-восстановительные (ред-окс) процессы включают перенос электронов от одного реагирующего вещества к другому. Титриметрические методы, основанные на реакциях переноса электронов, наиболее многочисленны и разнообразны по сравнению с методами, основанными на реакциях любого другого типа.

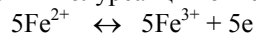
В процессе окисления происходит отдача, а в процессе восстановления - присоединение электронов. В любой окислительно-восстановительной реакции молярное отношение между окисляющимся и восстанавливающимся веществом таково, что число электронов, отданных одним веществом, равно числу электронов, принятых другим веществом (электронный баланс).

Окисляющие реагенты (окислители) обладают сильным сродством к электронам (см. табл.4.1) и окисляют другие вещества, отнимая у них электроны. В результате окислитель принимает электроны и сам при этом восстанавливается. Восстанавливающие реагенты (восстановители) имеют слабое сродство к электронам и легко отдают электроны, восстанавливая другие вещества. В результате переноса электронов происходит окисление восстановителя.

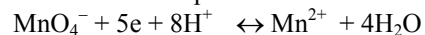
Для того, чтобы указать, какое из веществ присоединяет электроны, а какое из них отдает, удобно разделить окислительно-восстановительную реакцию на две части (т.е. на *полуреакции*). Так, суммарная реакция



получается при объединении полуреакции окисления железа (II)



с полуреакцией восстановления перманганата



Заметим, что для сокращения электронов в суммарной реакции первую полуреакцию необходимо было умножить на 5.

Правила составления полуреакций те же, что для обычных реакций: число атомов каждого элемента, а также их суммарный заряд в обеих частях уравнения должны быть одинаковы.

Окислительно-восстановительные реакции могут происходить вследствие прямого переноса электронов от донора к акцептору.

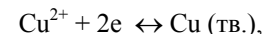
Таблица 4.1

Относительные электроотрицательности элементов

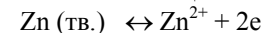
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H 2.1							
2	Li 0.97	Be 0.47	B 2.01	C 2.50	N 3.07	O 4.10	F 4.10	
3	Na 1.01	Mg 1.23	Al 1.47	Si 1.74	P 2.10	S 2.60	Cl 2.83	
4	K 0.91	Ca 1.04	Sc 1.20	Ti 1.32	V 1.45	Cr 1.56	Mn 1.60	Fe Co Ni 1.64 1.70 1.75
	Cu 1.75	Zn 1.66	Ga 1.82	Ge 2.02	As 2.20	Se 2.48	Br 2.74	
5	Rb 0.89	Sr 0.99	Y 1.11	Zr 1.22	Nb 1.23	Mo 1.30	Tc 1.36	Ru Rh Pd 1.42 1.45 1.35
	Ag 1.42	Cd 1.46	In 1.49	Sn 1.72	Sb 1.82	Te 2.01	I 2.21	
6	Cs 0.86	Ba 0.97	La* 1.08	Hf 1.23	Ta 1.33	W 1.40	Re 1.46	Os Ir Pt 1.52 1.55 1.44
	Au 1.42	Hg 1.44	Tl 1.44	Pb 1.55	Bi 1.67	Po 1.76	At 1.90	
7	Fr 0.86	Ra 0.97	Ac* 1.00					

*) Лантаноиды 1.08-1.14; Actиноиды 1.11-1.20

Так, при погружении цинковой пластинки в раствор сульфата меди (II) ионы меди (II) мигрируют к поверхности цинковой пластинки и восстанавливаются на ней:

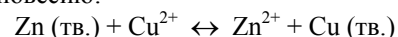


а химически эквивалентное количество цинка окисляется:



общий процесс описывается суммой этих полуреакций. Отличительная особенность окислительно-восстановительных полуреакций состоит в том, что перенос электронов, а следовательно, и общая реакция могут идти даже в тех случаях, если донор и акцептор отделены друг от друга (т.е. не имеют непосредственного контакта). В установке, изображенной на рис.4.1, цинковую пластинку отделяют от ионов меди (II) *солевым мостиком*, представляющим U-образную трубку, заполнен-

ную насыщенным раствором хлорида калия. Несмотря на то, что реагирующие вещества разделены, электроны переносятся от металлического цинка к ионам меди (II). Этот перенос осуществляется с помощью внешнего металлического проводника. Можно ожидать, что окислительно-восстановительная реакция будет продолжаться до тех пор, пока концентрация ионов меди (II) и цинка не достигнут уровня, соответствующего равновесию:



При достижении этого условия поток электронов прекращается.

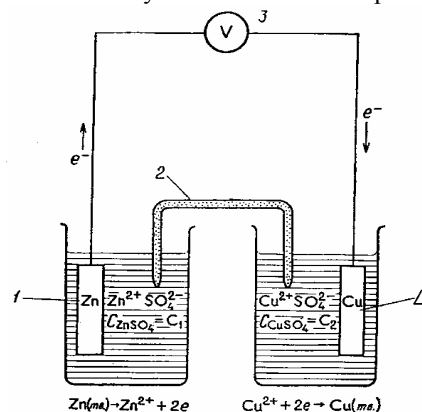


Рис.4.1. Схематическое изображение гальванического элемента.
1 - цинковый анод; 2 - солевой мостик с насыщенным KCl; 3 - устройство для измерения напряжения; 4 - медный катод.

IV.2.Основные понятия электрохимии

На рис.4.1 изображена **электрохимическая ячейка**. Она представляет собой источник электрической энергии, возникающей вследствие того, что реагирующие вещества участвуют в переносе электронов и тем самым способствуют достижению состояния равновесия. Потенциал, устанавливающийся между цинковым и медным электродами, служит мерой движущей силы реакции и его легко измерить подходящим измерительным прибором V (обычно милливольтметром), включенным в цепь, как это показано на рисунке.

Потенциал электрохимической ячейки непосредственно определяется константой равновесия данного окислительно-восстановительного процесса, а также степенью отличия концентраций реагирующих частиц от равновесных величин. Измерение потенциалов - важный источник получения данных для расчета констант равновесия окисли-

тельно-восстановительных реакций. Поэтому важно изучить более подробно устройство и поведение электрохимических ячеек, а также способы измерения возникающих в них потенциалов.

IV.2.1. Ячейки

Ячейка состоит из пары проводников, или электродов, обычно металлических, каждый из которых погружен в раствор электролита.

Если электроды расположены так, как показано на рис.4.1, и по проводнику течет ток, то на поверхности одного электрода происходит окисление, а на поверхности другого - восстановление.

Гальваническим (вольтовым) элементом называется ячейка, являющаяся источником электрической энергии. Для работы **электролитической ячейки**, напротив, требуется внешний источник энергии. Ячейка, изображенная на рис.4.1, обеспечивает самопроизвольный перенос электронов от цинкового электрода к медному при помощи внешнего проводника, следовательно, это гальванический элемент.

Этот же элемент может действовать и как электролитическая ячейка, если во внешнюю цепь подключить сухой элемент или другой источник тока, чтобы электроны двигались через ячейку в противоположном направлении. В этих условиях возможно растворение меди и выделение цинка. На протекание этих процессов расходовалась бы энергия сухого элемента.

Обратимые и необратимые ячейки

Часто (как показано на рис.4.1), изменение направления тока приводит просто к изменению направления химических реакций, протекающих на электродах. Такую ячейку называют электрохимически **обратимой**. Для других ячеек реверсирование тока вызывает протекание совершенно иных реакций на одном или на обоих электродах. Такие ячейки называют **необратимыми**.

Прохождение тока через ячейку

В различных частях ячейки, изображенной на рис. 4.1, электрический ток переносится тремя совершенно различными способами. В электродах и внешнем проводнике переносчиками тока служат электроны, движущиеся от цинка к меди. В растворах ток переносится за счет миграции и положительно, и отрицательно заряженных ионов (проводников второго рода). Таким образом, ионы цинка, водорода и другие

положительно заряженные частицы мигрируют от цинкового электрода по мере того, как он окисляется; аналогично отрицательно заряженные ионы притягиваются к этому электроду избытком положительно заряженных ионов, образующихся в результате электрохимического процесса. В солевом мостике ток переносится главным образом ионами калия, движущимися в направлении медного электрода, и хлорид-ионами, движущимися в направлении цинкового электрода.

Третий способ переноса тока осуществляется на поверхности обоих электродов. В этом случае окислительная или восстановительная реакция приводит к тому, что сочетание ионной проводимости раствора с электронной проводимостью электродов образует замкнутую цепь, по которой может протекать ток.

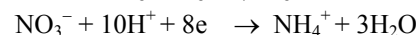
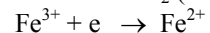
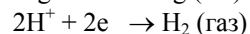
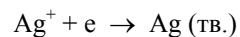
IV.2.2. Электродные процессы

Далее рассмотрим ячейки, составленные из двух *полуэлементов*, каждый из которых связан с процессом, протекающим на одном из электродов. Следует подчеркнуть, что работа одного из полуэлементов независимо от другого невозможна, так же как невозможно и измерение потенциала индивидуального полуэлемента.

Анод и катод

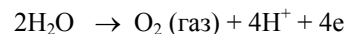
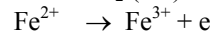
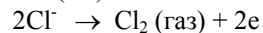
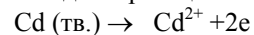
В любой электрохимической ячейке *электрод, на котором происходит окисление*, называют *анодом*, а *электрод, на котором происходит восстановление, - катодом*.

Обычные катодные реакции иллюстрируются следующими уравнениями:



Все приведенные реакции могут происходить на поверхности инертного катода, например платинового. Из растворов, не содержащих других легко восстанавливающихся веществ, часто выделяется водород.

Типичные примеры анодных реакций:



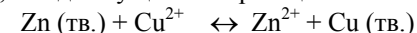
Последняя реакция часто наблюдается в растворах, не содержащих других легко окисляющихся веществ.

Знаки электродов

Чтобы указать направление потока электронов во время работы ячейки, электродам часто приписывают положительные или отрицательные знаки. Это приводит к неоднозначности, особенно при отнесении знаков к анодным или катодным процессам. В гальваническом элементе отрицательным будет тот электрод, от которого во внешней цепи течет поток электронов (см.рис.4.1). В электролитической ячейке отрицательным будет электрод, притягивающий электроны от внешнего источника. Так, в ячейке, применяемой для электролитического выделения цинка, отрицательным будет тот электрод, на котором выделяется цинк, т.е. *катод*. Ясно, что знак, приписываемый аноду, зависит от того, имеем ли мы дело с электролитической ячейкой или с гальваническим элементом. Но независимо от знака, анод - это электрод, на котором происходит окисление, а катод - электрод, на котором происходит восстановление. Для исключения неопределенности при описании электродных функций предпочтительно использовать именно эти термины, а не положительные или отрицательные знаки.

IV.2.3. Электродный потенциал

Возвращаясь вновь к гальваническому элементу, изображенному на рис.4.1, видим, что движущая сила реакции



проявляется как электродвижущая сила, или напряжение между двумя электродами. Эта сила есть сумма двух потенциалов, называемых *потенциалами полуреакций* или просто электродными потенциалами; один из них связан с полуреакцией, протекающей на аноде, а другой - с полуреакцией на катоде.

Нетрудно показать, каким образом можно получить информацию об *относительных* величинах потенциалов полуреакций. Например, если бы в ячейке, изображенной на рис.4.1, поместили слева кадмиевый электрод, погруженный в раствор сульфата кадмия, показания вольтметра были бы приблизительно на 0.4 В меньше, чем для первоначальной ячейки. Поскольку медный электрод не изменился, то логично приписать уменьшение напряжения изменению анодной реакции и заключить, что потенциал полуреакции окисления кадмия приблизительно на 0.4 В меньше потенциала полуреакции окисления цинка. Аналогич-

ным образом, заменяя левый полуэлемент, можно сравнить движущие силы и других полуреакций относительно медного электрода.

Такой способ не позволяет получить абсолютные величины потенциалов полуреакций. Действительно, способа определения таких величин не существует, поскольку все измерительные устройства определяют только *разность* потенциалов. Чтобы измерить эту разность, один провод измерительного устройства присоединяют к изучаемому электроду; чтобы замкнуть цепь, второй провод следует привести в соприкосновение с раствором. Это неизбежно приводит к возникновению границы раздела электрод-раствор, действующей как второй полуэлемент, в *котором при протекании тока, необходимого для измерения потенциала, также должна идти химическая реакция*. Таким образом, мы измеряем не абсолютное значение потенциала, а скорее сумму искомого потенциала и потенциала полуэлемента, являющегося контактом между измерительным устройством и раствором.

Невозможность измерения абсолютных значений потенциалов полуреакций не является серьезной помехой, поскольку ценны как раз относительные потенциалы полуреакций. Зная относительные потенциалы полуреакций, можно рассчитать потенциал элемента; кроме того, они применяются при вычислении констант равновесия.

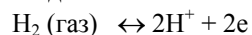
IV.2.4. Стандартный водородный электрод

Для получения сопоставимых относительных потенциалов полуреакций необходимо сравнить все электродные потенциалы с общим стандартом. Электрод сравнения должен иметь относительно простую конструкцию, быть обратимым и обладать постоянным и воспроизводимым потенциалом для данного набора экспериментальных условий.

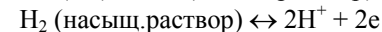
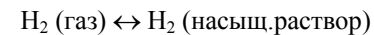
Таким требованиям отвечает стандартный водородный электрод (СВЭ), изображенный на рис.4.2, применяемый обычно в качестве универсального стандарта. Это - типичный *газовый электрод*.

Водородный электрод состоит из кусочка платиновой фольги (покрытого, или *платинированного*, тонко измельченной платиной для увеличения поверхности), погруженного в раствор кислоты с постоянной активностью ионов водорода и обтекаемого током водорода при постоянном давлении. Платина не принимает участия в электрохимической реакции и служит только для переноса электронов.

Полуреакцию, ответственную за перенос тока через поверхность раздела, можно записать в виде



В качестве предварительной стадии процесс, несомненно, включает растворение молекулярного водорода; общее равновесие, таким образом, складывается из двух последовательных равновесных стадий:



Непрерывное пропускание газа при постоянном давлении обеспечивает получение раствора с постоянной концентрацией молекулярного водорода. Стоит отметить, что для получения и дросселирования газообразного водорода под давлением 1 атм применяется достаточно громоздкое устройство.

Водородный электрод может служить либо анодом, либо катодом в зависимости от того, какой полуэлемент находится в паре с ним. В первом случае водород окисляется до ионов водорода; в последнем имеет место обратная реакция. Следовательно, в соответствующих условиях водородный электрод электрохимически обратим.

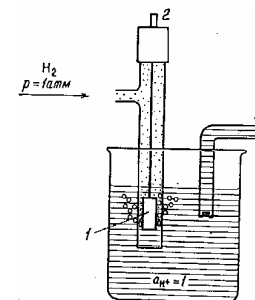


Рис.4.2. Стандартный водородный электрод (СВЭ) (схема полуэлемента).
1 - платиновый электрод, покрытый платиновой чернью; 2 - электрический проводник; 3 - солевой мостик ко второму полуэлементу.

Потенциал водородного электрода зависит от температуры, концентрации ионов водорода (более правильно - активности) в растворе и давления водорода на поверхности электрода. Эти параметры следует определять с особой тщательностью, чтобы данная полуреакция служила в качестве эталона. Для *стандартного (нормального) водородного* электрода необходимо, чтобы активность ионов водорода была равна единице, а парциальное давление водорода - одной атмосфере (101.3 кПа). Для удобства потенциал стандартного водородного электрода принимают равным точно нулю вольт при любой температуре. Широкое применение находят и некоторые другие электроды сравнения, более удобные для серийных измерений.

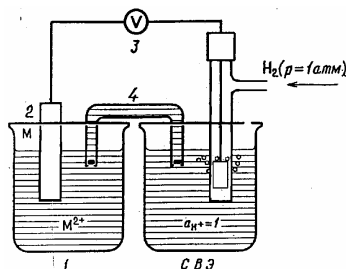


Рис.4.3. Схематическое изображение установки для измерения потенциалов электродов относительно стандартного водородного электрода (СВЭ).

1 - раствор соли М; 2 - металлический электрод М;

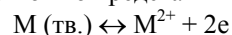
3 - устройство для измерения напряжения (милливольтметр);

4 - солевой мостик; 5 - СВЭ.

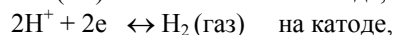
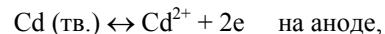
IV.2.5. Измерение электродных потенциалов

Ячейку, подобную изображенной на рис.4.3, можно использовать для измерения относительного потенциала полуреакции. В ней один полуэлемент состоит из стандартного водородного электрода, другой - из электрода, потенциал которого должен быть определен.

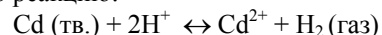
Соединяя оба полуэлемента солевым мостиком, замыкаем цепь. Солевой мостик предотвращает прямое взаимодействие содержимого обоих полуэлементов. Влияние солевого мостика на потенциал ячейки обычно пренебрежимо мало. Левый полуэлемент ячейки на рис.4.3 состоит из чистого металла, находящегося в контакте с раствором его иона. Электродную реакцию можно представить уравнением



или обратным. Для металлического кадмия, погруженного в приблизительно одномолярный раствор ионов кадмия, потенциал, измеряемый прибором V, составит около 0.4 В. Кроме того, поскольку кадмий служит анодом, во внешней цепи поток электронов будет направлен от этого электрода к водородному. Полуреакции, протекающие в гальваническом элементе, можно записать так:



а суммарную реакцию:

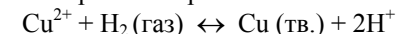


Если кадмиевый электрод заменить цинковым, погруженным в одномолярный раствор ионов цинка, наблюдаемый потенциал будет чуть меньше 0.8 В. Металлический электрод вновь станет анодом.

Большая величина потенциала отражает более высокую способность цинка к окислению. Разность между этим потенциалом и потенциалом кадмиевого электрода является количественной мерой относительной восстановительной способности этих двух металлов.

Поскольку потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю, потенциалы обеих полуреакций равны соответственно 0.4 и 0.8 В относительно данного электрода сравнения. Эти величины в действительности являются потенциалами электрохимических ячеек, в которых стандартный водородный электрод служит общим эталоном.

Если полуэлемент на рис.4.3 состоит из медного электрода, погруженного в одно-молярный раствор ионов меди (II), возникает потенциал, равный примерно 0.3 В. Однако в отличие от двух предыдущих примеров медь способна выделяться на электроде, и поэтому поток электронов во внешней цепи при ее замыкании будет направлен от водородного электрода к медному электроду. Самопроизвольная реакция в такой ячейке протекает в противоположном направлении по сравнению с ячейками, рассмотренными ранее:



Таким образом, металлическая медь является более слабым восстановителем, чем цинк, или кадмий, или **ион водорода**. Как и прежде, наблюдаемый потенциал является количественной мерой восстановительной способности.

Чтобы сравнить потенциал медного электрода с потенциалами цинкового и кадмиевого электродов, необходимо указать направление полуреакции относительно электрода сравнения. Для этого приписывают потенциалу положительный или отрицательный знак, чтобы потенциал медного электрода имел знак, противоположный знакам двух других электродных потенциалов.

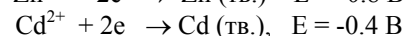
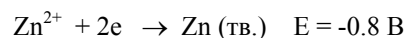
Выбор знаков электродных потенциалов до недавнего времени был **чисто произвольным**, поэтому следовало все же условиться относительно выбора знаков.

IV.2.5.1.Соглашение о знаках электродных потенциалов

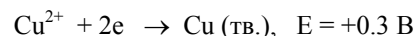
Любое соглашение о знаках должно быть основано на выборе единственного способа записи полуреакции - либо в форме окисления, либо в форме восстановления. Согласно соглашению Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК - Стокгольм, 1953г.), термин **электродный потенциал** или более правильно **относительный электродный потенциал** относится исключительно к

полуреакциям, записанным в форме восстановления. Нет возражений против применения термина **окислительный потенциал** к процессам, протекающим на электроде в противоположном направлении, но в этом случае окислительный потенциал не следует называть электродным.

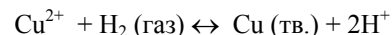
За знак электродного потенциала принимают действительный знак изучаемого электрода относительно стандартного водородного электрода. Так, цинковый и кадмиевый электроды ведут себя как аноды, от которых поток электронов во внешней цепи направлен к стандартному водородному электроду. Эти металлические электроды служат, таким образом, отрицательными полюсами гальванических элементов, и их электродным потенциалам **приписывают** отрицательные знаки. Таким образом,



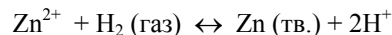
Потенциалу медного электрода, наоборот, приписывают положительный знак, поскольку он является катодом в гальваническом элементе, составленном из этого электрода и водородного электрода. Электроны во внешней цепи направлены к медному электроду. Он является, таким образом, положительным полюсом гальванического элемента:



Важно отметить, что в любом случае полуреакцию, соответствующую данному потенциалу, **записывают в форме реакции восстановления**. Для первых двух, однако, самопроизвольными реакциями являются реакции окисления. Поэтому очевидно, что **знак электродного потенциала указывает, будет ли процесс восстановления протекать самопроизвольно относительно стандартного водородного электрода**. Так, положительный знак медного электрода означает, что реакция



при обычных условиях протекает слева направо. С другой стороны, отрицательный знак электродного потенциала цинка означает, что аналогичная реакция

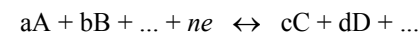


не протекает, так как ее равновесие смещено в сторону образования продуктов, указанных слева.

IV.2.5.2. Влияние концентрации на электродные потенциалы

Электродный потенциал зависит от концентрации (вернее, активности потенциалопределяющего иона), поскольку он является мерой движущей силы полуреакции. Так, в концентрированных растворах ионы меди (II) восстанавливаются до элементарного состояния значительно легче, чем в разбавленных. Поэтому с повышением концентрации раствора электродный потенциал этого процесса будет также возрастать. В общем случае концентрации реагирующих веществ и продуктов полуреакции оказывают заметное влияние на величину электродного потенциала. Теперь нам следует обсудить количественный аспект влияния.

Рассмотрим обобщенную обратимую полуреакцию восстановления веществ



где прописными латинскими буквами обозначены реагирующие вещества (заряженные или незаряженные); e - электроны; строчными латинскими буквами выделено число молей каждого вещества, участвующего в реакции. Теоретически, а также экспериментально можно показать, что потенциал E для этого процесса определяется по уравнению Нернста отношением

$$E = E^0 - (RT/nF) \cdot \ln(a_C^c \cdot a_D^d / a_A^a \cdot a_B^b) \quad (4.1)$$

где E^0 - константа, называемая **стандартным электродным потенциалом**, характеризующая каждую отдельную полуреакцию; R - газовая постоянная, равная $8.314 \text{ В} \cdot \text{Кл} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; T - абсолютная температура; n - число электронов, участвующих в полуреакции (принимаемых электровосстанавливающимися ионами или нейтральными молекулами); F - фарадей (96500 Кл); \ln - натуральный логарифм, равный $2.303 \lg_{10}$.

После подстановки численных значений констант и перехода к десятичным логарифмам уравнение (4.1) принимает вид (при 25°C)

$$E = E^0 - (0.0591/n) \cdot \ln(a_C^c \cdot a_D^d / a_A^a \cdot a_B^b) \quad (4.2)$$

Здесь a - активность веществ, участвующих в полуреакции. Во многих случаях, особенно в разбавленных растворах замена активности концентрацией не приводит к существенной ошибке. Таким образом, если вещество растворимо,

$a \cong$ концентрация в *моль/л*.

Если реагирующее вещество газообразное,

$a \cong$ парциальное давление газа в *атм*.

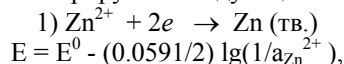
Если одна из форм реагирующего вещества является чистой твердой фазой или чистой жидкостью, то по определению

$$a = 1.$$

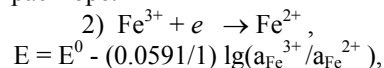
В основу последнего утверждения положен приведенный выше закон - активность чистого твердого вещества (или чистой жидкости) постоянна, поэтому влияние твердого вещества постоянно и его можно учесть константой E^0 . Поскольку концентрация воды, служащей растворителем, значительно выше концентраций других участников реакции, практически во всех случаях можно полагать, что активность воды остается постоянной, хотя вода и участвует в полуреакции. Ее влияние обычно учитывается величиной E^0 . Поэтому если вода входит в уравнение (4.2), то

$$a(\text{H}_2\text{O}) = 1.$$

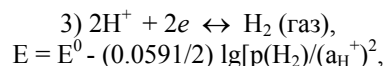
Уравнение (4.1) называется **уравнением Нернста**. Применение уравнения Нернста иллюстрируется следующими примерами:



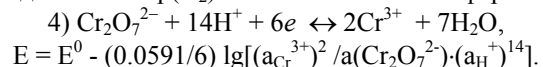
Активность элементного цинка по определению равна единице, и поэтому электродный потенциал обратно пропорционален логарифму активности ионов в растворе.



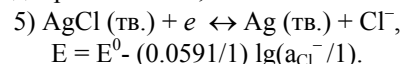
Этот электродный потенциал можно измерить, погрузив инертный металлический электрод (обычно платиновый) в раствор, содержащий железо (II) и железо (III). Потенциал зависит от отношения активностей этих ионов.



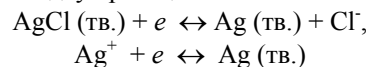
Здесь $p(\text{H}_2)$ - парциальное давление водорода (в атм) на поверхности электрода. Обычно $p(\text{H}_2)$ очень близко к атмосферному давлению.



В данном случае потенциал зависит не только от активностей ионов хрома (III) и дихромат-ионов, но и от активности ионов водорода.



Эта полуреакция, описывающая поведение серебряного электрода, погруженного в раствор хлорид-ионов, **насыщенный** хлоридом серебра, является суммой двух реакций:

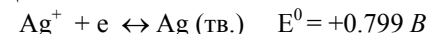


В данном случае активности и металлического серебра, и хлорида серебра равны единице по определению. Потенциал серебряного электрода будет зависеть только от активности хлорид-ионов.

IV.2.5.3. Стандартный электродный потенциал

Рассмотрение уравнений (4.1) и (4.2) показывает, что константа E^0 равна потенциалу полуреакции, если логарифмический член равен нулю. Это условие выполняется, когда активности (концентрации) под знаком логарифма равны единице. Один из таких случаев реализуется тогда, когда активности, точнее говоря, отношение произведений активностей всех реагирующих веществ и продуктов равны единице. Таким образом, **стандартный потенциал - это электродный потенциал полуреакции (относительно стандартного водородного электрода - СВЭ) при условии, что активности всех реагентов и продуктов равны единице или отношение произведений активностей исходных соединений и продуктов реакции равно единице.**

Стандартный электродный потенциал - важная физическая константа, являющаяся количественной мерой относительной движущей силы полуреакции. Следует отметить, что E^0 зависит от нескольких факторов. **Во-первых**, электродный потенциал зависит прямо пропорционально от температуры, так как температура входит в уравнение Нернста в числитель (обычно указывается температура, при которой определяют потенциал). **Во-вторых**, стандартный электродный потенциал - относительная величина в том смысле, что он фактически является потенциалом электрохимической ячейки, в которой анодом служит электрод сравнения, т.е. СВЭ, потенциал которого условно принят равным 0 вольт. **В-третьих**, стандартному электродному потенциалу приписывают знак проводника, находящегося в контакте с изучаемым полуживотом при конкретных активностях и при условии, что эта ячейка функционирует как гальванический элемент, на электродах которого происходят электрохимические реакции восстановления (катод) и окисления (анод). **Наконец**, стандартный потенциал есть мера движущей силы полуреакции. По существу, он не зависит от формы записи, используемой для выражения процесса, соответствующего данной полуреакции. Для процесса



потенциал определяется **активностью** ионов серебра независимо от того, записана ли полуреакция так, как это сделано выше, или, например, так:



Конечно, уравнение Нернста должно быть согласовано с записью полуреакции. Для первой из них уравнение Нернста следует записать в виде

$$E = 0.799 - (0.0591/1) \lg(1/a_{\text{Ag}^+}),$$

а для второй

$$E = 0.799 - (0.0591/100) \lg(1/a_{\text{Ag}^+}^{100}).$$

Известны стандартные потенциалы для очень большого числа полуреакций. Многие из них определены непосредственно по э.д.с. ячеек, в которых в качестве второго электрода служил СВЭ, потенциал которого, как отмечалось выше, принят равным 0 вольт. Однако E^0 можно рассчитать из данных изучения равновесий окислительно-восстановительных систем и из термодинамических данных, относящихся к этим реакциям, например, по изобарно-изотермическому потенциалу (энергии Гиббса реакции). Многие литературные данные получены именно так.

В табл. 4.2 приведено несколько стандартных электродных потенциалов.

В верхней части левого столбца расположены наиболее легко восстанавливающиеся вещества, на что указывают высокие положительные значения E^0 . Эти вещества являются, таким образом, наиболее сильными окислителями.

При движении сверху вниз каждое последующее вещество является менее сильным акцептором электронов, чем предыдущее.

По величинам стандартных потенциалов можно качественно оценить глубину протекания и направление окислительно-восстановительной реакции между веществами в табл.4.2. Из таблицы ясно, что цинк окисляется легче, чем кадмий, и на пластинке цинка, погруженной в раствор ионов кадмия, будет выделяться металлический кадмий. Наоборот, кадмий не способен восстанавливать ионы цинка. Из таблицы также видно, что железо (III) является более сильным окислителем, чем триодид-ион, и поэтому можно предсказать, что в растворе, содержащем равновесную смесь железа (III), иодида, железа (II) и триодид-ионов, будут преобладать последние два.

IV.2.5.4. Вычисление потенциалов полуреакций из величин E^0

Следующие примеры иллюстрируют применение уравнения Нернста для вычисления потенциалов полуреакций.

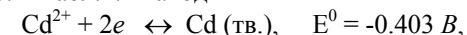
Таблица 4.2

Некоторые стандартные и формальные электродные потенциалы при 25°C

Полуреакция	E^0, B	$E_{\text{форм}}, B$
$\text{Ce}^{4+} + e \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1.740	+1.700 (1M HClO_4) +1.610 (1M HNO_3) +1.440 (1M H_2SO_4)
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.510	
$\text{Cl}_2(\text{газ}) + 2e \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.359	
$\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag}(\text{тв.})$	+0.799	+0.228 (1M HCl) +0.792 (1M HClO_4) +0.770 (1M H_2SO_4)
$\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771	+0.700 (1M HCl) +0.732 (1M HClO_4) +0.680 (1M H_2SO_4)
$\text{I}_3^- + 2e \leftrightarrow 3\text{I}^-$	+0.536	
$\text{AgCl}(\text{тв.}) + e \leftrightarrow \text{Ag}(\text{тв.}) + \text{Cl}^-$	+0.222	+0.228 (1M KCl)
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e \leftrightarrow \text{Ag}(\text{тв.}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.010	
$2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2(\text{газ})$	0.000	-0.005 (1M HCl , 1M HClO_4)
$\text{Cd}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cd}(\text{тв.})$	-0.403	
$\text{Cr}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.410	
$\text{Zn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Zn}(\text{тв.})$	-0.763	

Пример 1. Чему равен потенциал кадмиевого электрода, погруженного в 0.0100 M раствор Cd^{2+} ?

Решение. В табл.4.2 находим



поэтому

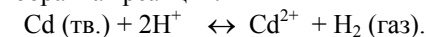
$$E = E^0 - (0.0591/2) \lg(1/a_{\text{Cd}^{2+}}),$$

Заменив активность ионов Cd^{2+} концентрацией, получим

$$E = -0.403 - (0.0591/2) \lg(1/0.0100) = -0.403 - (0.0591/2)(+2.0)$$

$$E = -0.462 B.$$

Знак потенциала определяет направление полуреакции в элементе, составленном из кадмиевого и стандартного водородного электродов. Отрицательный знак потенциала указывает, что самопроизвольно протекает обратная реакция:

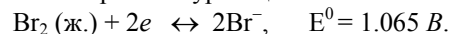


Заметим, что найденный потенциал более отрицателен, чем стандартный потенциал данной полуреакции. Из закона действия масс

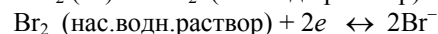
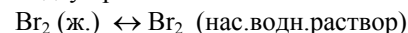
следует, что при понижении концентрации ионов кадмия протекание полуреакции затрудняется.

Пример 2. Рассчитайте потенциал платинового электрода, погруженного в 0.0100 М раствор KBr, насыщенный Br₂.

Решение. Рассмотрим полуреакцию



Обозначение (ж.) в уравнении указывает на то, что водный раствор содержит избыток **жидкого Br₂**. Таким образом, суммарный процесс складывается из двух равновесий:



Запишем уравнение Нернста для суммарного процесса:

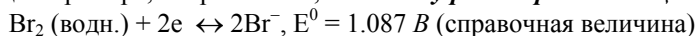
$$E = 1.065 - (0.0591/2) \lg(a_{\text{Br}^-}^2/1.00),$$

Активность жидкого брома постоянна и по определению равна 1.00, поэтому

$$E = 1.065 - (0.0591/2) \lg(0.0100)^2 = 1.065 - (0.0591/2) (-4.00) \\ E = 1.183 \text{ В.}$$

Пример 3. Рассчитайте потенциал платинового электрода, погруженного в раствор, содержащий 0.0100 М KBr и 0.001 М Br₂.

Решение. В данном случае полуреакция, использованная в предыдущем примере, неприменима, **поскольку раствор не насыщен Br₂**.



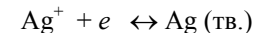
Обозначение (водн.) указывает, что весь Br₂ находится в растворе. Таким образом, 1.087 В есть электродный потенциал полуреакции, когда активности 2Br⁻ и **раствора Br₂** равны 1.00 моль/л. Однако растворимость Br₂ в воде при 25⁰С составляет всего 0.18 моль/л. Таким образом, потенциал 1.087 В характеризует **гипотетическую систему**, которую нельзя получить экспериментально. Тем не менее этот потенциал полезен в том отношении, что он позволяет найти потенциал в случае ненасыщенного раствора Br₂:

$$E = 1.087 - (0.0591/2) \lg(0.01)^2/0.001 = \\ = 1.087 - (0.0591/2) \lg 0.10 = 1.117 \text{ В.}$$

Здесь активность Br₂ (0.001) меньше, чем в насыщенном растворе Br₂ (1.00).

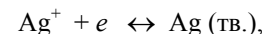
IV.2.5.5. Электродные потенциалы в присутствии реагентов, образующих малорастворимые или комплексные соединения

Реагенты, взаимодействующие с участниками электродного процесса, оказывают заметное влияние на величину потенциала. Например, стандартный электродный потенциал полуреакции



равен +0.799 В. Этот потенциал соответствует значению э.д.с. элемента, составленного из серебряного электрода, погруженного в раствор ионов серебра с активностью, равной единице, и стандартного водородного электрода. Добавление к раствору ионов серебра хлорид-ионов приведет к изменению концентрации ионов серебра и соответственно к изменению электродного потенциала. Для иллюстрации рассмотрим следующий пример.

Пример. Рассчитайте потенциал серебряного электрода в растворе, насыщенном хлоридом серебра, с активностью хлорид-ионов, равной 1.00:



$$E^0 = +0.799 \text{ В}$$

$$E = 0.799 - (0.0591/1) \lg(1/a_{\text{Ag}^+}).$$

По произведению растворимости AgCl можно рассчитать a_{Ag^+}

$$a_{\text{Ag}^+} = \text{ПР}/a_{\text{Cl}^-}$$

Подставляя последнее в уравнение Нернста, получаем

$$E = 0.799 - (0.0591/1) \lg(a_{\text{Cl}^-}/\text{ПР}).$$

Это уравнение можно переписать в виде

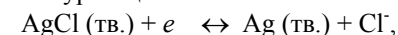
$$E = 0.799 - 0.0591 \lg \text{ПР} - \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (4.3)$$

Подставив $a_{\text{Cl}^-} = 1.00$ и $\text{ПР} = 1.75 \cdot 10^{-10}$ для AgCl при 25⁰С, находим

$$E = +0.222 \text{ В.}$$

Рассмотренный пример показывает, что потенциал полуреакции восстановления ионов серебра в присутствии хлорид-ионов уменьшается. Это вполне закономерно, поскольку способность ионов серебра к восстановлению уменьшается с понижением их концентрации.

Уравнение (4.3) описывает зависимость потенциала серебряного электрода от активности хлорид-ионов в растворе, насыщенном хлоридом серебра. **Если активность хлорид-ионов равна единице**, потенциал равен сумме двух констант и может рассматриваться как стандартный потенциал полуреакции



$$E^0 = +0.222 \text{ В, где } E^0 = +0.799 + 0.0591 \lg \text{ПР}$$

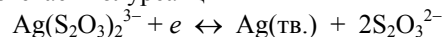
Уравнение Нернста для серебряного электрода в растворе, насыщенном хлоридом серебра, можно записать в виде

$$E = E^0 - 0.0591 \lg a_{\text{Cl}^-} = 0.222 - 0.0591 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Таким образом, потенциал серебряного электрода, погруженного в **насыщенный раствор хлорида серебра**, можно описать **либо** с помощью уравнения для активности ионов серебра (используя стандартный электродный потенциал полуреакции ион серебра - серебро), **либо** с помощью уравнения для активности хлорид-ионов (используя

стандартный электродный потенциал полуреакции хлорид серебра - серебро).

Аналогичным способом можно выразить потенциал серебряного электрода в растворе, содержащем ион, который образует с ионом серебра растворимый комплекс. Например, в растворе, содержащем тиосульфат-ион, протекает полуреакция



Стандартный электродный потенциал этой полуреакции равен электродному потенциалу при условии, что активности комплекса и лиганда равны единице. Поступая аналогично тому, как было сделано в предыдущем примере, находим

$$E^0 = +0.799 + 0.0591 \lg (1/K),$$

где K - константа устойчивости комплекса.

В справочной литературе обычно приводятся данные для потенциала серебряного электрода в присутствии некоторых ионов. Подобная информация имеется и для других электродных систем. Эти данные часто упрощают вычисления потенциалов полуреакций.

IV.2.6. Ячейки и потенциалы ячеек.

Схематическое изображение ячеек

Для записи электрохимических ячеек обычно прибегают к сокращениям. Например, ячейку, изображенную на рис.4.1, можно представить в виде



где C_1 и C_2 -концентрации обеих солей. Анод обычно записывают слева. Одной вертикальной чертой обозначают границу раздела фаз в ячейке. Возникающая между ними разность потенциалов включается в измеряемый потенциал ячейки. Двойной вертикальной чертой обозначена граница двух фаз, существующая на любом конце солевого мостика. Одна из них разделяет раствор ZnSO_4 и насыщенный KCl, другая - растворы KCl и CuSO_4 . На каждой из этих границ возникает так называемый **потенциал жидкостного соединения**, обусловленный различием скоростей диффузии ионов через границу. Этот потенциал может достигать нескольких сотых долей вольта. Потенциалы на обеих внутренних поверхностях солевого мостика стремятся скомпенсировать друг друга, так что суммарное значение потенциала жидкостного соединения составляет несколько милливольт или меньше. Зачастую при выполнении учебных задач потенциалом жидкостного соединения пренебрегают, хотя при таких допущениях точность прецизионных измерений значительно уменьшается. Следует отметить, что учет подобных

потенциалов до недавнего времени не представлялся возможным. **Нами с соавторами предложены модельные представления, позволяющие оценивать числа переноса и величины диффузионных потенциалов на границе двух жидкостей и двух фаз. Это стало возможным благодаря новому подходу к проблеме с позиций плазмopodobных колебаний в растворах электролитов и дальнейшей интерпретации подвижностей ионов и молекул.**

Расчет потенциалов ячеек

Одно из важнейших применений стандартных электродных потенциалов заключается в использовании их для расчета потенциала гальванического элемента или потенциала, необходимого для работы электролитической ячейки. Эти рассчитанные потенциалы (иногда называемые **термодинамическими потенциалами**) являются теоретическими в том смысле, что они относятся к ячейкам, в которых ток практически не протекает. Если ток протекает, следует принимать во внимание дополнительные факторы.

Потенциал гальванического элемента, равный электродвижущей силе ячейки, можно получить из потенциалов полуэлементов:

$$E_{\text{яч}} = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}},$$

где $E_{\text{катод}}$ и $E_{\text{анод}}$ - **электродные потенциалы** двух полуреакций, составляющих ячейку.

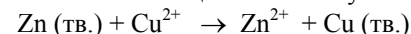
Рассмотрим ячейку



Суммарный процесс в ячейке заключается в окислении элементного цинка до ионов цинка и восстановлении ионов меди (II) до металла. Поскольку активности обоих ионов равны единице, стандартные потенциалы полуреакций равны электродным потенциалам. Из схемы ячейки следует также, что цинковый электрод служит анодом. Используя значения E^0 из табл.4.2, находим

$$E_{\text{яч}} = +0.337 - (-0.763) = +1.100 \text{ В}.$$

Положительный знак потенциала ячейки указывает, что реакция



протекает самопроизвольно слева направо, и эта ячейка является гальваническим элементом.

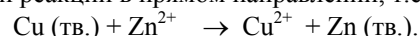
Если рассматриваемую ячейку представить в виде



то это означает, что медный электрод теперь служит анодом. Таким образом,

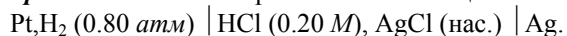
$$E_{\text{яч}} = -0.763 - (+0.337) = -1.100 \text{ В}.$$

Отрицательный знак указывает на невозможность протекания самопроизвольной реакции в прямом направлении, т.е. слева направо

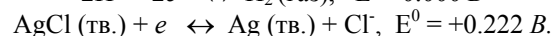
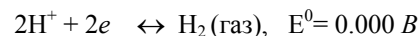


Для того, чтобы эта реакция протекала, требуется внешнее напряжение $> 1,100 \text{ В}$.

Пример 1. Рассчитайте теоретический потенциал ячейки



Запишем соответствующие полуреакции и их стандартные потенциалы:



Если предположить, что активности всех веществ равны их концентрациям, то для водородного электрода

$$E^0 = 0.000 - 0.0591 \lg (0.80/0.20^2) = -0.038 \text{ В},$$

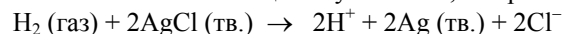
и для хлорсеребряного электрода

$$E^0 = +0.222 - 0.0591 \lg 0.20 = +0.263 \text{ В}.$$

Из схемы ячейки следует, что водородный электрод служит анодом, а хлорсеребряный - катодом, поэтому

$$E_{\text{яч}} = +0.263 - (-0.038) = +0.301 \text{ В}.$$

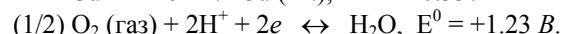
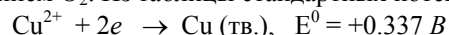
Положительный знак потенциала указывает, что реакция



протекает при разрядке ячейки.

Пример 2. Рассчитайте потенциал, необходимый для выделения металлической меди из 0.010 М раствора CuSO_4 , содержащего серную кислоту в количестве, создающем концентрацию ионов водорода 0.0001 моль/л .

Выделение меди происходит на катоде. Поскольку в растворе нет легко окисляющихся веществ, на аноде происходит реакция окисления воды с образованием O_2 . Из таблицы стандартных потенциалов находим



Следовательно, для медного электрода

$$E^0 = +0.337 - (0.0591/2) \lg 1/0.010 = +0.278 \text{ В}.$$

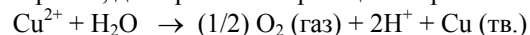
Полагая, что давление O_2 равно 1.00 атм , находим, что потенциал кислородного электрода

$$E^0 = +1.23 - (0.0591/2) \lg 1/0.0001^2 \cdot 1.00^{1/2} = +0.99 \text{ В}.$$

Поэтому

$$E_{\text{яч}} = +0.278 - 0.99 = -0.71 \text{ В}.$$

Таким образом, для протекания реакции в прямом направлении

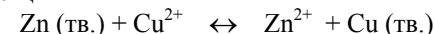


необходимо внешнее напряжение $> 0.71 \text{ В}$.

IV.2.7. Расчет констант равновесий по стандартным электродным потенциалам

Изменение потенциала в процессе разряда элемента

Вновь рассмотрим гальванический элемент, в основе работы которого лежит реакция



Потенциал элемента всегда определяется уравнением

$$E_{\text{эл}} = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}}$$

Однако при протекании тока концентрация ионов цинка увеличивается, а концентрация ионов меди (II) уменьшается. Это приводит к смещению потенциала цинкового электрода к менее отрицательным значениям, а потенциала медного электрода - к менее положительным. Суммарный эффект состоит в уменьшении потенциала элемента. В конце концентрации достигнут таких величин, при которых будет невозможен перенос электронов. Потенциал элемента станет поэтому равным нулю, и система достигнет равновесия. При равновесии

$$E_{\text{эл}} = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}} = 0$$

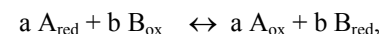
или

$$E_{\text{катод}} = E_{\text{анод}}$$

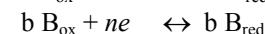
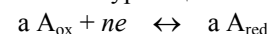
Это уравнение является основополагающим: для окислительно-восстановительных систем при химическом равновесии электродные потенциалы (т.е. потенциалы восстановления) обеих полуреакций равны.

Расчет констант равновесий

Рассмотрим окислительно-восстановительное равновесие



для которого можно записать полуреакции



Если компоненты этой системы находятся в химическом равновесии, то

$$E_{\text{А}} = E_{\text{В}}$$

где $E_{\text{А}}$ и $E_{\text{В}}$ - электродные потенциалы обеих полуреакций. Выразим эти величины из уравнения Нернста. Тогда **при равновесии**

$$E^0_{\text{А}} - (0.0591/n) \lg(a^a_{\text{А ред}}/a^a_{\text{А ок}}) = E^0_{\text{В}} - (0.0591/n) \lg(a^b_{\text{В ред}}/a^b_{\text{В ок}})$$

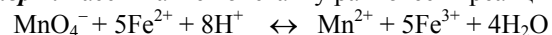
После преобразования и объединения логарифмических членов получим

$$E^0_{\text{В}} - E^0_{\text{А}} = (0.0591/n) \lg(a^a_{\text{А ок}} \cdot a^b_{\text{В ред}} / a^a_{\text{А ред}} \cdot a^b_{\text{В ок}})$$

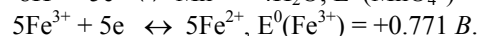
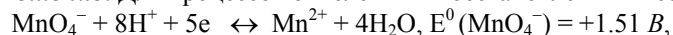
Это соотношение получено для **состояния равновесия**, и следовательно, под знаком логарифма стоят активности при достижении равновесия, т.е. **выведенное отношение есть константа равновесия**:

$$\lg K_p = n(E^0_B - E^0_A)/0.0591 \quad (4.4)$$

Пример 1. Рассчитайте константу равновесия реакции



Решение. Для процессов окисления и восстановления имеем



Отметим, что в полуреакциях должно быть записано то же самое число молей реагирующих веществ, что и в уравненной суммарной реакции. В данном случае вторую полуреакцию необходимо было умножить на 5.

Так как при равновесии

$$E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{MnO}_4^-}$$

то

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}} - (0.0591/5) \lg[\text{Fe}^{2+}]^5/[\text{Fe}^{3+}]^5 = E^0_{\text{MnO}_4^-} - (0.0591/5) \lg[\text{Mn}^{2+}]/[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8$$

После преобразований получим

$$(0.0591/5) \lg[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5/[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8 = E^0_{\text{MnO}_4^-} - E^0_{\text{Fe}^{3+}}$$

или

$$\lg K_p = 5(1.51 - 0.771)/0.0591 = 62.7$$

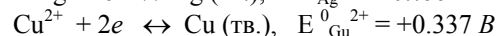
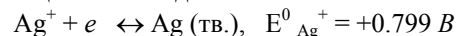
$$K_p = 10^{62.7} = 10^{0.7} \cdot 10^{62} = 5 \cdot 10^{62}.$$

Пример 2. Медную пластинку погрузили в 0.050 М раствор AgNO_3 . Каков состав раствора при равновесии?

Решение. Составим уравнение реакции



Сначала рассчитываем константу равновесия этой реакции, а затем используем ее для определения состава раствора. Из таблицы стандартных потенциалов находим:



Поскольку при равновесии

$$E_{\text{Cu}^{2+}} = E_{\text{Ag}^+},$$

то

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}} - (0.0591/2) \lg(1/[\text{Cu}^{2+}]) = E^0_{\text{Ag}^+} - (0.0591/2) \lg(1/[\text{Ag}^+]^2)$$

$$\lg[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ag}^+]^2 = 2(E^0_{\text{Ag}^+} - E^0_{\text{Cu}^{2+}})/0.0591 = 15.63$$

$$[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ag}^+]^2 = K_p = 4.3 \cdot 10^{15}.$$

Величина константы равновесия показывает, что выделились практически все ионы Ag^+ . Концентрацию Cu^{2+} находим из уравнения

$$[\text{Cu}^{2+}] = (1/2) \cdot (0.050 - [\text{Ag}^+]).$$

Поскольку реакция протекает почти количественно, можно предположить, что $[\text{Ag}^+]$ мала, поэтому

$$[\text{Cu}^{2+}] = (1/2) \cdot 0.050 = 0.025 \text{ моль/л}.$$

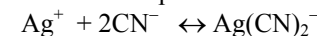
Подставляя найденную величину в выражение для константы равновесия $0.025/[\text{Ag}^+]^2 = 4.3 \cdot 10^{15}$, находим, что

$$[\text{Ag}^+] = 2.4 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = (1/2) \cdot (0.050 - 2.4 \cdot 10^{-9}) = 0.025 \text{ моль/л}.$$

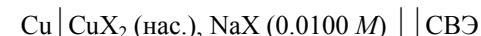
IV.2.8. Определение констант диссоциации, произведений растворимости и констант устойчивости комплексов

Известно, что потенциал электрода по уравнению Нернста определяется концентрациями веществ, вернее – активностями соединений, участвующих в электродной реакции. Таким образом, измерение потенциала полуреакции часто является удобным способом определения концентраций или активностей. Одно из важнейших достоинств этого метода состоит в том, что проведение измерений не оказывает заметного влияния на равновесия, существующие в растворе. Например, потенциал серебряного электрода, погруженного в раствор цианидного комплекса серебра, зависит только от активности ионов серебра. Специальный прибор позволяет измерить потенциал практически в отсутствие тока. Таким образом, в процессе измерения концентрация ионов серебра почти не изменится и состояние равновесия



также не нарушится.

Пример 1. Произведение растворимости малорастворимого соединения CuX_2 можно определить, насыщая 0.0100 М раствор NaX твердым CuX_2 . После достижения равновесия этот раствор служит частью ячейки



Положим, что потенциал этой ячейки, измеренный с помощью медного электрода, служащего, как видно из схемы, анодом, равен 0.0103 В. Далее запишем

$$E_{\text{яч}} = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}},$$

$$0.0103 = 0.000 - (E^0_{\text{Cu}^{2+}} - 0.0591/2 \lg(1/[\text{Cu}^{2+}])),$$

$$0.0103 = -0.337 - 0.0591/2 \lg[\text{Cu}^{2+}].$$

Решая это уравнение, получим

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.7 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}.$$

Поскольку концентрация X^- равна 0.0100 моль/л, то

$$\text{ПР} = (1.7 \cdot 10^{-12})(0.0100)^2 = 1.7 \cdot 10^{-16}$$

Любую электродную систему, чувствительную к концентрации ионов водорода в растворе, можно, по крайней мере теоретически, применять для определения констант диссоциации кислот и оснований. К этой категории относятся все полуэлементы, в которых участвуют ионы водорода. Однако для решения этой задачи были использованы только некоторые из них.

Пример 2. Рассчитайте константу диссоциации кислоты НА, если потенциал ячейки

Pt, H (1 атм) | НА (0.010 М), NaA (0.030 М) || СВЭ
равен 0.295 В.

Решение. Из схемы следует, что катодом служит стандартный водородный электрод, т.е. $E_{\text{катод}} = 0.000 \text{ В}$. Для другой половины ячейки можно написать

$$\begin{aligned} 2\text{H}^+ + 2\text{e} &\leftrightarrow \text{H}_2 (\text{газ}), \\ E_{\text{анод}} &= 0.000 - (0.0591/2) \lg (P_{\text{H}_2} / [\text{H}^+]^2) \\ E_{\text{яч}} &= E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}}, \\ 0.295 &= 0.000 - [0.000 - (0.0591/2) \lg (P_{\text{H}_2} / [\text{H}^+]^2)] = \\ &= (0.0591/2) \lg (1 / [\text{H}^+]^2) = -2 \cdot 0.0591/2 \cdot \lg [\text{H}^+]. \end{aligned}$$

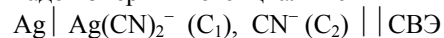
После преобразований получим

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \\ K_a &= [\text{H}^+] \cdot [\text{P}^-] / [\text{НА}]. \end{aligned}$$

Поскольку НА присутствует в основном в недиссоциированном виде,

$$K_a = (1.0 \cdot 10^{-5})(0.030)/0.010 = 3.0 \cdot 10^{-5}.$$

Аналогичным способом можно определить константы устойчивости комплексных ионов. Так, для вычисления константы для комплекса $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ надо измерить потенциал ячейки



Концентрации C_1 и C_2 должны быть известны из условия приготовления ячейки. Затем эти величины вместе с измеренным потенциалом подставляют в уравнение Нернста для серебряного электрода и после преобразования находят искомую константу.

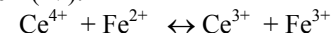
IV.3. ТЕОРИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Для успешного применения окислительно - восстановительных реакций в титриметрическом анализе, кроме всего прочего, необходимо подобрать соответствующий способ обнаружения точки эквивалентности. Рассмотрим изменения, наблюдающиеся в процессе окислительно-восстановительного титрования, и при этом особое внимание уделим изменениям, наиболее выраженным в области точки эквивалентности.

IV.3.1. Кривые титрования

При окислительно-восстановительном титровании в большинстве случаев индикаторы сами по себе являются окислителями или восстановителями, чувствительными скорее к изменению потенциала системы, а не к изменению концентрации одного из реагентов или продуктов реакции. Поэтому обычно при построении кривой окислительно-восстановительного титрования по оси ординат откладывают потенциал системы, а не отрицательный логарифм концентрации одного из реагирующих веществ (так называемую р-функцию: рН, рМе, рОН и др.) от объема добавленного реагента (титранта).

Для того, чтобы было ясно, что означает термин "электродный потенциал системы", рассмотрим реакцию, протекающую при титровании железа (II) церием (IV):



После каждого добавления титранта устанавливается равновесие, следовательно, после добавления первой порции титранта количества всех четырех частиц, присутствующих в растворе, будут определяться константой равно-

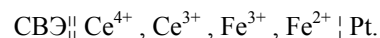
весия реакции. При равновесии электродные потенциалы обеих полу-реакций равны, т.е. в любой момент титрования

$$E_{\text{Ce}^{4+}} = E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{сист}},$$

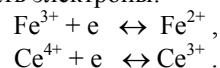
и именно этот потенциал мы назовем потенциалом системы. Если в растворе присутствует обратимый окислительно-восстановительный индикатор, его потенциал также должен быть равен потенциалу системы. Иными словами, отношение между окисленной и восстановленной формами индикатора изменяется до тех пор, пока

$$E_{\text{In}} = E_{\text{Ce}^{4+}} = E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{сист}}.$$

Потенциал системы можно найти экспериментально, определив э.д.с. подходящей ячейки. Так, при титровании железа (II) церием (IV) анализируемый раствор можно сделать частью ячейки:



В данном случае потенциал платинового электрода (относительно стандартного водородного электрода) определяется способностью Ce^{4+} и Fe^{3+} принимать электроны:



В состоянии равновесия концентрационные соотношения окисленной и восстановленной форм каждой частицы таковы, что сродство к электрону обоих участников полуреакций (а потому и электродных потенциалов) идентично. Но в процессе титрования соотношение концентраций обеих частиц непрерывно изменяется и поэтому $E_{\text{сист}}$ также должен изменяться. Изменение этого параметра служит характеристикой системы и дает способ обнаружения конечной точки титрования.

При построении кривой титрования для расчета $E_{\text{сист}}$ можно использовать и $E_{\text{Ce}^{4+}}$ и $E_{\text{Fe}^{3+}}$. В каждом отдельном случае выбирают то, что более удобно. Вблизи точки эквивалентности концентрации железа (II), железа (III) и церия (III) легко вычислить, исходя из количества добавленного титранта. Концентрация церия (IV) при этом будет пренебрежимо мала. Поэтому применение уравнения Нернста для пары железо (III) - железо (II) позволяет найти непосредственно потенциал системы. Составив соответствующее уравнение для пары церий (IV) - церий (III), мы получили бы тот же самый ответ, но в этом случае сначала потребовалось бы рассчитать константу равновесия реакции, чтобы найти величину концентрации церия (IV). Иная ситуация возникает после добавления избытка титранта: концентрацию церия (IV), церия (III) и железа (III) вычислить легко, тогда как для нахождения концентрации железа (II) требуется предварительно рассчитать константу равновесия. Поэтому потенциал системы удобнее рассчитать прямо из потенциала пары церий (IV) - церий (III).

IV.3.2. Потенциал в точке эквивалентности

С точки зрения выбора индикатора особую важность представляет потенциал окислительно-восстановительной системы в точке эквивалентности. Особенность расчета потенциала в этой точке обусловлена тем, что недостаточная информация по стехиометрии не позволяет использовать уравнение Нернста в отношении каждой полуреакции. Используя в качестве примера титрование железа (II) раствором церия (IV), можно легко рассчитать общие концентрации церия (III) и железа (III) в точке эквивалентности. Но с другой стороны, нам известно, что концентрации церия (IV) и железа (II) малы и численно равны между

собой. Как и прежде, концентрацию компонента, присутствующего в недостатке, можно найти из выражения для константы равновесия. Можно поступить иначе - записать, что, как и в любой другой точке титрования, потенциал системы в точке эквивалентности $E_{\text{т.э.}}$ определяется уравнениями

$$E_{\text{т.э.}} = E_{\text{Ce}}^{0, 4+} - 0.0591 \lg [\text{Ce}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}]$$

и

$$E_{\text{т.э.}} = E_{\text{Fe}}^{0, 3+} - 0.0591 \lg [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}].$$

Сложив эти два уравнения, получим

$$2E_{\text{т.э.}} = E_{\text{Ce}}^{0, 4+} + E_{\text{Fe}}^{0, 3+} - 0.0591 \cdot \lg [\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]/[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{3+}].$$

Следует отметить, что отношение концентраций в этом уравнении не является константой равновесия. Из стехиометрических рассуждений мы знаем, что **в точке эквивалентности**

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= [\text{Ce}^{3+}], \\ [\text{Fe}^{2+}] &= [\text{Ce}^{4+}]. \end{aligned}$$

Вот почему

$$E_{\text{т.э.}} = (E_{\text{Ce}}^{0, 4+} + E_{\text{Fe}}^{0, 3+})/2.$$

Равновесные концентрации реагирующих веществ можно легко рассчитать, зная потенциал системы в точке эквивалентности.

Пример 1. Рассчитайте концентрации реагентов и продуктов реакции в точке эквивалентности при титровании 0.100 н. раствора Fe^{2+} 0.100 н. раствором Ce^{4+} при 25°C, если оба раствора являются 1.0 М по H_2SO_4 .

В данном случае для вычисления потенциала в точке эквивалентности удобно воспользоваться формальными потенциалами:

$$E_{\text{т.э.}} = (+1.44 + 0.68)/2 = 1.06 \text{ В}.$$

Молярное отношение $[\text{Fe}^{3+}]$ и $[\text{Fe}^{2+}]$ в точке эквивалентности можно найти по уравнению Нернста:

$$\begin{aligned} +1.060 &= +0.680 - 0.0591 \lg [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}], \\ \lg [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] &= -0.38/0.0591 = -6.4, \\ [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] &= 4 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}$$

Ясно, что в точке эквивалентности большая часть Fe^{2+} превращена в Fe^{3+} . С учетом разбавления можно сказать, что концентрация ионов Fe^{3+} практически равна половине исходной концентрации ионов Fe^{2+} :

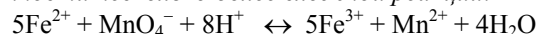
$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.100/2 - [\text{Fe}^{2+}] \cong 0.050 \text{ моль/л}.$$

Таким образом,

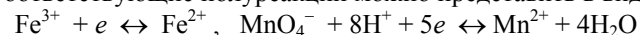
$$[\text{Fe}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-7} \cdot 0.050 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}.$$

Аналогичные результаты были бы получены, если уравнение Нернста применить для системы церий (IV) - церий (III).

Пример 2. Выведите уравнение для расчета потенциала в точке эквивалентности несколько более сложной реакции:



Соответствующие полуреакции можно представить в виде



Потенциал этой системы можно вычислить по уравнению

$$E = E_{\text{Fe}}^{\circ} - (0.0591/1) \lg [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$$

или

$$E = E_{\text{MnO}_4}^{\circ} - (0.0591/5) \lg [\text{Mn}^{2+}]/[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8$$

Для того, чтобы при объединении выражений, стоящих под знаком логарифма, концентрации различных частиц сократились, уравнение полуреакции для перманганата необходимо умножить на 5:

$$5E_{\text{т.э.}} = 5E_{\text{MnO}_4}^{\circ} - 0.0591 \cdot \lg [\text{Mn}^{2+}]/[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8$$

После сложения находим

$$5E_{\text{т.э.}} = E_{\text{Fe}}^{\circ} + 5E_{\text{MnO}_4}^{\circ} - (0.0591/1) \lg [\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8$$

Стехиометрия реакции в точке эквивалентности требует, чтобы

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}]$$

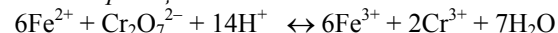
$$[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-]$$

Подстановка найденных соотношений и преобразование дают

$$E_{\text{т.э.}} = (E_{\text{Fe}}^{\circ} + 5E_{\text{MnO}_4}^{\circ})/6 - (0.0591/6) \lg (1/[\text{H}^+]^8)$$

Обратите внимание на то, что для данного титрования потенциал в точке эквивалентности зависит от pH.

Пример 3. Выведите уравнение для расчета потенциала в точке эквивалентности реакции



Решение. Поступая точно так же, как и в предыдущем примере, мы приходим к выражению

$$7E_{\text{т.э.}} = E_{\text{Fe}}^{\circ} + 6E_{\text{бихр}}^{\circ} - 0.0591 \cdot \lg [\text{Fe}^{2+}][\text{Cr}^{3+}]^2/[\text{Fe}^{3+}][\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}$$

В точке эквивалентности

$$[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$$

Подстановка этих соотношений в предыдущее выражение дает

$$7E_{\text{т.э.}} = (E_{\text{Fe}}^{\circ} + 6E_{\text{бихр}}^{\circ})/7 - (0.0591/7) \lg ([\text{Cr}^{3+}]^2/[\text{H}^+]^{14})$$

Заметим, что в последнем примере **потенциал в точке эквивалентности зависит не только от концентрации ионов водорода, но и от концентрации продукта реакции.** Потенциал в точке эквивалентности зависит от концентрации одного из участников реакции всякий раз, когда молярное отношение частиц, содержащих его в качестве реагента и продукта реакции, отличается от единицы.

IV.3.3. Зависимость потенциала от объема реагента

Форма кривой окислительно-восстановительного титрования зависит от природы рассматриваемой системы. Влияние некоторых важнейших факторов будет рассмотрено при построении типичных кривых титрования.

Пример 1. Постройте кривую титрования 50.00 мл 0.0500 н. раствора железа (II) 0.1000 н. раствором церия (IV), полагая, что оба раствора являются 1.0 М по H_2SO_4 .

В данном случае мы будем пользоваться формальными, а не стандартными потенциалами.

1) **Исходное значение потенциала.** Раствор не содержит ионов церия. Вследствие окисления железа (II) кислородом воздуха в растворе содержится небольшое неизвестное количество железа (III), поэтому, не зная этой величины, мы не можем рассчитать исходное значение потенциала.

2) **После добавления 5.00 мл раствора церия (IV).** После добавления данного объема окислителя в растворе появляются в ощутимых количествах три участника реакции, концентрация четвертого - церия (IV) - очень низка.

Равновесная концентрация церия (III) равна общей его концентрации за вычетом концентрации непрореагировавшего церия (IV):

$$[\text{Ce}^{3+}] = 5.00 \cdot 0.1000 / 55.00 - [\text{Ce}^{4+}] \cong 0.500 / 55.00.$$

Такое приближение вполне допустимо, поскольку константа равновесия реакции имеет большую величину. Аналогично

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5.00 \cdot 0.1000 / 55.00 - [\text{Ce}^{4+}] \cong 0.500 / 55.00.$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = (50.00 \cdot 0.0500 - 5.00 \cdot 0.100) / 55.00 + [\text{Ce}^{4+}] \cong 2.00 / 55.00.$$

Как уже было показано, потенциал системы можно рассчитать с помощью **любого из двух уравнений:**

$$E = E_{\text{Ce}}^{\circ} - 0.0591 \lg [\text{Ce}^{3+}] / [\text{Ce}^{4+}] = E_{\text{Fe}}^{\circ} - 0.0591 \lg [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}].$$

Второе уравнение в данном случае более удобно, поскольку входящие в него концентрации с приемлемым приближением известны. Подставляя в это уравнение равновесные концентрации железа (II) и железа (III), получаем

$$E = +0.68 - 0.0591 \cdot \lg (2.00 / 55.00) / (0.500 / 55.00) = +0.64 \text{ В.}$$

При использовании формального потенциала системы церий (IV) - церий (III) и равновесных концентраций этих ионов мы получили бы то же значение потенциала.

Таким же образом можно получить значения потенциалов, необходимые для построения кривой вплоть до точки эквивалентности. Ряд

этих данных приведен в табл.4.3. Для усвоения проверьте получение двух-трех значений потенциала.

3) **Потенциал в точке эквивалентности.** Выше мы уже видели, что для данного примера титрования потенциал в точке эквивалентности равен 1.06 В.

4) **После добавления 25.10 мл реагента.** Теперь раствор кроме эквивалентных количеств железа (III) и церия (III) содержит избыток церия (IV). Концентрация железа (II) будет очень мала, поэтому

$$[\text{Fe}^{3+}] = 25.00 \cdot 0.1000 / 75.10 - [\text{Fe}^{2+}] \cong 2.500 / 75.10$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = 25.00 \cdot 0.1000 / 75.10 - [\text{Fe}^{2+}] \cong 2.500 / 75.10$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = (25.10 \cdot 0.1000 - 50.00 \cdot 0.0500) / 75.10 + [\text{Fe}^{2+}] \approx 0.010 / 75.10.$$

Таблица 4.3

Изменение электродных потенциалов в процессе титрования 50 мл 0.0500 н. растворов железа (II) при концентрации H_2SO_4 , равной 1 М

Объем 0.10 н. раствора реагента, мл	Потенциал относительно СВЭ, В при	
	титровании раствором Ce^{4+}	титровании раствором MnO_4^-
5.00	0.64	0.64
15.00	0.69	0.69
20.00	0.72	0.72
24.00	0.76	0.76
24.90	0.82	0.82
25.00*	1.06*	1.37*
25.10	1.30	1.48
26.00	1.36	1.49
30.00	1.40	1.50

*) точка эквивалентности.

С точки зрения величины константы равновесия эти приближения вполне допустимы. Как и прежде, значение потенциала можно рассчитать по уравнению для системы железо (III) - железо (II). Однако на этой стадии удобнее использовать потенциал системы церий (IV) - церий (III), поскольку теперь известны равновесные концентрации этих ионов.

Поэтому

$$E = +1.44 - 0.0591 \lg [\text{Ce}^{3+}] / [\text{Ce}^{4+}] =$$

$$= +1.44 - 0.0591 \lg (2.500 / 75.10) / (0.010 / 75.10) = +1.30 \text{ В.}$$

Аналогично рассчитаны значения потенциалов после точки эквивалентности, которые приведены в табл.4.3.

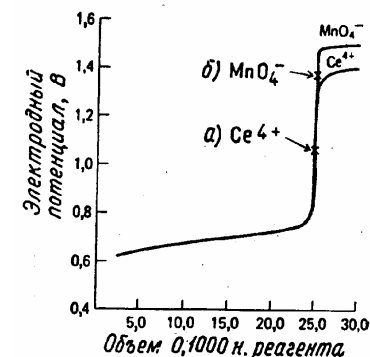


Рис.4.4. Кривые титрования 50.00 мл 0.0500 н. раствора Fe(II) 0.1000 н. раствором Ce(IV) (кривая 1) и 0.1000 н. раствором KMnO_4 (кривая 2).

а) точка эквивалентности при титровании раствором Ce^{4+} ;

б) точка эквивалентности при титровании раствором KMnO_4 .

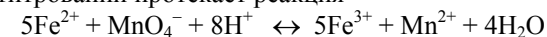
Процесс титрования железа (II) церием (IV) представлен кривой 1 на рис.4.4. Ее форма сходна с формой кривых в методе кислотно-основного, осадительного и комплексонометрического титрования. На приближение точки эквивалентности указывает резкое изменение функции по оси ординат. Титрование 0.01 М растворами реагентов описывается кривой, идентичной практически во всех отношениях только что построенной, поскольку электродный потенциал от разбавления не зависит.

Рассмотренная кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности, так как молярное соотношение концентраций окислителя и восстановителя равно единице. Из приведенного ниже примера будет ясно, что кривая титрования будет асимметричной, если это отношение отличается от единицы.

Пример 2. Постройте кривую титрования 50.00 мл 0.0500 н. раствора железа (II) 0.1000 н. раствором KMnO_4 . Для удобства предположим, что оба раствора являются 1.0 М по H_2SO_4 .

Так как формальный потенциал системы $\text{Mn(VII)} - \text{Mn(II)}$ неизвестен, будем использовать стандартный потенциал, равный 1.51 В.

При титровании протекает реакция



Следует отметить, что в уравнение Нернста входят молярные концентрации, а не нормальности растворов. В рассматриваемой реак-

ции для частиц, содержащих марганец, молярность равна одной пятой нормальности раствора.

1) **Потенциалы до точки эквивалентности.** До точки эквивалентности потенциалы легко рассчитать, зная равновесные концентрации железа (II) и железа (III) в растворе.

2) **Потенциал в точке эквивалентности.** В точке эквивалентности потенциал для данной реакции рассчитывают по уравнению

$$E_{т.э.} = (E^{\circ}_{Fe^{3+}} + 5E^{\circ}_{MnO_4^-})/6 - (0.0591/6) \lg (1/[H^+]^8)$$

Серная кислота нацело диссоциирует по первой стадии и частично по второй стадии. Если диссоциацией по второй ступени пренебречь, то это означает, что концентрация ионов водорода равна

$$[H_3O^+] = [HSO_4^-] = 1 \text{ моль/л},$$

следовательно,

$$E_{т.э.} = (E^{\circ}_{Fe^{3+}} + 5E^{\circ}_{MnO_4^-})/6 - (0.0591/6) \lg (1/[H^+]^8) = [0.68 + 5(+1.51)]/6 - (0.0591/6) \lg 1/(1.0)^8 = 1.37 \text{ В}.$$

3) **Потенциалы за точкой эквивалентности.** Если добавлено 25.10 мл 0.100 н. раствора $KMnO_4$, то равновесные концентрации с учетом стехиометрии реакции равны:

$$[Fe^{3+}] = 25.00 - 0.1000/75.10 - [Fe^{2+}] \cong 2.500/75.10.$$

$$[Mn^{2+}] = (1/5)(50.00 - 0.0500/75.10 - [Fe^{2+}]) \cong 0.500/75.10,$$

$$[MnO_4^-] = (1/5)\{(25.10 - 0.1000 - 50.00 - 0.0500)/75.10 + [Fe^{2+}]\} \cong 2.0 \cdot 10^{-3} / 75.10.$$

Теперь целесообразно рассчитать электродный потенциал по стандартному потенциалу системы марганец (VII) - марганец (II):

$$E = 1.51 - (0.0591/5) \lg [Mn^{2+}]/[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8 = 1.51 - (0.0591/5) \lg (0.500/75.10)/(1.0)^8 (2 \cdot 10^{-3})/75.10 = 1.48 \text{ В}.$$

Дополнительные данные, полученные тем же способом, приведены в табл.4.3.

На рис.4.4 представлены кривые титрования железа (II) растворами перманганата и церия (IV). Можно заметить, что обе кривые аналогичны до тех пор, пока не оттитровано 99.9% железа (II), однако потенциалы в точках эквивалентности совершенно различны. Более того, кривая титрования перманганатом в заметной степени асимметрична, причем за точкой эквивалентности потенциал увеличивается незначительно. Наконец, скачок потенциала на кривой титрования перманганатом несколько больше вследствие более высокого значения константы равновесия этой реакции.

Влияние концентрации на кривые окислительно-восстановительного титрования

Важно отметить, что функция, откладываемая по ординате $E_{сис\tau}$, в предыдущих вычислениях обычно определялась *логарифмом отношения* концентрации, и, следовательно, эта функция в значительном интервале *не зависит от разбавления*. Вследствие этого кривые окислительно-восстановительного титрования заметно отличаются от кривых титрования в реакциях других типов тем, что не зависят от концентрации определяемого вещества и реагента. [Если раствор разбавлен настолько, что реакция протекает не полностью, $E_{сис\tau}$ будет, естественно, изменяться при дальнейшем разбавлении].

Влияние полноты протекания реакции на кривые окислительно-восстановительного титрования

Аналогично тому, что наблюдалось и в реакциях других типов, изменение функции по ординате вблизи точки эквивалентности становится заметнее, поскольку увеличивается полнота протекания реакции. На рис.4.5 представлены результаты титрования гипотетического определяемого вещества А со стандартным потенциалом 0.2 В различными реагентами, имеющими стандартные потенциалы от 0.4 до 1.2 В. Соответствующие константы равновесия реакции изменяются в интервале от $2 \cdot 10^3$ до $9 \cdot 10^{16}$. Ясно, что с увеличением полноты протекания реакции электродный потенциал системы увеличивается. Кривые на рис.4.5 построены в предположении, что и окислитель, и восстановитель подвергаются одноэлектронному изменению.

Если бы оба реагента подвергались двухэлектронному превращению, изменение потенциала в интервале от 24.9 до 25.1 мВ было бы больше примерно на 0.14 В.

IV.3.4. Титрование смесей

На кривых титрования раствора, содержащего два окислителя или два восстановителя, наблюдаются два скачка, если между стандартными потенциалами титруемых веществ имеется достаточно большое различие. Если оно составляет более 0.2 В, конечные точки отчетливо различимы, что позволяет определить каждый компонент.

Это напоминает титрование двух кислот с различающимися константами диссоциации или двух ионов, образующих с одним и тем же реагентом осадки различной растворимости. Кроме того,

поведение ряда окислительно-восстановительных систем аналогично поведению многоосновных кислот или оснований. Для примера рассмотрим две полуреакции:

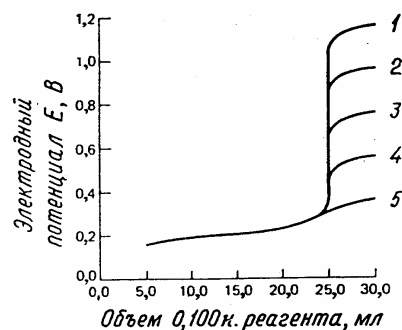
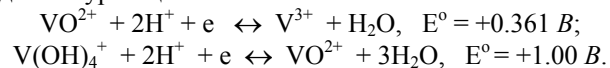
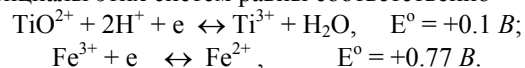


Рис.4.5. Титрование 50.00 мл 0.0500 н. раствора гипотетического вещества А. Предполагается, что $E^\circ_A = 0.200 \text{ В}$. Для реагентов R (1-5) E°_R соответственно равны 1.20; 1.00; 0.80; 0.60 и 0.40 В.

	1	2	3	4	5
$(E^\circ_R - E^\circ_A), \text{В}$	1.00	0.80	0.60	0.40	0.20
$K_{\text{равн}}$	$8.9 \cdot 10^{16}$	$3.6 \cdot 10^{13}$	$1.5 \cdot 10^{10}$	$6.0 \cdot 10^6$	$2.4 \cdot 10^3$

На кривой титрования V^{3+} таким сильным окислителем, как перманганат, наблюдаются два перегиба: **первый** соответствует окислению V^{3+} до VO^{2+} , а **второй** — окислению VO^{2+} до $\text{V}(\text{OH})_4^+$. Другим типичным примером может служить ступенчатое окисление молибдена (+3) сначала до степени окисления +5, а затем до +6. В этом случае на кривой титрования вновь будут наблюдаться отчетливые перегибы, поскольку разность потенциалов между соответствующими полуреакциями составляет около 0.4 В.

Построение кривых титрования для любых смесей не представляет сложностей, если между стандартными потенциалами существует достаточно большое различие. Примером может служить титрование перманганатом раствора, содержащего железо (II) и титан (III). Стандартные потенциалы этих систем равны соответственно



Первые порции добавленного перманганата расходуются на реакцию с более легко окисляющимся ионом титана (III). До тех пор,

пока в растворе имеется значительная концентрация этих частиц, потенциал системы не может достичь настолько высокого значения, чтобы в заметной степени изменить концентрацию ионов железа (II). Таким образом, первую часть кривой титрования можно определить стехиометрическим соотношением концентраций титана (III) и титана (IV) по уравнению

$$E = +0.1 - 0.0591 \lg [\text{Ti}^{3+}]/[\text{TiO}^{2+}][\text{H}^+]^2.$$

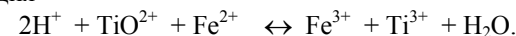
Поэтому первая часть кривой практически идентична кривой титрования индивидуального раствора титана (III). За первой точкой эквивалентности раствор содержит значительные количества ионов железа (II) и железа (III), и значения потенциалов для построения кривой титрования удобнее вычислить по уравнению

$$E = +0.77 - 0.0591 \lg [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}].$$

Во всей этой области и за второй точкой эквивалентности кривая практически идентична кривой титрования индивидуального раствора иона железа (II) (см. рис.4.4). Таким образом, не определен только потенциал в первой точке эквивалентности. Для его определения удобно сложить уравнения Нернста для потенциалов железа (II) и титана (III). Поскольку потенциалы окислительно-восстановительных систем при равновесии равны, можно написать

$$2E = +0.1 + 0.77 - 0.0591 \lg [\text{Ti}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}][\text{TiO}^{2+}][\text{H}^+]^2.$$

Основным источником ионов железа (III) в растворе в этой точке является реакция



Следовательно, мы можем записать

$$[\text{Fe}^{2+}] \cong [\text{Ti}^{3+}].$$

Подстановка этого соотношения в предыдущее уравнение для потенциала дает

$$E = +0.87/2 - (0.0591/2) \lg [\text{Fe}^{2+}]/[\text{TiO}^{2+}][\text{H}^+]^2.$$

И наконец, положив, что $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{TiO}^{2+}]$ практически равны их общим концентрациям, можно вычислить потенциал в точке эквивалентности.

Кривая титрования смеси железа (II) и титана (III) представлена на рис.4.6.

IV.3.5. Окислительно-восстановительные индикаторы

Мы видели, что в точке эквивалентности окислительно-восстановительного титрования происходит существенное изменение электродного потенциала системы. Существует несколько способов об-

наружения этого изменения потенциала, пригодных для определения конечной точки титрования.

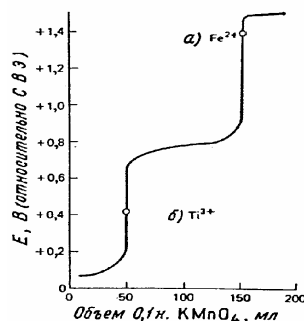


Рис.4.6. Кривые титрования 50.0 мл раствора, содержащего 0.100 М Ti^{3+} и 0.200 М Fe^{2+} , 0.100 н. раствором MnO_4^- . Предполагается, что в процессе титрования концентрация $[H^+] = 1.00$ моль/л.

- а) точка эквивалентности для Fe^{2+} ;
б) точка эквивалентности для Ti^{3+} .

IV.3.5.1. Химические индикаторы

Известны два типа индикаторов для окислительно- восстановительного титрования: **специфические индикаторы** - вещества, вступающие в химическую реакцию с одним из участников титрования, и **истинные окислительно-восстановительные индикаторы**, реагирующие на изменение потенциала системы, а не на появление или исчезновение отдельных веществ в процессе титрования.

Специфические индикаторы

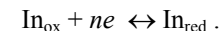
Для получения наиболее точных результатов количественного анализа требуется, чтобы окраска любого окислительно-восстановительного индикатора изменялась в окрестностях конечной точки титрования (точки эквивалентности). Наиболее известным специфическим индикатором является крахмал, образующий с триодид-ионами комплекс темно-синего цвета. Образование этого комплекса указывает на достижение конечной точки титрования, когда иод либо выделяется в результате реакции, либо расходуется. Другой специфический индикатор - роданид калия. В его присутствии можно оттитровать железо (III) раствором сульфата титана (III). Конечную точку

обнаруживают по исчезновению окраски роданидного комплекса железа (III) вследствие заметного изменения концентрации железа (III) в точке эквивалентности.

Истинные окислительно-восстановительные индикаторы

Эти индикаторы находят более широкое применение, поскольку их поведение зависит только от изменения потенциала системы.

Полуреакцию, соответствующую изменению окраски типичного истинного окислительно-восстановительного индикатора, можно представить в виде



Если индикаторная реакция обратима, то

$$E = E^0 - (0.0591/n) \lg [In_{red}]/[In_{ox}].$$

Обычно изменение окраски окисленной формы индикатора до окраски восстановленной формы сопровождается изменением отношения концентраций в 100 раз, т.е. отношение

$$[In_{red}]/[In_{ox}] \geq 1/10 \text{ меняется до } [In_{red}]/[In_{ox}] \leq 1/10$$

Подставив эти величины в уравнение Нернста, можно найти условие, необходимое для полного изменения окраски типичного индикатора.

[Следует отметить, что в процессе восстановления некоторых индикаторов участвуют протоны; в этом случае интервал потенциалов перехода окраски зависит от pH].

$$E = E^0 \pm 0.0591/n$$

Из этого уравнения следует, что заметное изменение окраски типичного индикатора наблюдается в том случае, когда титрант вызывает сдвиг потенциала системы на величину, равную примерно $(0.118/n)$ В. Для многих индикаторов $n = 2$, поэтому достаточно, чтобы потенциал изменился на 0.059 В.

Потенциал, при котором наблюдается изменение окраски, зависит от стандартного потенциала данной индикаторной системы. В табл.4.4 представлены некоторые индикаторы, которые можно применять в интервале потенциалов вплоть до +1.25 В.

Комплексы железа (II) с 1,10-фенантролином

Класс органических соединений, известных под названием 1,10-фенантролинов (или о-фенантролинов), образует устойчивые комплексы с железом (II) и некоторыми другими ионами. Исходное соединение содержит два атома азота, причем каждый из них может образовать

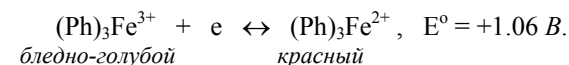
ковалентную связь с ионом железа (II). Каждый ион железа координирует три молекулы 1,10-фенантролина, образуя комплекс, который иногда называют ферроином, его формулу удобно записывать в виде $(\text{Ph})_3\text{Fe}^{2+}$.

Таблица 4.4

Свойства некоторых окислительно-восстановительных индикаторов

Индикатор	Окраска		Потенциал перехода, В	Условия
	окисл. формы	восст. формы		
5-нитро-1,10-фенантролин-ат железа (II)	Бледно-голуб.	Красно-фиолет.	+1.25	1M H_2SO_4
2,3-Дифенил-амино-дикарб. кислота	Сине-фиолет.	Бесцветн.	+1.12	7-10M H_2SO_4
1,10-Фенантролинат железа (II)	Бледно-голуб.	Красная	+1.11	1M H_2SO_4
Эриоглюцин А	Красная	Желто-зеленая	+0.98	0.5M H_2SO_4
Дифениламиносульфокислота	Красно-фиолет.	Бесцветн.	+0.85	Разбавлен. кислота
Дифениламин	Фиолет.	Бесцветн.	+0.76	Разбавлен. кислота
п-Этоксикризоидин	Желтая	Красная	+0.76	Разбавлен. кислота
Метиленовый синий	Синяя	Бесцветн.	+0.53	1M кислота
Индиготетрасульфонат	Синяя	Бесцветн.	+0.36	1M кислота
Феносафранин	Красная	Бесцветн.	+0.28	1M кислота

Ион железа в ферроине подвергается обратимой окислительно-восстановительной реакции, которую можно записать в виде



Комплекс железа (III) имеет бледно-голубой цвет. В результате восстановления его окраска из почти бесцветной переходит в красную. Поскольку переход окраски очень заметен, конечная точка обычно фиксируется, когда около 10% индикатора находится в виде комплекса железа (II). Потенциал перехода окраски составляет примерно +1.11 В в 1 М серной кислоте.

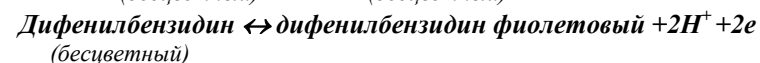
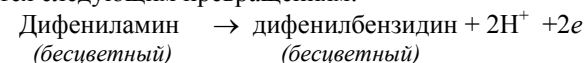
Из всех окислительно-восстановительных индикаторов лишь один ферроин обладает почти идеальными свойствами: резким переходом окраски, легкостью приготовления его растворов и их устойчивостью.

В отличие от окисленных форм многих индикаторов окисленная форма ферроина исключительно устойчива к действию сильных окислителей. Индикатор реагирует быстро и обратимо. При температуре выше 60°C ферроин разлагается.

Дифениламин и его производные

Одним из первых известных истинных окислительно-восстановительных индикаторов был дифениламин $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$. Это соединение было предложено в 1924 г. Кнопом для титрования железа (II) бихроматом.

Полагают, что в присутствии сильного окислителя дифениламин подвергается следующим превращениям:



Первая реакция, соответствующая образованию бесцветного дифенилбензидина (из двух молей дифениламина), необратима. Вторая, протекающая с образованием фиолетового продукта (в результате внутримолекулярной перегруппировки), может быть обратимой и представляет истинную индикаторную реакцию.

Окислительно-восстановительный потенциал для второй реакции равен примерно +0.76 В. Несмотря на то, что в результате реакции выделяются ионы водорода, изменение кислотности мало влияет на величину потенциала, что можно объяснить ассоциацией ионов водорода с окрашенным продуктом реакции.

Дифениламин как индикатор имеет некоторые недостатки. Например, поскольку его растворимость в воде незначительна, его готовят

в довольно концентрированных растворах серной кислоты. Применению индикатора мешают вольфрамат-ионы и ионы ртути (II).

Этих недостатков лишена дифениламиносульфокислота (производное дифениламина), для приготовления водных растворов которой можно использовать бариевую или натриевую соль этой кислоты. Эта соль ведет себя практически так же, как и исходное соединение (дифениламиносульфокислота). Переход окраски соли выражен несколько более резко и соответствует ее изменению от бесцветной через зеленую в темно-фиолетовую. Потенциал перехода окраски равен примерно $+0.8\text{ В}$ и не зависит от концентрации кислоты. Сульфопроизводные в настоящее время широко применяются в качестве окислительно-восстановительных индикаторов.

Иод-крахмальный раствор

Наиболее часто крахмал служит специфическим индикатором при титровании иодом. Однако было установлено, что раствор крахмала, содержащий небольшое количество иода или иодид-иона, действует как истинный окислительно-восстановительный индикатор. В присутствии сильного окислителя отношение концентраций иод - иодид велико, и наблюдается синяя окраска иод-крахмального комплекса. Наоборот, в присутствии сильного восстановителя преобладают иодид-ионы и синяя окраска исчезает. Таким образом, при титровании многих сильных восстановителей различными сильными окислителями индикаторная система изменяет окраску из бесцветной до синей. Изменение окраски почти не зависит от химического состава реагентов, а определяется только потенциалом системы в точке эквивалентности.

IV.3.5.2. Выбор химических индикаторов

Возвращаясь к рис.4.5, мы видим, что все индикаторы, указанные в табл.4.4 за исключением первого [5-Нитро-1.10-фенантролилат железа (II)] и последнего (Феносафранин), пригодны для титрования реагентом 1 (рис.4.5). С другой стороны, в случае применения реагента 4 можно применять только индиготетрасульфонат. Изменение потенциала при титровании реагентом 5 слишком незначительно, чтобы его можно было с удовлетворительной точностью обнаружить с помощью индикатора. Если хотят добиться минимальной ошибки, разность стандартных потенциалов реагента и определяемого вещества для реакции, сопровождающейся переходом одного электрона, должна превы-

шать 0.4 В , а для двухэлектронной реакции необходима разность порядка 0.25 В .

Выводы, основанные на вычислениях, проведенных в данной работе, полезны в качестве руководства при выборе условий проведения реакций и индикаторов для окислительно-восстановительного титрования. Так, например, кривые на рис.4.4 и 4.5 четко определяют интервал потенциалов, внутри которого происходит переход окраски индикатора, применяющегося для титрования.

Вопросы для самоконтроля:

1. Какие реагенты обладают сильным и слабым сродством к электронам?
2. Что характеризует относительная электроотрицательность?
3. Для чего применяют солевой мостик при составлении гальванического элемента?
4. Что такое гальваническая ячейка?
5. Какой электрод называют катодом, а какой – анодом?
6. Какие процессы протекают на катоде и аноде?
7. Можно ли определить абсолютный электродный потенциал?
8. Что представляет собой водородный электрод? Напишите электрохимическую реакцию.
9. В каком случае говорят о стандартном водородном электроде?
10. Как можно измерить потенциал металлического электрода?
11. Какое уравнение применяют для расчета электродного потенциала металлического электрода?
12. При какой разнице в стандартных электродных потенциалах компонентов смеси веществ можно выполнить дифференцированное титрование?
13. Влияет ли концентрация ионов водорода на величину потенциала ред-окс системы, если процесс протекает в кислой или иной среде?
14. Каков принцип использования химических индикаторов в ред-окс системах?

Изучив данную главу, Вы должны знать:

1. Принципы составления гальванических элементов.
2. Уравнение Нернста и факторы, влияющие на величину электродного потенциала (активность потенциалопределяющих ионов, pH, температура, число электронов, участвующих в ред-окс реакциях и др.).

3. Методику оценки электродных потенциалов со стандартным водородным электродом.
4. Связь стандартных потенциалов систем с константой равновесия.
5. Уравнения для расчетов электродных потенциалов окислительно–восстановительных систем при ред–окс титровании.
6. Прогнозирование и возможности дифференцированного титрования окислительно–восстановительных систем по величинам стандартных электродных потенциалов.
7. Свойства окислительно–восстановительных индикаторов.

Уметь:

1. Составлять гальванические цепи.
2. Представлять электрохимические реакции на катоде и аноде.
3. Конструировать кривые титрования по рассчитанным потенциалам ред–окс систем.
4. Выбирать приемлемые окислительно–восстановительные индикаторы.
5. По величинам E_0 прогнозировать окислительные и восстановительные свойства систем.

IV.4. ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

(При выполнении лабораторных работ можно воспользоваться контролирующей и расчетной программой – см. Прил.VI).

Окислительно-восстановительное титрование основано на взаимодействии определяемого вещества со стандартным раствором окислителя или восстановителя. Чтобы титрование имело смысл, определяемое вещество перед началом титрования должно полностью существовать в единственной степени окисления. Для выполнения этого условия часто требуется вспомогательный окислитель или восстановитель.

Сначала рассмотрим вспомогательные реагенты, регулирующие степень окисления определяемого вещества, затем перейдем к свойствам и применению некоторых обычных стандартных окислителей и восстановителей.

IV.4.1. Вспомогательные реагенты

На стадиях, предшествующих окислительно-восстановительному титрованию, определяемое вещество часто присутствует более чем в одной степени окисления. Например, если сплав железа растворить в кислоте, образуется смесь железа (II) и железа (III). Следовательно, перед тем как титровать железо, необходимо добавить реагент, который количественно переведет элемент либо в двухвалентное состояние для титрования стандартным раствором окислителя, либо в трехвалентное состояние для титрования стандартным раствором восстановителя. Такой вспомогательный реагент должен обладать определенными свойствами. Он должен быть достаточно сильным окислителем или восстановителем, чтобы количественно перевести определяемое вещество в нужное состояние окисления, но при этом он не должен переводить другие компоненты раствора в состояние окисления, в котором они также реагируют с титрантом. Другое требование состоит в том, чтобы избыток реагента можно было легко удалить из раствора, так как он почти всегда мешает титрованию, реагируя со стандартным раствором. Так, реагент, который должен количественно перевести железо в двухвалентное состояние для титрования стандартным раствором перманганата, должен быть хорошим восстановителем. Если из раствора не удалить избыток реагента, оставшийся после восстановления, это неизбежно приведет к расходу перманганата.

Реагенты, наиболее часто применяющиеся для предварительной обработки пробы, описываются в следующих разделах.

IV.4.2. Окислители

Висмутат натрия

Висмутат натрия - чрезвычайно сильный окислитель, способный количественно превратить марганец (II) в перманганат. Он существует в виде малорастворимого твердого соединения неопределенного состава. Его формулу обычно записывают в виде NaBiO_3 . При взаимодействии висмут (V) переходит в более обычное трехвалентное состояние. Обычно раствор, который необходимо окислить, кипятят с избытком твердого окислителя, а затем избыток реагента отфильтровывают.

Персульфат аммония

В кислых растворах реактив персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ является очень сильным окислителем, превращающим хром в бихромат, церий (III) в церий (IV) и марганец (II) в перманганат по соответствующей полуреакции

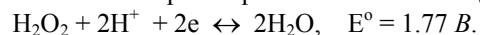


Окисление катализируется следами иона серебра. Избыток реагента легко разрушается при кипячении раствора в течение нескольких минут:

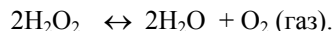


Перекиси (пероксиды) натрия и водорода

Перекиси являются удобными окислителями. Используют и твердую натриевую соль, и разбавленные растворы кислоты. Полуреакция для перекиси в кислом растворе записывается в виде



Избыток реагента легко разлагается при непродолжительном кипячении:



IV.4.3. Восстановители. Металлы

Рассмотрение данных из таблиц стандартных окислительных потенциалов (см. Табл.4.2) позволяет обнаружить хорошие восстановите-

ли среди чистых металлов. Для проведения предварительного восстановления удобны цинк, кадмий, алюминий, свинец, никель, медь, ртуть и серебро.

IV.4.4. Перманганатометрия

Перманганат калия - сильный окислитель, один из наиболее применяемых стандартных окислителей. Окраска раствора перманганата настолько интенсивна, что индикатор обычно не требуется. Существенным недостатком реагента является его способность окислять хлорид-ион, поскольку соляная кислота - часто применяемый растворитель. Разнообразие возможных продуктов реакции может иногда приводить к неопределенности стехиометрии окисления перманганатом. Наконец, растворы перманганата не очень устойчивы.

Титрование перманганатом является одним из самых распространенных и доступных ред-окс-методов объемного анализа, широко применяемых в химико-аналитической практике в заводских, научно-исследовательских и учебных лабораториях. Методами перманганатометрии можно определять разнообразные неорганические и органические вещества.

а) **Восстановители:** металлы (Fe, Bi, Ag, Cd, Zn, редкоземельные металлы и др.), неметаллы (Sb, As, P и др.), ионы низших степеней окисления, способные давать соединения элементов высших степеней окисления (Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+ , Ti^{3+} , V^{3+} , V^{4+} , W^{4+} , As^{3+} и др.), заряженные ионы неметаллов (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и др.), комплексные анионы-восстановители (SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , CN^- , NO_2^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), поли- и оксикарбоновые кислоты, альдегиды, муравьиную, мочевую, аскорбиновую, сульфоновую кислоты, сахара, полифенолы, ненасыщенные соединения и др.

б) **Окислители:** Fe^{3+} , Ce^{IV} , V^{V} , Mo^{VI} , W^{VI} , Cr^{6+} , MnO_2 , PbO_2 , NO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- , IO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и др.

Титрование перманганатом может осуществляться прямым, обратным и косвенным методами. Прямым методом титрования определяют многие восстановители, которые легко без потерь окисляются перманганатом. Методы обратного титрования обычно применяют для определения восстановителей, которые окисляются перманганатом слишком медленно, и окислителей, которые предварительно восстанавливаются соответствующими восстановителями до соединений низших степеней окисления.

Для определения многих веществ, не окисляющихся перманганатом в строго эквивалентных количественных отношениях и для кото-

рых неприменимы методы обратного титрования, применяют косвенные методы титрования перманганатом. Поясним это на следующем примере.

Многие металлы (например, серебро), или соединения элементов низших степеней окисления (например, Cu^+) непосредственно не могут быть оттитрованы перманганатом ни прямым, ни обратным методами титрования. В этом случае можно прибегнуть к предварительному их окислению действием Fe^{3+} . Для этой цели обычно применяют раствор железных квасцов, не содержащий свободного кислорода. Образующиеся при этом в эквивалентном количестве по отношению определяемого металла ионы Fe^{2+} затем титруют перманганатом.

IV.4.4.1. Преимущества и недостатки перманганатометрического метода

По сравнению с другими методами окисления-восстановления рассматриваемый метод отличается рядом преимуществ.

1. Исходные стандартные растворы перманганата окрашены в малиново-красный цвет. Поэтому конечную точку титрования можно определять по розовой окраске титруемого раствора при титровании прямым методом или по исчезновению окраски при титровании обратным методом, не применяя окислительно-восстановительных индикаторов.

2. Титрование перманганатом можно осуществлять в кислой, щелочной и даже в нейтральной средах.

3. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ достаточно высок ($E^0=1.51 \text{ В}$). Поэтому многие вещества, которые невозможно оттитровать растворами более слабых окислителей, можно легко определять изучаемым методом.

4. Перманганат также применяют для определения веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами. Такого рода определения основаны на осаждении определяемых ионов в виде малорастворимых соединений, получаемых при действии восстановителей (например, оксалатов), и последующем титровании перманганатом избытка восстановителя, или ионов осадителя, связанных в осадок.

Этому методу присущи и некоторые недостатки. Существенным недостатком реагента является его способность окислять хлорид-ион, поскольку соляная кислота - часто применяемый растворитель. Поэтому избегают применять хлороводородную кислоту для подкисления титруемого раствора. Разнообразие возможных продуктов реакции может

иногда приводить к неопределенности стехиометрии окисления перманганатом. Наконец, растворы перманганата не очень устойчивы.

Состояние динамических равновесий, устанавливающихся в процессе титрования перманганатом, зависит от различных факторов, поэтому определения необходимо проводить при строго определенных условиях, рекомендуемых методиками анализа.

IV.4.4.2. Реакции перманганат-иона

Наиболее часто перманганат калия применяют в виде 0.05, 0.1 н. или более концентрированных растворов в минеральных кислотах. В этих условиях продуктом реакции является ион марганца (II):



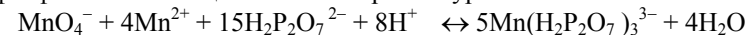
Хотя механизм образования марганца (II) часто сложен, окисление большинства веществ в кислых растворах протекает быстро. Заметным исключением является реакция со щавелевой кислотой, требующая повышенной температуры, и реакция с мышьяком (III), для протекания которой необходим катализатор.

В слабо кислых ($\text{pH} > 4$), нейтральных или слабо щелочных растворах восстановление перманганата обычно протекает с участием трех электронов, и в результате образуется коричневый осадок диоксида марганца MnO_2 . В этих условиях перманганатом можно оттитровать некоторые вещества: например, цианид окисляется до цианата; сульфид, сульфит и тиосульфат - до сульфата; марганец (II) - до диоксида марганца; гидразин - до азота.

Растворы марганца (III) неустойчивы из-за реакции диспропорционирования



Однако ион марганца (III) образует несколько достаточно устойчивых комплексов, обуславливающих существование марганца в состоянии +3 в водных растворах. Этот факт был использован для титрования марганца (II) перманганатом в растворах с высокой концентрацией пирофосфат-иона. Реакцию можно выразить уравнением



Титрование проводят в интервале pH 4-7.

В растворах гидроксида натрия с концентрацией выше 1 н. перманганат-ион восстанавливается с участием одного электрона, образуя MnO_4^{2-} . Окислением перманганатом в щелочных растворах можно воспользоваться для определения некоторых органических соединений.

IV.4.4.3. Конечная точка

Одним из наиболее очевидных достоинств перманганата калия является интенсивная фиолетовая окраска, которая обычно служит индикатором при титровании. Чтобы придать заметную окраску 100 мл воды, достаточно всего лишь 0.01-0.02 мл 0.02 М (0.1 н.) раствора перманганата калия. В случае очень разбавленных растворов перманганата конечную точку устанавливают по изменению окраски дифениламинсульфоокислоты или комплекса железа (II) с 1,10-фенантролином.

Окраска перманганата в конечной точке неустойчива и постепенно обесцвечивается в результате взаимодействия избытка перманганата с ионом марганца (II), присутствующим в конечной точке в относительно большом количестве:

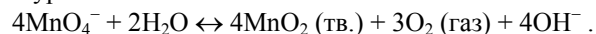


Константа равновесия этой реакции (ее легко рассчитать из значений стандартных потенциалов двух полуреакций) имеет значение порядка 10^{47} . Таким образом, даже в сильно кислом растворе концентрация перманганата, сосуществующего в равновесии с ионом марганца (II), мала. Но скорость установления этого равновесия тоже мала, поэтому окраска в конечной точке ослабляется постепенно.

Интенсивная окраска раствора перманганата осложняет измерение объемов реагента в бюретке. Поэтому более удобно за точку отсчета принимать поверхность жидкости, а не нижнюю часть мениска.

IV.4.4.4. Устойчивость растворов перманганата

Водные растворы перманганата недостаточно устойчивы из-за способности перманганат-иона окислять воду. Этот процесс можно представить уравнением



Хотя величина константы этого равновесия указывает на то, что образующиеся продукты в нейтральной среде устойчивы, реакция протекает так медленно, что правильно приготовленный раствор перманганата довольно устойчив. Установлено, что его разложение ускоряется на свету, при нагревании, под действием кислот, оснований, ионов марганца (II) и диоксида марганца. Влияние этих факторов необходимо свести к минимуму, чтобы получить устойчивый раствор реагента. Разложение растворов перманганата ускоряется в присутствии диоксида марганца. Поскольку диоксид марганца является также и продуктом разложения перманганата, этот осадок оказывает *автокаталитический* эффект на процесс разложения.

При длительном стоянии раствора перманганата в бюретке часто наблюдается фотохимический катализ процесса его разложения. Образование коричневых пятен диоксида марганца указывает на то, что концентрация реагента изменилась.

Как правило, следует избегать нагревания кислых растворов, содержащих избыток перманганата, поскольку ошибку, вызванную разложением реагента, нельзя правильно скомпенсировать проведением холостого опыта. В то же время вполне допустимо титрование горячих кислых растворов восстановителей непосредственно раствором перманганата, так как в любой момент титрования концентрация окислителя не будет настолько большой, чтобы вызвать заметную ошибку.

IV.4.4.5. Приготовление, стандартизация и хранение растворов перманганата

Твердый перманганат калия, обычно применяемый для приготовления растворов перманганата, всегда в какой-то степени загрязнен диоксидом марганца, и вследствие этого по точной навеске нельзя приготовить стандартные растворы перманганата.

Чтобы получить достаточно устойчивый раствор перманганата, принимают ряд мер предосторожности. Пожалуй, наиболее важным фактором, влияющим на устойчивость перманганата, является каталитическое действие диоксида марганца. Эта примесь содержится в исходном препарате, а также образуется при окислении перманганатом органических веществ из воды, применяемой для приготовления раствора. Удаление диоксида марганца фильтрованием заметно повышает устойчивость растворов перманганата. Перед фильтрованием следует выждать некоторое время, чтобы произошло полное окисление примесей в воде. Для ускорения реакции окисления раствор можно прокипятить. Для фильтрования нельзя применять бумажный фильтр, так как он реагирует с перманганатом, образуя диоксид марганца.

Стандартные растворы нужно хранить в темноте. Если в растворе замечен какой-либо осадок, его необходимо отфильтровать и повторно стандартизировать раствор. В любом случае повторная стандартизация через неделю-другую является хорошей профилактической мерой.

Для работы обычно готовят 1.0 - 2.0 л 0.05н. или 0.1 н. раствора перманганата калия. Если титрование проводят в кислой среде, то молярная масса эквивалента равна $(M/5) = 158.04/5 = 31.608 \text{ г}$.

Навеску, рассчитанную для приготовления нужного объема раствора KMnO_4 заданной нормальности, отвешивают на технических весах в бюксе или на часовом стекле и растворяют в требуемом количестве

ве дистиллированной воды в конической колбе с притертой стеклянной пробкой. Воду отмеривают цилиндром. Перманганат калия растворяется медленно, поэтому рекомендуется его предварительно измельчить. Приготовленный раствор взбалтывают и оставляют стоять 7-8 дней. В течение этого времени имеющиеся в нем примеси окисляются. Выделившийся осадок диоксида марганца, как было описано выше, отфильтровывают через воронку со стеклянной ватой или сливают раствор при помощи сифона. Часто для ускорения приготовления раствора перманганата рекомендуется нагреть его в конической колбе до кипения, охладить и после этого отфильтровать осадок.

Иногда стандартный раствор перманганата готовят не из навески KMnO_4 , а из его раствора.

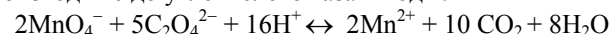
Приготовленный раствор, защищенный от света в темной стеклянной бутылки или в склянке, обернутой защитной черной бумагой, сохраняется достаточно долго.

IV.4.4.5.1. Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте, оксалатам натрия, аммония

Установочные вещества. Титр раствора перманганата калия устанавливают по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - щавелевой кислоте, оксалату аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, мышьяковистому ангидриду As_2O_3 , гексацианоферрату (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, по металлическому железу и некоторым другим веществам.

Наиболее удобны как установочные вещества щавелевая кислота и ее соли, так как они легко могут быть очищены от примесей перекристаллизацией из воды.

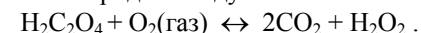
В кислом растворе перманганат окисляет щавелевую кислоту или ее производные до углекислого газа и воды:



При комнатной температуре эта реакция протекает медленно, даже при повышенной температуре скорость ее невысока, если она не катализируется ионами марганца (II). Так, в начале титрования для обесцвечивания горячего раствора щавелевой кислоты требуется несколько секунд. Затем, когда концентрация марганца (II) становится значительной, обесцвечивание происходит быстро вследствие автокатализа.

Стехиометрия реакции между перманганат-ионом и щавелевой кислотой детально изучалась американскими химиками Мак-Брайдом, позднее Фаулером и Брайтом. Первый из этих исследователей разработал методику, предполагающую медленное титрование щавелевой кислоты при температуре 60-90°C до появления устойчивой бледно-

розовой окраски незначительного избытка перманганата. **Фаулер** и **Брайт** показали, что при таком титровании расход перманганата на 0.1-0.4% меньше, возможно, в результате окисления небольшой части щавелевой кислоты кислородом воздуха:



Установлено, что в горячем растворе перекись самопроизвольно разлагается на кислород и воду.

Фаулер и Брайт разработали методику стандартизации раствора перманганата, по которой к холодному раствору щавелевой кислоты быстро добавляют 90-95% необходимого количества перманганата. После того как прореагирует весь титрант, раствор нагревают до 55-60°C и дотитровывают перманганатом, как обычно. Этот способ сводит к минимуму окисление щавелевой кислоты кислородом воздуха и позволяет получить данные, совпадающие с теоретическими, но его недостаток состоит в том, что необходимо знать приблизительную нормальность раствора перманганата, чтобы правильно сделать первоначальную добавку реагента. В этом отношении метод Фаулера и Брайта не столь удобен, как метод Мак-Брайда.

Во многих случаях метод Мак-Брайда дает совершенно правильные данные (обычно завышенные на 0.2-0.3%). Если требуется более точная стандартизация, одно титрование удобно провести этим методом, чтобы получить приблизительную нормальность раствора, а затем выполнить два титрования по методу Фаулера и Брайта.

Более всего удобно пользоваться оксалатом аммония или оксалатом натрия, которые не изменяются при хранении.

Установка характеристик (титра, нормальности) перманганата калия - стандартизация может быть проведена методом отдельных навесок и методом пипетирования (аликвотным методом).

IV.4.4.5.2. Метод отдельных навесок

На аналитических весах берут несколько навесок (3-5) оксалата аммония, растворяют их в дистиллированной воде и каждый из полученных растворов титруют перманганатом. Навески рассчитывают так, чтобы на титрование каждой из них пошло около 20 мл приготовленного стандартного раствора перманганата калия. Эквивалентная масса (масса моль эквивалентов) установочного вещества оксалата аммония $\text{Э}[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}] = \text{M}[1/2 (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ или $\text{Э}_{\text{o.a.}} = 71.057$. Следовательно, надо взять навеску около $0.1 \cdot 20 \cdot 71.057 / 1000$, т.е. приблизительно 0.1421 г.

Навеску переносят в коническую колбу, растворяют в 20-25 мл воды, прибавляют 15-20 мл 2 н. раствора серной кислоты и нагревают смесь до 70-80°C. Кипятить раствор не рекомендуется, оксалат аммония при этом довольно легко разлагается. Нагревание раствора следует проводить на водяной бане.

Нагретый раствор титруют раствором перманганата калия до бледно-розовой окраски раствора, не исчезающей в течение 2-3 мин. Первые капли перманганата обесцвечиваются медленно, затем обесцвечивание KMnO_4 происходит быстро.

Стандартный раствор перманганата калия желательно поместить в бюретку со стеклянным краном. Соединений с помощью резиновых трубок следует избегать, так как перманганат калия окисляет резину и титр раствора со временем изменяется.

IV.4.4.5.3. Установка титра раствора KMnO_4 методом пипетирования

На аналитических весах берут одну навеску оксалата аммония (для приготовления 250 мл 0.05 н. раствора навеска оксалата аммония составляет 0.8882 г; для приготовления других объемов и нормальностей навеска будет равна $m_{\text{o.a.}} = (C_n \cdot \mathcal{E}_{\text{o.a.}} \cdot V / 1000 \text{ мл})$ и переносят ее в мерную колбу емкостью 250 мл (V_k), растворяют в воде и объем раствора доводят до метки. Затем пипеткой берут из мерной колбы аликвотную часть (20-25 мл) оксалата аммония ($V_{\text{o.a.}}$), подкисляют 15-20 мл 2 н. раствора серной кислоты, нагревают смесь до 70-80°C и титруют перманганатом до появления слабо-розового окрашивания ($V_{\text{п.к.}}$). Титрование проводят 2-3 раза.

IV.4.4.5.4. Расчет титра и нормальности раствора перманганата калия

Титр раствора оксалата аммония $T_{\text{o.a.}}$:

$$T_{\text{o.a.}} = m_{\text{o.a.}} / V_k, \text{ г/мл};$$

Нормальность раствора оксалата аммония $N_{\text{o.a.}}$:

$$N_{\text{o.a.}} = 1000 \cdot T_{\text{o.a.}} / \mathcal{E}_{\text{o.a.}}, \text{ моль/л};$$

а) титр раствора перманганата калия по титру оксалата аммония:

$$T_{\text{п.к.}} = \mathcal{E}_{\text{п.к.}} T_{\text{o.a.}} V_{\text{o.a.}} / \mathcal{E}_{\text{o.a.}} V_{\text{п.к.}}, \text{ г/мл};$$

$$N_{\text{п.к.}} = 1000 T_{\text{п.к.}} / \mathcal{E}_{\text{п.к.}}, \text{ моль/л};$$

б) по нормальности оксалата аммония:

$$N_{\text{п.к.}} = N_{\text{o.a.}} V_{\text{o.a.}} / V_{\text{п.к.}}, \text{ моль/л};$$

$$T_{\text{п.к.}} = \mathcal{E}_{\text{п.к.}} N_{\text{п.к.}} / 1000, \text{ г/мл}.$$

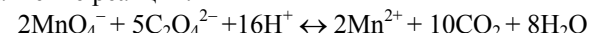
Здесь $m_{\text{o.a.}}$ - навеска оксалата аммония, г; $T_{\text{o.a.}}$, $T_{\text{п.к.}}$ - титр растворов оксалата аммония и перманганата калия, г/мл; $\mathcal{E}_{\text{o.a.}}$, $\mathcal{E}_{\text{п.к.}}$ - молярные массы эквивалентов оксалата аммония (71.057) и перманганата калия (31.608 - в кислой среде), г/моль; $N_{\text{o.a.}}$, $N_{\text{п.к.}}$ - нормальности (молярные концентрации эквивалентов) растворов оксалата аммония и перманганата калия, моль/л; $V_{\text{o.a.}}$ и $V_{\text{п.к.}}$ - объемы раствора оксалата аммония для титрования ($V_{\text{ппп}}$) и титранта в точке эквивалентности (в конечной точке титрования, при появлении слабо-розовой окраски), мл; V_k - объем мерной колбы для приготовления раствора оксалата аммония из его навески ($m_{\text{o.a.}}$), мл.

IV.4.4.6. Определение восстановителей

IV.4.4.6.1. Определение щавелевой кислоты и оксалатов

Определение щавелевой кислоты и ее солей основано (как было отмечено выше) на титровании их растворов стандартным раствором перманганата калия в кислой среде. По количеству перманганата, израсходованного на титрование известной навески или известного объема исследуемого вещества, вычисляют количество оксалата или щавелевой кислоты. Определение оксалат-ионов применяют при анализах технической щавелевой кислоты, ее солей и при перманганатометрическом определении кальция.

Уравнение реакции:



Рассчитанную навеску щавелевой кислоты или оксалата взвешивают в бюксе сначала на технических весах, затем - на аналитических. Величину навески определяют по разности двух взвешиваний бюкса: до и после взятия навески. Взятую навеску пересыпают в мерную колбу, растворяют, затем доводят объем раствора до метки и перемешивают. Для титрования берут аликвотные порции раствора в конические колбы и титруют, как было указано выше (при стандартизации раствора перманганата калия).

Если для определения щавелевой кислоты получен контрольный раствор в мерной колбе, то его доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и титруют аликвотный объем ($V_{\text{ппп}}$) раствора щавелевой кислоты в конической колбе, предварительно подкислив и нагрев раствор до 70-80°C, до появления слабо-розовой окраски как и при установлении характеристик (титра и нормальности) KMnO_4 . При этом средний объем титранта в конечной точке (в точке эквивалентности) равен $V_{\text{п.к.}}$.

Расчеты

1. По титру раствора перманганата калия:

$$g_{\text{щ.к.}} = (\mathcal{E}_{\text{щ.к.}} \cdot T_{\text{п.к.}} \cdot V_{\text{п.к.}} / \mathcal{E}_{\text{п.к.}}) (V_{\text{к}} / V_{\text{пип}}), \text{ г}$$

2. По нормальности раствора перманганата калия:

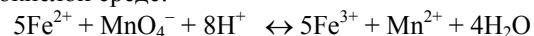
$$g_{\text{щ.к.}} = (\mathcal{E}_{\text{щ.к.}} \cdot N_{\text{п.к.}} \cdot V_{\text{п.к.}} / 1000) (V_{\text{к}} / V_{\text{пип}}), \text{ г}$$

где $g_{\text{щ.к.}}$ - количество щавелевой кислоты, г; $\mathcal{E}_{\text{щ.к.}}$ и $\mathcal{E}_{\text{п.к.}}$ - эквивалентные массы щавелевой кислоты (45.02) и перманганата калия (31.608), г/моль; $N_{\text{п.к.}}$ и $T_{\text{п.к.}}$ - нормальность (моль/л) и титр (г/мл) раствора перманганата калия; $V_{\text{п.к.}}$ и $V_{\text{пип}}$ - средний объем титранта KMnO_4 в конечной точке титрования (в точке эквивалентности) и объем пробы щавелевой кислоты в пипетке, взятой для титрования аликвотным методом, мл; $V_{\text{к}}$ - объем колбы, мл.

Отметим, что $(\mathcal{E}_{\text{щ.к.}} \cdot N_{\text{п.к.}} / 1000)$ - это титр титранта (перманганата калия) по титруемому веществу (по щавелевой кислоте) - показывает, сколько граммов определяемого вещества (щавелевой кислоты) соответствует в реакции одному миллилитру титранта (перманганата калия).

IV.4.4.6.2. Определение соединений железа (II)

Определение содержания железа в какой-либо соли железа, например, в кристаллогидрате - железном купоросе $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или в другом кристаллогидрате соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, обычно проводят прямым титрованием стандартным раствором перманганата калия в сернокислой среде:



Рассчитанную навеску сульфата железа (II) переносят в мерную колбу и прибавляют туда 100-150 мл 2 н. серной кислоты, доводят объем водой до метки и хорошо перемешивают. Прибавление избытка серной кислоты необходимо не только для предотвращения гидролиза солей железа (III), образующихся в процессе окисления ионов железа (II), но и для перевода в раствор примеси основных солей окиси железа, обычно присутствующих в солях железа (II). Кроме того, серная кислота замедляет окисление железа (II) кислородом воздуха.

При титровании берут аликвотные части раствора. Реакция окисления железа (II) идет быстро, без нагревания раствора. Конец реакции определяется по появлению розового окрашивания, вызываемого одной избыточной каплей раствора перманганата калия, не изменяющегося в течение минимум 1 мин. Иногда в раствор вводят фосфорную кислоту, связывающую окрашенные в желтоватый цвет ионы железа (III) в

бесцветный комплекс $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$. Благодаря этому более отчетливо наблюдается переход окраски от бесцветной к розовой. Чтобы ионы железа (II) не окислились кислородом, следует избегать длительного соприкосновения их с воздухом. Все операции - взвешивание, растворение, титрование - должны проводиться быстро.

Расчеты

1. Количество сульфата железа

$$g_{\text{с.ж.}} = (\mathcal{E}_{\text{с.ж.}} \cdot N_{\text{п.к.}} \cdot V_{\text{п.к.}} / 1000) (V_{\text{к}} / V_{\text{пип}}), \text{ г}$$

2. Содержание сульфата железа (%%) во взятой навеске составляет

$$g_{\text{с.ж.}} (\%) = (g_{\text{с.ж.}} \cdot 100) / a,$$

где $\mathcal{E}_{\text{с.ж.}}$ - молярная масса эквивалента сульфата железа, г/моль; $N_{\text{п.к.}}$ - молярная концентрация эквивалента титранта, моль/л; $V_{\text{п.к.}}$ - средний объем титранта в конечной точке титрования (в точке эквивалентности), мл; $V_{\text{к}}$ - объем колбы, мл; $V_{\text{пип}}$ - объем аликвотной части титруемого раствора, содержащего железо, мл; a - взятая навеска пробы с железом (г), растворенной в объеме колбы $V_{\text{к}}$.

IV.4.4.6.3. Определение содержания железа (II) в присутствии Cl^- -ионов

При определении железа в присутствии Cl^- происходит сопряженное окисление хлорид-ионов. Вследствие этого часть хлора выделяется из раствора в виде газа, что приводит к повышенному расходу KMnO_4 и результаты получаются неточными. Чтобы избежать этого, титрование проводят по методу **Циммермана-Рейнгардта** с прибавлением защитной смеси, состоящей из сульфата марганца, серной и фосфорной кислот. Сульфат марганца является антикатализатором реакции окисления Cl^- -ионов и задерживает их окисление, так как Mn^{2+} -ионы легче окисляются, чем Cl^- -ионы. Желтая окраска хлорида железа (III) может маскировать розовую окраску перманганата. Фосфорная кислота связывает железо (III) в бесцветный комплекс $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$.

Определение железа (II) в присутствии Cl^- имеет большое практическое значение при определении его в сплавах, металлах, рудах, которые обычно растворяют в хлористоводородной кислоте.

К раствору, содержащему Fe^{2+} , прибавляют 10-15 мл раствора Циммермана-Рейнгардта, затем смесь разбавляют водой приблизительно до 100 мл и медленно титруют перманганатом до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Расчет

Количество железа в пробе $g_{ж.}$ равно

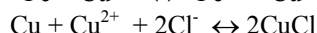
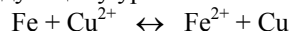
$$g_{ж.} = E_{ж.} N_{п.к.} V_{п.к.} / 1000, \text{ г}$$

Здесь $E_{ж.}$ - молярная масса эквивалента соединения железа, г/моль ; $N_{п.к.}$ и $V_{п.к.}$ - молярная концентрация эквивалента титранта (моль/л) и средний объем титранта (перманганата калия) в точке эквивалентности, мл .

IV.4.4.6.4. Определение содержания металлического железа в присутствии оксидов железа

Определение металлического железа основано на растворении сначала железа в разбавленной серной кислоте в колбе, снабженной клапаном Бунзена, и последующем титровании стандартным раствором перманганата калия KMnO_4 образовавшихся ионов железа (II). [Клапан Бунзена представляет собой короткую резиновую трубку, посередине с продольным разрезом. Верхний конец трубки закрыт стеклянной палочкой. Благодаря такому устройству газы выходят из колбы, а воздух в колбу не попадает].

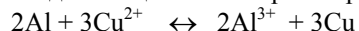
Определение металлического железа в присутствии его оксидов основано на предварительной обработке смеси раствором, содержащим KCl , CuCl_2 и CH_3COOH , отделении оксидов железа и последующем титровании стандартным раствором KMnO_4 ионов железа (II), образующихся согласно следующему уравнению:



Методика определения. Измельченную пробу, содержащую 0.1 г металлического железа, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл. Затем в колбу наливают 30 мл насыщенного двуокисью углерода раствора реактива, приготовленного из 1000 мл H_2O , 54 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 47 г KCl , 0.5 мл 70%-ной CH_3COOH .

В указанном реактиве окислы железа не растворяются. Смесь перемешивают 30 мин. Осадок отфильтровывают, фильтрат собирают во вторую коническую колбу. Первую колбу и фильтр тщательно промывают 100 мл дистиллированной воды. Промывные воды прибавляют к фильтрату.

Для восстановления избытка CuCl_2 в фильтрат добавляют 1 г алюминиевых стружек и 6 мл разбавленной (1:1) хлористоводородной кислоты. Смесь кипятят до обесцвечивания раствора:



Осадок отфильтровывают и промывают. Фильтрат и промывные воды собирают в третью коническую колбу и титруют в присутствии реактива Циммермана-Рейнхардта стандартным раствором перманганата до слаборозового окрашивания.

Расчет

1. Количество железа в пробе g_{Fe}

$$g_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}} N_{п.к.} V_{п.к.} / 1000, \text{ г}$$

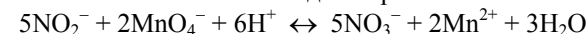
2. Содержание (%%) во взятой навеске составляет

$$g_{\text{Fe}} (\%) = (g_{\text{Fe}} \cdot 100) / a,$$

Здесь E_{Fe} - молярная масса эквивалента железа, г/моль ; $N_{п.к.}$ и $V_{п.к.}$ - молярная концентрация эквивалента титранта (моль/л) и средний объем титранта (перманганата калия) в точке эквивалентности, мл ; a - взятая навеска пробы с железом (г).

IV.4.4.6.5. Определение азотистой кислоты и нитритов

Определение азотистой кислоты и нитритов основано на взаимодействии их с перманганатом калия в кислом растворе. При этом нитриты количественно окисляются до нитратов:



Азотистая кислота неустойчива, летуча, легко окисляется кислородом воздуха. При медленном титровании перманганатом калия подкисленного раствора нитрита получают пониженные результаты, поэтому метод прямого титрования перманганатом нитритов не применяется.

Известно два способа определения нитритов.

1 способ. Титрование определенного объема подкисленного раствора перманганата калия анализируемым раствором нитрита до обесцвечивания раствора (*метод Лунге*). Метод не очень точен, потому что нитриты реагируют с перманганатом не мгновенно и возможна частичная потеря азотистой кислоты вследствие ее разложения и улетучивания оксидов азота. Под конец титрования обесцвечивание идет очень медленно. Метод применяется редко.

Для титрования переносят пипеткой в коническую колбу 25 мл 0.1 н. раствора перманганата калия, добавляют 25 мл разбавленной серной кислоты и 250 мл воды, смесь нагревают до 40-50°C и медленно титруют из бюретки заранее приготовленным приблизительно 0.1 н.

раствором нитрита до очень слабо-фиолетовой окраски. Точность титрования 0.5-1.0%.

2 способ. Окисление нитрита проводят избытком перманганата, затем определяют количество непрореагировавшего перманганата (**метод обратного титрования**).

Для титрования рассчитанную навеску нитрита или соответствующий объем его раствора помещают в мерную колбу емкостью 250 мл, приливают дистиллированной воды, смесь перемешивают и доводят объем раствора до метки. Затем 50 мл стандартного 0.1 н. раствора перманганата переносят в коническую колбу или склянку с притертой пробкой, прибавляют 5 мл разбавленной серной кислоты и 25 мл приготовленного раствора нитрита. Закрывают колбу пробкой, оставляют стоять на 10-15 мин, потом перемешивают. К окрашенному перманганатом раствору приливают избыток раствора оксалата аммония определенной нормальности, смесь нагревают до 70-80°C и обесцвеченный раствор, в котором содержится непрореагировавший остаток оксалата аммония, оттитровывают перманганатом калия. На обратное титрование должно пойти около 15-20 мл стандартного раствора перманганата калия ($N_{п.к.} = 0.1$ н.). Рекомендуются провести "холостой" опыт, чтобы установить соотношение объемов оксалата аммония и перманганата калия.

Расчеты

Количество нитрита в анализируемой пробе ($g_{нитр}$, г) равно:

$$g_{нитр} = \{ [N_{п.к.} (V_1 + V_2) - N_{о.а.} V_{о.а.}] \cdot \mathcal{E}_{нитр} / 1000 \} (250/25),$$

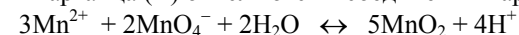
где $\mathcal{E}_{нитр}$ - молярная масса эквивалента нитрита, г/моль; $N_{п.к.}$ и $N_{о.а.}$ - нормальности (молярные концентрации эквивалентов) растворов перманганата калия и оксалата аммония, моль/л; V_1 - объем раствора перманганата калия ($V_1 = 50$ мл), взятого для взаимодействия с нитритом; V_2 - объем раствора перманганата калия, израсходованного на оттитрование избытка оксалата аммония (объем 0.1 н. $KMnO_4$ в точке эквивалентности), мл; $V_{о.а.}$ - объем раствора оксалата аммония с нормальностью $N_{о.а.}$; 250 - объем приготовленного раствора нитрита, мл; 25 - объем раствора нитрита, взятого для взаимодействия с избытком раствора перманганата калия.

IV.4.4.6. Определение содержания марганца (II) в рудах

Содержание марганца (II) может быть определено сначала окислением его в марганец (VII) периодатом или висмутатом, а затем восстановлением образовавшегося перманганата избытком восстановителя

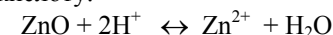
($H_2C_2O_4$, солью Мора и т.п.). Избыток восстановителя обратно оттитровывают стандартным раствором перманганата.

Более простым способом является метод прямого титрования соединений марганца (II) стандартным раствором перманганата калия. При этом ионы марганца (II) окисляются в соединения марганца (IV):

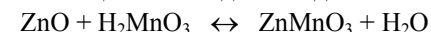


В процессе титрования выпадает бурый осадок диоксида марганца и образуется свободная кислота.

Для полноты протекания реакции необходима нейтрализация ионов водорода. Прибавление сильной щелочи недопустимо, так как она может вызвать осаждение гидроксида марганца и способствовать частичному окислению ее кислородом воздуха. Для поддержания нужной кислотности среды (pH = 5-6) прибавляют окись цинка, которая связывает образующуюся кислоту:



В процессе титрования наряду с MnO_2 образуется H_2MnO_3 , $Mn(HMnO_3)_2$ и $MnMnO_3$ и окисление ионов марганца (II) замедляется. При прибавлении окиси цинка выпадает осадок $ZnMnO_3$:



Поэтому окисление ионов марганца (II) идет беспрепятственно. Если в растворе присутствуют ионы железа (III) или хрома, то они осаждаются в присутствии окиси цинка в виде гидроокисей. При недостатке окиси цинка образуется свободная кислота, окисление прекращается и раствор принимает фиолетовую окраску до достижения точки эквивалентности.

Методика определения

Рассчитанную для приготовления 250 мл раствора навеску руды помещают в стакан, обливают 15-20 мл концентрированной соляной кислоты, добавляют 2-3 г хлората калия, закрывают стакан часовым стеклом и нагревают под тягой до полного разложения руды и окончания выделения хлора. Раствор количественно переносят в мерную колбу, не отфильтровывая белого осадка кремневой кислоты, объем раствора доводят до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой аликвотные части раствора в конические колбы емкостью 400-500 мл, нейтрализуют их карбонатом натрия до слабокислой реакции и прибавляют взмученную в воде окись цинка до тех пор, пока после взбалтывания жидкости на дне не будет оставаться небольшой осадок окиси цинка. Полученную смесь разбавляют 250-300 мл горячей воды и горячий раствор титруют стандартным раствором перманганата.

При прибавлении из бюретки перманганата калия образуется осадок двуокиси марганца, который затрудняет наблюдение за изменением окраски раствора. Поэтому для ускорения анализа несколько изменяют обычную технику титрования. Прибавляют перманганат не по каплям, а сразу по 1-2 мл. Смесь хорошо перемешивают и дают осадку в растворе отстояться, опуская колбу в горячую воду или держа ее на бане. Двуокись марганца быстрее коагулирует в горячем растворе. Если раствор не окрашивается, то прибавляют еще перманганата калия. Незадолго до точки эквивалентности раствор просветляется быстро, отстаивание идет хорошо и при дотитровании по каплям розовая окраска раствора становится ясно заметной. Ко второй порции сразу приливают почти все необходимое количество перманганата, дают осесть осадку и дотитровывают по каплям.

При расчетах необходимо помнить, что эквивалент KMnO_4 в проводимой реакции равен $\Theta = 1/3 M_{\text{п.к.}}$, так как Mn^{VII} переходит в Mn^{IV} . Если раствор перманганата калия, как обычно, был установлен по щавелевой кислоте то расчет навески его был сделан на основании эквивалентной массы, равной $1/5 M_{\text{п.к.}}$.

При восстановлении KMnO_4 до MnO_2 1 н. раствор перманганата калия должен содержать $158.038/3 = 52.6792$ г/л, а при восстановлении до Mn^{2+} $158.038/5 = 31.6075$ г/л. Следовательно, наш исходный стандартный раствор перманганата слабее требуемого раствора во столько раз, во сколько 31.608 меньше 52.679, т.е. $31.608/52.679 = 0.6$.

Поэтому истинная нормальность ранее приготовленного 0.1 н. раствора KMnO_4 равна $0.1 \cdot 0.6 = 0.06$ н.

При пользовании стандартными растворами, приготовленными путем растворения $M_{\text{п.к.}}/5$ на 1 л, во всех расчетах необходимо вводить вычислительную поправку, равную 0.6, т.е. нормальность раствора перманганата калия (рабочего, стандартного раствора) умножить на 0.6: $N_{\text{п.к.}} \cdot 0.6$.

Расчет

1. Количество марганца в пробе g_{Mn} , г

$$g_{\text{Mn}} = \Theta_{\text{Mn}} N_{\text{п.к.}} V_{\text{п.к.}} / 1000, \text{ г}$$
2. Содержание (‰) во взятой навеске составляет

$$g_{\text{Mn}} (\%) = (g_{\text{Mn}} \cdot 100) / a,$$

Здесь Θ_{Mn} - молярная масса эквивалента, г/моль; $N_{\text{п.к.}}$ и $V_{\text{п.к.}}$ - молярная концентрация эквивалента (моль/л) и средний объем титранта (перманганата калия) в точке эквивалентности, мл; a - взятая навеска пробы с марганцем (г).

IV.4.4.7. Определение окислителей

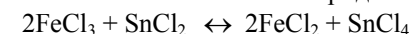
IV.4.4.7.1. Определение соединений железа (III)

Определение соединений железа (III) перманганатометрическим методом основано на предварительном восстановлении Fe^{3+} до Fe^{2+} соответствующим восстановителем и последующем титровании железа (II) стандартным раствором перманганата.

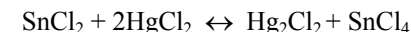
Восстановление железа (III) до железа (II) может быть проведено цинком, алюминием, висмутом, хлоридом олова (II), жидкими амальгамами и др. Из металлов чаще всего пользуются гранулированным цинком, цинковой пылью или амальгамированным цинком. Восстановление металлическим цинком или амальгамированным цинком целесообразно проводить при отсутствии в анализируемом растворе других ионов, способных восстанавливаться (например, титана, ванадия, хрома, молибдена и др.).

а) Восстановление соединений железа (III) хлоридом олова (II)

Иногда Fe^{3+} -ионы восстанавливают хлоридом олова (II) SnCl_2 :



Избыток хлорида олова (II) окисляют прибавлением хлорида ртути (II):



Образующаяся каломель при титровании железа (II) перманганатом окисляется очень медленно и не мешает определению.

б) Восстановление соединений железа (III) металлическим цинком

При восстановлении цинком рассчитанную навеску соли железа (III) помещают в круглодонную колбу, в которую прибавляют 50 мл разбавленной (1:4) серной кислоты, затем в колбу высыплют рассчитанное (с большим избытком) количество цинковой пыли или стружек. Колбу закрывают пробкой, снабженной клапаном Бунзена и нагревают на водяной бане до полного растворения цинка. Колбу устанавливают косо во избежание разбрызгивания. После растворения цинка раствор охлаждают и количественно переносят в мерную колбу, перемешивают и титруют перманганатом, так же как титруют в предыдущем случае

(после восстановления хлоридом олова) до появления слабо-розовой окраски.

Расчет

1. Количество железа в пробе g_{Fe} , г

$$g_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}} N_{\text{п.к.}} V_{\text{п.к.}} / 1000, \text{ г}$$

$$g_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}} T_{\text{п.к.}} V_{\text{п.к.}} / E_{\text{п.к.}} 1000, \text{ г}$$

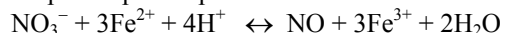
2. Содержание (%%) во взятой навеске составляет

$$g_{\text{Fe}} (\%) = (g_{\text{Fe}} \cdot 100) / a,$$

Здесь E_{Fe} - молярная масса эквивалента масса, г/моль; $N_{\text{п.к.}}$ и $V_{\text{п.к.}}$ - нормальность (молярная концентрация эквивалента) титранта (моль/л) и средний объем титранта (перманганата калия) в точке эквивалентности, мл; a - взятая навеска пробы с железом (г).

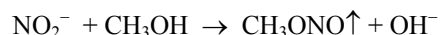
IV.4.4.7.2. Определение нитратов

Определение нитратов основано на восстановлении их в кислой среде ионами железа (II) и последующем титровании избытка ионов Fe^{2+} стандартным раствором перманганата калия:

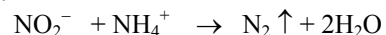


Рассчитанную навеску нитрата натрия или соответствующий объем его раствора помещают в мерную колбу, добавляют до 1/3 объема колбы дистиллированной воды, перемешивают и затем разбавляют водой до метки и снова тщательно перемешивают. Аликвотную часть полученного раствора переносят пипеткой в коническую колбу.

Если в исследуемом растворе наряду с NaNO_3 присутствует NaNO_2 , то добавляют 5 мл метилового спирта или 10 мл насыщенного раствора хлорида аммония и при непрерывном помешивании приливают по каплям из пипетки 10 мл серной кислоты (пл. 1.14 г/мл). Затем содержимое колбы кипятят 3-5 мин (под тягой!). Нитриты с метиловым спиртом в кислой среде образуют летучий метиловый эфир азотистой кислоты:



При кипячении анализируемого раствора с CH_3OH образовавшийся эфир вместе с избытком метилового спирта улетучивается. Нитриты можно также разрушить, как отмечалось выше, кипячением с хлоридом аммония:



Раствор нитрата после удаления нитрита нейтрализуют карбонатом натрия (по фенолфталеину) и упаривают до объема 10-15 мл (для

полного разложения нитритов и удаления следов спирта. Если в растворе нитриты отсутствуют, то обработки метиловым спиртом или хлоридом аммония не делают).

К раствору приливают 25 мл 0.2 н. раствора сульфата железа (II), 5 мл раствора молибдата натрия (катализатор, ускоряющий восстановление нитрата) и 5 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1.84 г/мл). Затем в колбу вносят небольшими порциями 10 г нейтрализующей смеси (смесь: 300 г NaHCO_3 + 100 мл 10%-ной серной кислоты, высушенная при 100°C), каждый раз закрывая колбу пробкой с газоотводной трубкой. По окончании реакции приоткрывают пробку, вливают в колбу 20 мл концентрированной серной кислоты. Повышение кислотности раствора и присутствие больших количеств солей натрия сокращают время реакции.

Раствор нагревают в течение 5 мин, разбавляют водой и титруют избыток сульфата железа (II) стандартным раствором перманганата калия до появления розового окрашивания. Параллельно определяют в тех же условиях объем стандартного раствора KMnO_4 , необходимый для титрования 25 мл 0.2 н. раствора сульфата железа (II).

Расчеты

1. Количество нитратов (г) в объеме колбы, определенное методом аликвотных частей, равно:

$$g_{\text{нитр}} = \{[N_{\text{п.к.}} (V_1 - V_2)] \cdot E_{\text{нитр}} / 1000\} (V_{\text{колбы}} / V_{\text{пип}}),$$

2. Содержание нитратов (%%) в анализируемой пробе (если взята навеска) равно:

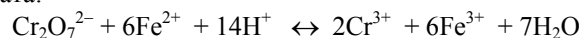
$$g_{\text{нитр}} (\%) = g_{\text{нитр}} \cdot 100 / a_{\text{нитр}},$$

где V_1 и V_2 - соответственно объемы раствора перманганата калия с нормальностью $N_{\text{п.к.}}$, израсходованного на титрование "холостой" пробы [т.е. 25 мл 0.2 н. раствора сульфата железа (II)] и на титрование избытка 0.2 н. раствора сульфата железа (II) после обработки раствора нитрата, мл; $E_{\text{нитр}}$ - молярная масса эквивалента нитрата, г/моль; $V_{\text{колбы}}$ и $V_{\text{пип}}$ - соответственно объем колбы с раствором нитрата и объем пипетки с этим же раствором, мл; $a_{\text{нитр}}$ - навеска нитрата (г), растворенного в мерной колбе.

IV.4.4.7. 3. Определение дихроматов

Определение дихроматов перманганатометрическим методом основано на восстановлении их солью Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и

последующем титровании избытка соли Мора стандартным раствором перманганата:

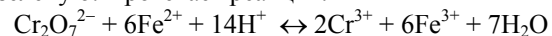


Навеску соли Мора рассчитывают для приготовления 0.1 н. раствора. Для этого около 10 г соли, взятой на технических весах, растворяют в 250 мл воды, содержащей 10-12 мл концентрированной или 100 -120 мл 2 н. серной кислоты. Раствор соли Мора неустойчив, поэтому его "холостое" титрование проводят в один день с определением дихромата калия. Концентрация соли Мора должна быть примерно в два раза больше, чем концентрация раствора перманганата, нормальность которого составляет обычно ~0.05 н.

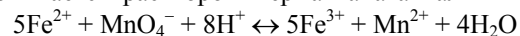
Если раствор готовят из навески, то навеску дихромата калия рассчитывают для приготовления 250 мл приблизительно 0.05 н. его раствора. Обычно контрольную задачу с неизвестным содержанием дихромата калия получают в лаборатории в мерной колбе. Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

а) **"Холостое" титрование.** В титровальную колбу пипеткой переносят 25 мл ($V_{\text{пип.С.М.}}$) раствора соли Мора, прибавляют 15-20 мл 2 н. серной кислоты (можно вместо серной кислоты прилить 5 мл концентрированной фосфорной кислоты) и титруют перманганатом калия, нормальность которого $N_{\text{п.к.}}$, до слабо-розовой окраски ($V'_{\text{п.к.}}$ мл). Титрование повторяют два раза.

б) **Ход анализа.** В коническую титровальную колбу переносят 25 мл исходного контрольного раствора дихромата калия, прибавляют 15-20 мл 2 н. серной кислоты (можно вместо серной кислоты прилить 5 мл концентрированной фосфорной кислоты) и приливают 25 мл раствора соли Мора (тот же объем, что и при "холостом" титровании). При этом наблюдается изменение оранжевой окраски раствора дихромата в изумрудно-зеленую. Протекает реакция:



в результате которой весь дихромат вступает во взаимодействие с солью Мора, а избыток непрореагировавшего с дихроматом калия соли Мора оттитровывается раствором перманганата калия



до изменения окраски в красно-фиолетовую или сине-фиолетовую в зависимости от содержания восстановленного хрома (III), зеленая окраска которого несколько маскирует розовую окраску перманганата.

Объем KMnO_4 в конечной точке (в точке эквивалентности) равен $V''_{\text{п.к.}}$ (мл).

Расчеты

Содержание дихромата в анализируемом растворе (в объеме колбы $V_{\text{колбы}}$) равно:

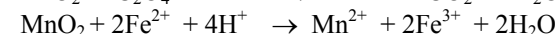
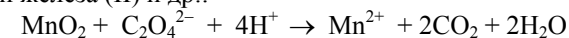
$$g_{\text{дихр}} = \{[N_{\text{п.к.}} (V'_{\text{п.к.}} - V''_{\text{п.к.}})] \cdot \mathcal{E}_{\text{дихр}} / 1000\} (V_{\text{колбы}} / V_{\text{пип}}),$$

где: $N_{\text{п.к.}}$ - молярная концентрация эквивалента (нормальность раствора) перманганата калия; $V'_{\text{п.к.}}$ - объем титранта KMnO_4 , израсходованного на "холостое" титрование, т.е. на титрование 25 мл раствора соли Мора, мл; $V''_{\text{п.к.}}$ - объем титранта KMnO_4 , израсходованного на титрование избытка соли Мора (после обработки 25 мл раствора дихромата калия) - объем в точке эквивалентности, мл; $\mathcal{E}_{\text{дихр}}$ - молярная масса эквивалента дихромата калия, равная $1/6 M_{\text{дихр}} = 49.01$; $V_{\text{колбы}}$ - объем колбы, мл; $V_{\text{пип}}$ - объем пипетки с раствором дихромата калия для обратного титрования, мл.

IV.4.4.7.4. Определение содержания MnO_2 в пиролюзите

Определение диоксида марганца в пиролюзите представляет собой пример обратного титрования, основанного на восстановлении двуокиси марганца стандартным (титрованным) раствором восстановителя, отмеренное количество которого предварительно было прилито к навеске исходного пиролюзита, и последующем оттитровывании избытка восстановителя стандартным раствором перманганата калия.

В качестве восстановителя применяют щавелевую кислоту, оксалаты, соли железа (II) и др.:



Методика определения

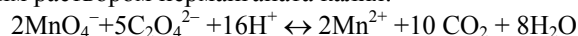
Сначала тщательно измельчают в агатовой ступке образец пиролюзита. При анализе природных веществ типа пиролюзита можно получить близкие результаты нескольких определений лишь в том случае, когда точно взята средняя проба анализируемого продукта. Поэтому нужно обратить внимание на тщательную подготовку пробы, добиваясь получения более или менее однородной массы после измельчения и перемешивания образца пиролюзита.

а) **"Холостое" титрование.** В коническую колбу наливают 50 мл 0.05 н. раствора оксалата аммония или щавелевой кислоты, 10 мл 20% - ной серной кислоты, содержимое колбы нагревают до 70-80°C и титруют стандартным раствором перманганата калия до слабо-

розовой окраски. При параллельных (2-3 раза) титрованиях получен средний объем KMnO_4 , равный $V'_{\text{п.к.}}$ мл.

б) **Определение пиролюзита.** На аналитических весах взвешивают несколько рассчитанных навесок измельченного пиролюзита. Каждая навеска должна содержать такое количество пиролюзита, чтобы на восстановление MnO_2 расходовалось около 25 мл 0.05н. раствора восстановителя ($\text{Э}_{\text{пиролюзита}} = 25/1000 \cdot 20$ г). Рассчитанные навески помещают в конические колбы. Затем прибавляют избыток 0.05 н. раствора оксалата аммония или щавелевой кислоты (50 мл), 10 мл 20%-ной серной кислоты и смесь нагревают на водяной бане до 80°C. (Отметим, что вместо серной кислоты можно применять 60%-ную хлорную кислоту. При этом не образуются сульфаты Ba^{2+} и Pb^{2+} , обычно присутствующие в виде примесей и которые в случае применения серной кислоты выпадают в осадок и мешают определению).

Соотношение между содержанием MnO_2 и применяемым восстановителем должно быть таково, чтобы после окончания реакции в конической колбе остался избыток восстановителя, для окисления которого потребуется около 10-15 мл 0.05 н. раствора перманганата калия. По окончании восстановления MnO_2 содержимое колбы разбавляют водой и избыток восстановителя (например, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионы) оттитровывают стандартным раствором перманганата калия:



Объем стандартного раствора KMnO_4 при обратном титровании равен $V''_{\text{п.к.}}$ мл.

Расчеты

1. Количество пиролюзита ($g_{\text{пиролюзит}}$) в пробе (г):

$$g_{\text{пиролюзит}} = [N_{\text{п.к.}} (V'_{\text{п.к.}} - V''_{\text{п.к.}})] \text{Э}_{\text{пиролюзит}} / 1000$$

2. Содержание пиролюзита ($g_{\text{пиролюзит}}$) в пробе (%%):

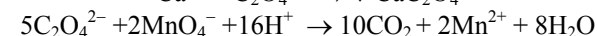
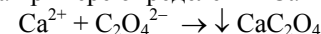
$$g_{\text{пиролюзит}} (\%) = g_{\text{пиролюзит}} \cdot 100 / a_{\text{пиролюзит}}$$

где: $N_{\text{п.к.}}$ - нормальность раствора (молярная концентрация эквивалента) перманганата калия; $V'_{\text{п.к.}}$ - объем титранта KMnO_4 , израсходованного на "холостое" титрование, т.е. на титрование 50 мл раствора оксалата аммония или щавелевой кислоты, мл; $V''_{\text{п.к.}}$ - объем титранта KMnO_4 , израсходованного на титрование избытка оксалата аммония или щавелевой кислоты (после обработки пробы пиролюзита) - объем в точке эквивалентности, мл; $\text{Э}_{\text{пиролюзит}}$ - молярная масса эквивалента пиролюзита, равная $\frac{1}{2} M_{\text{пиролюзит}} = 43.5$; $a_{\text{пиролюзит}}$ - навеска пробы пиролюзита, г.

IV.4.4.7.5. Определение ионов кальция

Определение катионов, осаждаемых в виде оксалатов, основано на взаимодействии этих катионов с $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и последующем титровании оксалат-ионов либо связанных с определяемым катионом, либо не прореагировавших с ними.

Покажем это на примере определения Ca^{2+} ионов:



1-ый способ. Содержание кальция может быть установлено путем определения оксалат-ионов, связанных с кальцием (прямое титрование). В этом случае ионы кальция осаждают оксалатом аммония или щавелевой кислотой, осадок отфильтровывают, промывают, растворяют в серной кислоте и титруют оксалат-ионы перманганатом. Количество перманганата эквивалентно количеству кальция в осадке.

2-ой способ. Ионы кальция осаждают определенным количеством стандартного раствора оксалата аммония, взятого в избытке. Избыток оксалат-ионов определяют титрованием перманганатом (обратное титрование).

По разности объемов взятого и оставшегося оксалата аммония находят эквивалентное количество кальция.

Определение перманганатометрическим методом солей кальция, не являющихся ни окислителями, ни восстановителями, может служить примером проведения путем титрования заместителя.

Осаждение оксалата кальция

Осаждение ионов кальция в виде оксалата кальция может быть проведено из нейтральных, аммиачных или кислых растворов. В первых двух случаях наряду с образованием осадка CaC_2O_4 наблюдается значительное соосаждение посторонних веществ. При осаждении ионов кальция в кислом растворе осадок получается более чистым. При добавлении оксалата аммония к кислому раствору соли кальция в зависимости от степени кислотности выпадает только часть оксалата кальция или осадок может совсем не выпасть. Вследствие малого перенасыщения раствора в отношении оксалата кальция осадок получается крупнозернистым. При последующем медленном добавлении раствора аммиака к горячему раствору оксалат кальция выпадает полностью. При этом также получают относительно крупные кристаллы CaC_2O_4 .

Такой осадок хорошо осаждается, отделяется фильтрованием и промывается. Поэтому обычно осаждение кальция проводят в солянокислой среде ($\text{pH} = 3.5 \dots 4.5$) и затем раствор нейтрализуют аммиаком.

Определение оксалат-ионов в осадке оксалата кальция методом отдельных навесок

Рассчитывают навеску соли кальция (например, CaCO_3), соответствующую 25 мл 0.1н. раствора оксалата аммония ($\mathcal{E}_{\text{к.к.}} \cdot 25 / 1000 \cdot 10$) г. Рассчитанную навеску исходного вещества помещают в химический стакан и растворяют в 2 н. растворе хлористоводородной кислоты. Во избежание потерь в результате разбрызгивания во время растворения навески стакан накрывают часовым стеклом. После растворения исходного вещества стенки стакана и часовое стекло обмывают дистиллированной водой из промывалки. Затем к кислому раствору приливают 50 мл 0.1н. раствора щавелевой кислоты или оксалата аммония, смесь нагревают до 70-80°C и медленно прибавляют по каплям разбавленный (1:1) раствор аммиака (при сильном перемешивании) до появления запаха аммиака. При этом по мере нейтрализации раствора выпадает осадок оксалата кальция. Для полного выделения и созревания осадка оксалата кальция необходимо дать осадку отстояться в течение 30 мин. После этого его быстро отфильтровывают через плотный фильтр и промывают на фильтре холодной дистиллированной водой для удаления Cl^- и избытка оксалата аммония (проба с раствором $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$). Для промывания осадка следует пользоваться возможно меньшим количеством воды, которую необходимо прибавлять малыми порциями после того, как предыдущая порция воды пройдет через фильтр. Общий объем промывных вод не должен превышать 100 мл.

Промытый осадок смывают горячей водой в стакан, в котором велось осаждение, приливают 10 мл разбавленной (1:4) серной кислоты, промывают фильтр разбавленной серной кислотой, подогревают раствор до 80°C и титруют перманганатом калия до появления розовой окраски. Для получения точных результатов анализа необходимо взять 3 – 4 навески соли и найти среднее значение из полученных сходящихся данных.

Вместо отдельных маленьких навесок можно взять большую навеску, рассчитанную для получения 250 мл 0.1н. раствора, которую растворяют в хлороводородной кислоте (как было описано выше), переносят раствор в мерную колбу и доводят объем водой до метки. Отбирают из мерной колбы в титровальную колбу пипеткой алик-

вотную часть анализируемого раствора и выполняют весь анализ, как было описано при проведении анализа методом отдельных навесок.

Расчеты

1. Метод отдельных навесок:

а) содержание ионов кальция $g_{\text{Ca}^{2+}}$:

$$g_{\text{Ca}^{2+}} = \mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}} \cdot N_{\text{п.к.}} \cdot V_{\text{п.к.}} / 1000, \text{ г}$$

$$g_{\text{Ca}^{2+}} = \mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}} \cdot T_{\text{п.к.}} \cdot V_{\text{п.к.}} / \mathcal{E}_{\text{п.к.}} \cdot 1000, \text{ г}$$

б) содержание ионов кальция $g_{\text{Ca}^{2+}}$ (при растворении большой навески в мерной колбе):

$$g_{\text{Ca}^{2+}} = [\mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}} N_{\text{п.к.}} V_{\text{п.к.}} / 1000] V_{\text{колбы}} / V_{\text{пип.}}, \text{ г}$$

в) содержание (%%) во взятой навеске составляет

$$g_{\text{Ca}^{2+}} (\%) = (g_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 100) / a,$$

Здесь $\mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}}$ - молярная масса эквивалента, г/моль; $N_{\text{п.к.}}$ и $V_{\text{п.к.}}$ - молярная концентрация эквивалента (моль/л) и средний объем титранта (перманганата калия) в точке эквивалентности, мл; a - взятая навеска пробы с ионами кальция, г.

Определение избытка оксалат-ионов в растворе (обратное титрование) методом пипетирования

Рассчитанную навеску соли кальция для приготовления 250 мл 1н. раствора растворяют в разбавленной азотной кислоте, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят объем водой до метки. Для анализа отбирают в стакан аликвотную часть полученного раствора.

Рассчитывают навеску оксалата аммония для получения 250 мл 0.2н. раствора. Растворяют навеску $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воде, раствор нагревают и приливают к предварительно нагретой аликвотной части раствора соли кальция. Вместо сухой навески оксалата аммония можно взять соответствующее количество его раствора. Затем раствор нейтрализуют аммиаком, как было указано выше. Когда осадок полностью осядет, его отфильтровывают и тщательно промывают малыми порциями холодной воды. Раствор и промывные воды собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят объем водой до метки. Отбирают пипеткой часть раствора, подкисляют 2н. раствором H_2SO_4 , подогревают до 70-80°C и оттитровывают перманганатом калия избыток оксалат-ионов.

Расчеты

1. Количество ионов кальция в анализируемой пробе:

$$g_{\text{Ca}^{2+}} = \Theta_{\text{Ca}^{2+}} \cdot (N_{\text{o.a.}} V_{\text{o.a.}} - N_{\text{п.к.}} V_{\text{п.к.}}) / 1000, \text{ г}$$

2. Содержание ионов кальция в анализируемой пробе:

$$g_{\text{Ca}^{2+}} (\%) = g_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 100 / a, (\% \%)$$

где $\Theta_{\text{Ca}^{2+}}$ - молярная масса эквивалента ионов кальция ($1/2 M_{\text{Ca}}$), *г/моль*; $N_{\text{o.a.}}$ - молярная концентрация эквивалента оксалата аммония, *моль/л* ($N_{\text{o.a.}} = 0.2 \text{ н.}$); $V_{\text{o.a.}}$ - объем раствора оксалата аммония, взятого в избытке для осаждения ионов кальция в анализируемой пробе, *мл*; $V_{\text{п.к.}}$ - объем титранта (KMnO_4) в точке эквивалентности, *мл*; a - навеска соли кальция, *г*.

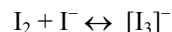
IV.5. ИОДОМЕТРИЯ

IV.5.1. Основы иодометрии

Основным веществом, применяемым в качестве окислителя в иодометрии, является элементарный йод [$E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = +0.5345 \text{ В}$]. Йод окисляет все восстановители (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , CN^- , HCHO , SCN^- , N_2H_4 , AsO_3^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.), окислительно-восстановительный потенциал систем которых меньше $E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-)$.

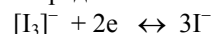
Кристаллический йод малорастворим в воде. Поэтому обычно в качестве стандартного раствора применяют его раствор в KI .

При растворении йода в растворе йодида калия образуются $[\text{I}_3]^-$ ионы:



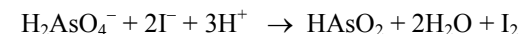
Нормальный окислительно - восстановительный потенциал системы триодид-йодид равняется $E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = +0.5355 \text{ В}$, т.е. окислительно-восстановительные потенциалы систем $\text{I}_2/2\text{I}^-$ и $[\text{I}_3]^-/3\text{I}^-$ можно практически считать равными.

Принципиальную схему реакции, протекающей при иодометрических определениях, можно представить следующим образом:



Следовательно, окислительно-восстановительный потенциал этой системы не зависит от концентрации ионов водорода, если реакции протекают в кислых растворах.

Однако многие вещества, содержащие в своем составе атомы кислорода и вступающие в реакции с $[\text{I}_3]^-$, или I_2 , в присутствии ионов водорода реагируют с образованием нейтральных молекул воды. Например:

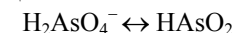


Поэтому окислительно-восстановительные потенциалы таких систем сильно зависят от $[\text{H}^+]$ раствора.

Применительно к реакции восстановления мышьяковой кислоты в мышьяковистую иодистоводородную кислотой (или йодидами в кислой среде) влияние $[\text{H}^+]$ на величину потенциала рассматриваемой системы можно выразить уравнением:

$$E(\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_2) = E^0(\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_2) + (0.0591/2) \lg [\text{H}_2\text{AsO}_4^-][\text{H}^+]/[\text{HAsO}_2]$$

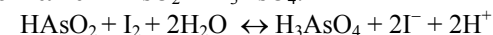
В кислых растворах вследствие того, что окислительно-восстановительный потенциал системы



сильно возрастает по сравнению с $E([\text{I}_3]^-/3\text{I}^-)$, мышьяковая кислота окисляет I^- до элементарного йода, образующего с избытком I^- трийодид-ионы. По мере уменьшения $[\text{H}^+]$ уже в слабокислых и нейтральных и, в особенности в щелочных растворах

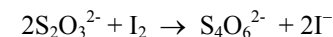
$$E(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-) < E([\text{I}_3]^-/3\text{I}^-)$$

и поэтому I_3^- окисляет HAsO_2 в H_3AsO_4 :

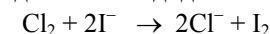


Следовательно, приведенные выше уравнения представляют собой систему динамического равновесия, сильно зависящего от pH раствора.

Основным веществом, применяемым в качестве восстановителя, в иодометрии является тиосульфат натрия, который реагирует с йодом по уравнению:



Тиосульфат применяют для титрования избытка йода, добавляемого в процессе титрования некоторых восстановителей, или йода, образующегося при взаимодействии йодидов с окислителями, например:

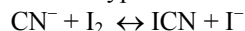


IV.5.2. Методы иодометрического титрования

IV.5.2.1. Метод прямого титрования

Вещества, легко окисляемые элементарным йодом [т.е. такие вещества, окислительно-восстановительные потенциалы которых меньше $E^0([\text{I}_3]^-/3\text{I}^-)$], титруют непосредственно стандартными растворами йода в йодиде калия, т.е. растворами $\text{K}[\text{I}_3]$. Такие методы определения называют методами **прямого иодометрического титрования**. Этим путем легко определяют сульфиды, сульфиты, тиосульфаты и другие сильные

восстановители. Например, в слабощелочных растворах иод количественно окисляет цианиды согласно уравнению:



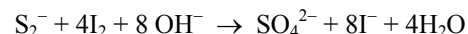
Аналогичным образом цианиды реагируют с бромом:



IV.5.2.2. Метод обратного титрования

Вещества, которые труднее окисляются элементарным иодом (т.е. такие вещества, окислительно-восстановительные потенциалы которых приближаются по своему значению к $E^0([\text{I}_3^-]/3\text{I}^-)$), обрабатывают избытком раствора $\text{K}[\text{I}_3]$ и затем, спустя некоторое время, достаточное для окисления определяемого вещества, оттитровывают избыток $\text{K}[\text{I}_3]$ стандартным раствором тиосульфата натрия. Такие методы определения называют методами **обратного иодометрического титрования**. Этим методом определяют менее сильные восстановители, чем сульфиды и тиосульфаты.

В щелочных растворах сульфиды частично окисляются иодом в сульфаты:



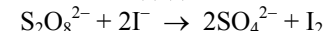
Для устранения этой побочной реакции исследуемый раствор сульфида вводят в кислый раствор иода, взятый в избытке, а затем оттитровывают избыток иода стандартным раствором тиосульфата натрия.

При прямом титровании кислого раствора сульфида происходит потеря сероводорода вследствие его улетучивания и результаты определения получаются неточными. Применение метода обратного титрования дает возможность получать более точные результаты анализа.

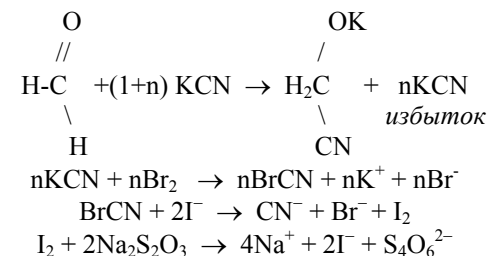
IV.5.2.3. Косвенные методы

Вещества, которые относятся к группе окислителей [такие вещества, окислительно-восстановительные потенциалы которых больше $E^0([\text{I}_3^-]/3\text{I}^-)$], обрабатывают иодидами калия или натрия, а затем оттитровывают выделившийся при этом в эквивалентном количестве элементарный иод стандартным раствором тиосульфата натрия. Такие методы определения называют **методами косвенного иодометрического определения**. Данным методом определяются перманганаты, хроматы, дихроматы, иодаты, элементарные хлор и бром, ионы меди, двуокиси свинца и марганца, ионы Fe^{3+} и другие окислители.

Например, в кислых растворах персульфаты количественно реагируют в присутствии избытка иодида калия согласно уравнению:



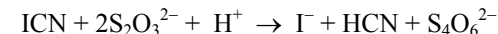
Выделившийся иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия.



На этом же принципе основано определение в нейтральных или слабощелочных растворах формальдегида, что можно представить в виде нескольких уравнений, представленных выше:

IV.5.2.4. Титрование заместителя

Известны методы иодометрического определения иодидов, бромидов, хлоридов и других восстановителей, основанные на окислении их соответствующими окислителями до IO_3^- , BrO_3^- , ICN , BrCN и т.п., которые затем (после удаления избытка окислителя и соответствующей обработки) титруют стандартным раствором тиосульфата натрия, например:



Такие методы определения называют методами **иодометрического титрования заместителя**. Они также относятся к косвенным методам.

IV.5.2.5. Иодометрическое определение кислот

Иодиды с иодатами реагируют в присутствии кислот согласно следующему уравнению:



Используя эту реакцию, кислоты можно определять иодометрическим методом. Такой метод определения называют методом **иодометрического определения кислот**.

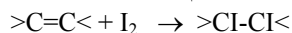
IV.5.2.6. Вещества, определяемые иодометрическим методом

Наряду с перманганатометрией иодометрический метод титрования также является одним из наиболее широко применяемых ред-окс-методов. Окислительно-восстановительный потенциал системы $E^0(I_2/2I^-)$ меньше потенциала $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+})$, однако, возможности иодометрического метода достаточно велики. Поскольку иод реагирует не только как окислитель, способный окислять многие неорганические и органические вещества, но и проявляет наряду с этим и другие свойства, используемые в объемном анализе. Титрование иодом основано на следующих реакциях.

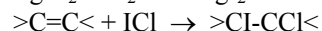
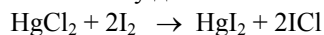
Реакция окисления-восстановления. Элементарный иод или его растворы в KI или в органических растворителях способны окислять: Cr^{3+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, цианиды, роданиды, гидразин, гидроксилламин, фосфористый водород, фосфористую кислоту, полифенолы, аскорбиновую кислоту, меркаптаны, мочевую кислоту и др.

Используя восстановительные свойства иодистоводородной кислоты или иодидов, возможно определять иодометрическим методом большое число сильных окислителей, при взаимодействии с которыми иодиды, окисляясь, образуют элементарный иод, титруемый затем тиосульфатом. К таким окислителям относятся: нитриты, гипогалогениты, селениты, перманганаты, дихроматы, иодаты, броматы, перекиси, Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Pb^{4+} , V^{5+} и многие другие.

Реакции присоединения. Эти реакции широко применяются в аналитической химии органических соединений для количественного определения двойных связей в ненасыщенных соединениях:



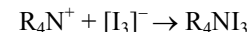
Одним из таких способов определения ненасыщенности органических соединений является метод **Гюбля**, основанный на способности спиртового раствора иода в присутствии хлорида окисной ртути давать продукты присоединения по месту двойной связи:



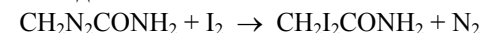
Степень ненасыщенности определяется иодным числом, т.е. количеством галогена (в процентах), перечисленном на иод, которое присоединяется анализируемым продуктом, растворенным в индифферентном растворителе (например, в хлороформе). Иодное число является одним из важнейших критериев ненасыщенности органических соединений.

Реакции замещения. Иод способен замещать атомы водорода в ароматических и гетероциклических кольцах органических соединений, например, в ряде фенолов, дифенолов и ароматических диаминов.

Реакции образования периодидов. Многие органические основания и красители способны реагировать с водными растворами иодида калия, содержащего иод, с образованием нерастворимых в воде продуктов. Например,



Другие реакции. В анализе широко используются реакции иода, например, с диазосоединениями:



IV.5.3. Преимущества и недостатки иодометрического метода

IV.5.3.1. Преимущества

Иодометрические определения отличаются большим разнообразием и этим объясняется широкое применение метода в практике заводских, научно-исследовательских и вузовских лабораторий.

1. Иодометрический метод применим для определения многих соединений, не реагирующих непосредственно с иодом или иодидами. В качестве примера приведем очень важный метод иодометрического определения воды по Фишеру и иодометрическое определение кислот.

2. Иодометрический метод отличается большой точностью, превосходящей точность других окислительно-восстановительных методов.

3. Растворы иода окрашены и поэтому иодометрическое титрование можно осуществлять не прибегая к использованию индикаторов, так как о конечной точке титрования можно судить по исчезновению или появлению окраски иода. Желтая окраска комплексных ионов $[I_3]^-$ наблюдается при очень малой их концентрации, составляющей $5 \cdot 10^{-5}$ н., при условии отсутствия в растворе других окрашенных продуктов.

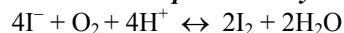
4. Иод хорошо растворим в органических растворителях, поэтому широко применяют не только водные, но и неводные растворы иода для всевозможных иодометрических определений.

IV.5.3.2. Недостатки

Главнейшие ошибки в иодометрии возникают по ряду причин.

1. **Потери иода вследствие его летучести.** Титрование следует проводить в условиях, исключающих потери иода в результате его улетучивания, на холоду и по возможности быстро. Умеренный избыток KI уменьшает эти ошибки титрования. В тех случаях, когда титруемый раствор должен постоять некоторое время для завершения реакции, титрование следует проводить в колбе, снабженной притертой пробкой. Но ни в коем случае не разрешается проводить титрование в химическом стакане.

2. **Окисление Γ -ионов кислородом воздуха:**



Окислению Γ способствует уменьшение pH раствора и действие солнечного света. Поэтому иодометрическое титрование следует проводить при умеренной кислотности раствора. При хранении стандартных (титрованных) растворов иода надо защищать их от действия прямого солнечного света и хранить их в темных склянках или в закрытых шкафах.

Следует иметь в виду, что некоторые вещества индуцируют окисление Γ кислородом воздуха. Поэтому иодометрическое титрование необходимо проводить в отсутствие таких веществ (Cu^{2+} , NO_3^- , NO и др.). В тех случаях, когда приходится вести определение в присутствии указанных веществ, титрование следует заканчивать по возможности быстро.

3. **Наличие свободных ионов гидроксида.** Гидроксид-ионы вызывают реакцию диспропорционирования иода. Поэтому иодометрическое титрование нельзя проводить в щелочной среде.

4. **Недостаточность времени для завершения реакции окисления иодидов окислителями или восстановления иода восстановителями.** Там, где это требуется по условиям титрования (определение AsO_3^{3-} , Cu^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др.), необходимо давать достаточное время для достижения полноты желаемой реакции окисления-восстановления.

5. **Адсорбция элементарного иода.** Поверхностно-активные вещества и некоторые осадки, получающиеся в процессе иодометрического титрования, обладают способностью удерживать иод. Поэтому к концу титрования следует тщательно взбалтывать титруемый раствор, содержащий осадок, или вводить органический растворитель для экстракции адсорбированного осадком иода.

6. **Изменение титров стандартных растворов иода и тиосульфата в процессе их хранения и использования.** Во избежание этих ошибок необходимо периодически проверять титр тиосульфата по бихромату, а иода по тиосульфату.

7. **Нарушение методики определения в отношении концентраций применяемых растворов, порядка приливания растворов и**

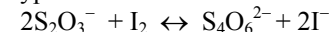
других условий протекания реакций. Для получения точных и хорошо воспроизводимых результатов необходимо строго придерживаться рекомендуемых методик определения.

IV.5.4. Приготовление стандартного раствора тиосульфата и его стандартизация

Приготовление стандартного раствора тиосульфата натрия

Для приготовления требуемого объема (обычно 1 л) стандартного раствора (0.1н. или 0.05н.) необходимую навеску тиосульфата растворяют в воде и доводят объем раствора до 1л. Эквивалентная масса тиосульфата не является постоянной величиной и зависит от реакции, в которую он вступает.

В методе иодометрии используют реакцию тиосульфата с иодом, протекающую по уравнению:

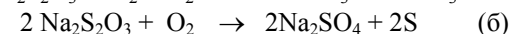
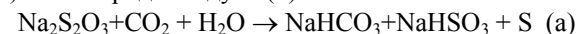


Из уравнения этой реакции видно, что тиосульфат реагирует с иодом в отношении два $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -иона на два атома I, т.е. 2 моля тиосульфата, окисляясь иодом, отдают 2 электрона, поэтому молярная масса эквивалента равна молекулярной массе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\Theta = 1/1$ $M = 248.19$).

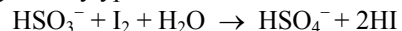
Кристаллический $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ легко теряет кристаллизационную воду, поэтому его стандартный раствор по точной навеске приготовить очень трудно. Для приготовления приблизительно 0.1н. раствора тиосульфата натрия взвешивают на технических весах около 25г этого соединения ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и растворяют в 1 л свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воды. Воду кипятят для удаления CO_2 , чтобы предотвратить последующее изменение титра раствора тиосульфата, разлагаемого угольной кислотой. К приготовленному раствору тиосульфата прибавляют около 0.1 г карбоната натрия, связывающего попадающую в стандартный раствор двуокись углерода:



Стандартный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для защиты от двуокиси углерода рекомендуется хранить в темной бутылке с пробкой, снабженной хлоркальциевой трубкой с натронной известью ($2\text{CaO} + \text{NaOH}$). Перед установкой титра раствор должен постоять не менее 1-2 дней. Титр раствора тиосульфата при стоянии может изменяться под влиянием двуокиси углерода (а) и кислорода воздуха (б):



Под влиянием CO_2 нормальность раствора тиосульфата увеличивается, ибо образующиеся ионы гидросульфита (бисульфита) реагируют с иодом согласно следующему уравнению:



Под влиянием кислорода уменьшается нормальность раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и результаты титрования получаются неправильными.

При правильном приготовлении и нормальном хранении титр раствора тиосульфата не изменяется в течение 2-3 месяцев.

IV.5.4.1. Индикатор в иодометрии (крахмал)

Титрование иодом можно проводить без какого-либо индикатора в растворах, концентрация которых выше 0.2н. Конечную точку титрования определяют по появлению или исчезновению желтой окраски. Но обычно при титровании иодом применяют специфический индикатор – раствор крахмала. Амилоза, входящая в состав крахмала, образует с иодом адсорбционное соединение синего цвета.

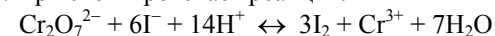
На каждые 100 мл титруемого раствора прибавляют по 5 мл раствора крахмала. При титровании иода тиосульфатом крахмал надо приливать перед концом титрования, когда желтая окраска иода начинает ослабевать, иначе большое количество иода будет адсорбировано крахмалом и реакция иода с тиосульфатом замедлится. Чувствительность иодо-крахмальной реакции с повышением температуры понижается.

IV.5.4.2. Установка титра стандартного раствора тиосульфата

На практике в качестве установочного вещества для установки титра раствора тиосульфата обычно применяют дихромат калия, который вполне отвечает требованиям, предъявляемым к установочным веществам: дихромат калия легко получить в химически чистом виде перекристаллизацией его из водного раствора, он не содержит кристаллизационной воды, растворы его очень устойчивы. Дихромат калия – сильный окислитель, его стандартный окислительно-восстановительный потенциал составляет $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1.36 \text{ В}$.

Прямое титрование тиосульфата дихроматом не применяют вследствие того, что реакция протекает неоднозначно и не может быть выражена одним определенным уравнением. При установке титра раствора тиосульфата натрия по дихромату калия применяют метод замещения. К

определенному количеству дихромата прибавляют избыток иодида калия и кислоты. При этом протекает реакция:



Указанная реакция в кислой среде проходит количественно. Выделяющийся иод оттитровывают раствором тиосульфата, титр которого устанавливают. Так как титр стандартного раствора тиосульфата изменяется со временем, то его периодически следует проверять по дихромату калия. Помимо дихромата для установки титра тиосульфата в качестве установочных веществ применяют также иод, иодат калия KIO_3 , диiodат калия $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, бромат калия KBrO_3 , гексацианоферрат (III) калия, персульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и стандартный раствор перманганата, установленный по какому-нибудь восстановителю.

IV.5.4.3. Установка титра раствора тиосульфата по дихромату методом пипетирования

Удобнее устанавливать характеристики раствора тиосульфата натрия по дихромату калия методом пипетирования. Раствор дихромата калия готовят примерно 0.1н. или 0.05н. В более разбавленных растворах реакция протекает очень медленно. Навеску рассчитывают для приготовления 250 мл 0.1н. раствора дихромата калия. Реакция протекает в присутствии иодида калия, который необходим и для окисления-восстановления и для растворения выделяющегося иода. Для полноты протекания реакции его берут обычно около 2...3 г.

Для увеличения скорости реакции необходим избыток кислоты. Опытным путем найдено, что желательно брать около 20 мл 4н. раствора кислоты на 100 мл общего раствора. При меньшем количестве, например при 20 мл 2н. серной кислоты, реакция идет медленно и раствор должен постоять 5-10 мин для завершения реакции. Слишком большое количество кислоты нежелательно, так как увеличивается возможность окисления иодида калия кислородом воздуха.

В коническую колбу переносят пипеткой 25 мл приготовленного раствора дихромата калия, прибавляют 2 г или соответствующий объем раствора иодида калия, затем приливают 10 мл 2н. хлороводородной или серной кислоты и хорошо перемешивают. Колбу закрывают часовым стеклом, дают постоять около 5 мин, разбавляют 200 мл воды и титруют выделившийся иод тиосульфатом натрия. Когда бурая окраска выделившегося иода перейдет в лимонно-желтую, прибавляют 1-2 мл раствора крахмала. Светло-синяя окраска раствора в точке эквивалентности переходит в светло-зеленую.

Иногда наблюдается посинение раствора после окончания титрования. Посинение через несколько минут может происходить вследствие окисления иодида калия кислородом воздуха и на результатах титрования не отражается. Посинение, происходящее тотчас после окончания титрования, указывает, что выделение иода дихроматом калия не прошло до конца и разбавление было проведено слишком рано. **Такое титрование неправильно, опыт должен быть повторен.**

При расчетах титра и нормальности тиосульфата натрия надо помнить, что **взятое число эквивалентов дихромата калия выделяет из иодида калия равное количество эквивалентов элементарного иода, а выделяющийся иод для своего восстановления требует точно такого же количества эквивалентов тиосульфата натрия:**

$$N_{\text{дихр}} V_{\text{дихр}} / 1000 = N_{\text{иод}} V_{\text{иод}} / 1000 = N_{\text{тиосульф}} V_{\text{тиосульф}} / 1000$$

где: $N_{\text{дихр}}$ и $V_{\text{дихр}}$ - нормальность (молярная концентрация эквивалента) и объем раствора дихромата калия, взятого для реакции с выделением элементарного иода; $N_{\text{тиосульф}}$ - рассчитываемая нормальность тиосульфата и $V_{\text{тиосульф}}$ - объем тиосульфата в точке эквивалентности (в конечной точке титрования), мл.

IV.5.4.4. Приготовление стандартного (титрованного) раствора иода и установка его титра

IV.5.4.4.1. Приготовление стандартного раствора иода

Для приготовления стандартных растворов применяют свежеевозогнанный иод. Растворимость иода в воде очень мала: насыщенный раствор содержит около 0.03% иода. Поэтому обычно готовят растворы иода в водном растворе иодида калия.

Для приготовления 1 л приблизительно 0.1н. раствора иода в стакан вместимостью 250 мл помещают 40 г иодида калия и 25 мл воды, прибавляют 12.7 г возогнанного иода (навеску иода берут в бюксе и взвешивают на технических весах), перемешивают до полного растворения иода, раствор переливают в склянку и только тогда разбавляют водой до 1 л. Концентрация раствора иода может изменяться вследствие летучести иода, поэтому раствор необходимо хранить в сосудах с плотно пришлифованными стеклянными пробками. При концентрации иодида калия не менее 4% раствор иода устойчив.

IV.5.4.4.2. Стандартизация раствора иода по тиосульфату натрия

Реакция окисления-восстановления между иодом и тиосульфатом при определенных условиях протекает строго количественно.

Окислительно-восстановительный потенциал системы ($I_2 + 2e \leftrightarrow 2I^-$) равен $E^0 = +0.5345 \text{ В}$, а окислительно-восстановительный потенциал системы ($2S_2O_3^{2-} - 2e \leftrightarrow S_4O_6^{2-}$) равен $E^0 = +0.15 \text{ В}$.

При титровании 0.1н. раствором иода pH должен быть не больше 7.6; при pH = 8 иодометрический метод неприемлем, так как протекает реакция диспропорционирования иода. **Нагревание недопустимо, так как иод очень летуч.**

В коническую колбу переносят пипеткой 20-25 мл стандартного раствора тиосульфата натрия, добавляют 1-2 мл раствора крахмала и титруют иодом до появления синей окраски.

Иногда помещают тиосульфат натрия в бюретку, а в коническую колбу пипеткой отбирают раствор иода. В этом случае крахмал прибавляют, когда раствор приобретает бледно-желтую окраску, и титруют до исчезновения синей окраски, появляющейся в результате прибавления крахмала.

Расчеты

а) титр раствора иода по титру тиосульфата натрия:

$$T_{\text{иод}} = \mathcal{E}_{\text{иод}} T_{\text{т.н.}} V_{\text{т.н.}} / \mathcal{E}_{\text{т.н.}} V_{\text{иод}}, \text{ г/мл};$$

$$N_{\text{иод}} = 1000 \cdot T_{\text{иод}} / \mathcal{E}_{\text{иод}}, \text{ моль/л};$$

б) по нормальности тиосульфата натрия:

$$N_{\text{иод}} = N_{\text{т.н.}} V_{\text{т.н.}} / V_{\text{иод}}, \text{ моль/л};$$

$$T_{\text{иод}} = \mathcal{E}_{\text{иод}} N_{\text{иод}} / 1000, \text{ г/мл}.$$

Здесь $T_{\text{т.н.}}$, $T_{\text{иод}}$ - титр растворов тиосульфата натрия и иода, г/мл; $\mathcal{E}_{\text{т.н.}}$, $\mathcal{E}_{\text{иод}}$ - молярные массы эквивалентов тиосульфата натрия и иода, г/моль; $N_{\text{т.н.}}$, $N_{\text{иод}}$ - нормальности растворов (молярные концентрации эквивалентов) тиосульфата натрия и иода, моль/л; $V_{\text{иод}}$ и $V_{\text{т.н.}}$ - объемы раствора тиосульфата натрия для титрования ($V_{\text{ппп}}$) и титранта иода в точке эквивалентности (в конечной точке титрования, при появлении синей окраски), мл.

IV.5.5. Методы прямого титрования в иодометрии

IV.5.5.1. Определение мышьяка (III)

Определение соединений мышьяка (III) иодометрическим методом основано на прямом титровании арсенитов стандартным раствором иода



Реакция обратима. Как видно из реакции, на состояние равновесия оказывает большое влияние концентрация ионов водорода. При титровании мышьяковистой кислоты иодом величина pH раствора должна быть больше 5, но не более 7-8. Если $\text{pH} < 5$, то протекает обратная реакция; если $\text{pH} > 8$, то наступает реакция диспропорционирования иода. Выделяющуюся при реакции кислоту нейтрализуют бикарбонатом натрия ($\text{pH} = 8$). При нейтрализации NaHCO_3 устанавливается $\text{pH} = 6-7$ вследствие буферного действия смеси ($\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$).

Навеску определяемого вещества (As_2O_3 , например) рассчитывают для приготовления 250 мл 0.1н. раствора. Рассчитанную навеску переносят в мерную колбу и растворяют в концентрированном растворе едкой щелочи, взятом в полуторном количестве против рассчитанного. Большой избыток щелочи нежелателен. По окончании растворения As_2O_3 раствор разбавляют до примерно четверти емкости колбы и нейтрализуют 2н. раствором серной кислоты с индикатором фенолфталеин. Затем прибавляют к нейтральному раствору двойное количество по сравнению с рассчитанным количеством бикарбоната натрия, т.е. 16-20 г/л. Нагревать раствор нельзя. Если после растворения бикарбоната раствор окажется окрашенным, то его обесцвечивают, прибавляя по каплям разбавленную серную кислоту.

Если для анализа дан готовый раствор натриевой соли мышьяковистой кислоты, то сначала приливают 2н. раствор серной кислоты для нейтрализации свободной щелочи, всегда сопутствующей натриевым солям мышьяковистой кислоты, а затем бикарбонат натрия до $\text{pH} = 6 \dots 7$.

Приготовленный раствор разбавляют водой и доводят объем раствора до метки, титруют стандартным 0.1н. раствором иода. Для титрования отбирают пипеткой Мора 25 мл анализируемого раствора, прибавляют индикатор - крахмал и титруют иодом.

Следует иметь в виду, что под конец титрования, когда концентрация арсенита понизится, реакция окисления-восстановления между иодом и арсенитом замедляется. Поэтому синее окрашивание крахмала появляется преждевременно.

Но если дать раствору постоять некоторое время, то синяя окраска исчезает. Когда появляется неисчезающее синее окрашивание, титрование считают законченным и приступают к расчету результатов анализа.

Расчет

Количество натриевой соли мышьяковистой кислоты равно

$$g_{\text{мышьяк}} = (N_{\text{иод}} V_{\text{иод}} \mathcal{E}_{\text{мышьяк}} / 1000) (V_{\text{к}} / V_{\text{мышьяк}})$$

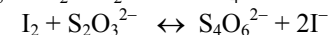
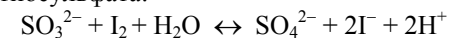
где $N_{\text{иод}}$ и $V_{\text{иод}}$ - молярная концентрация эквивалентов (моль/л) и объем стандартного раствора иода в конечной точке титрования (в точке эквивалентности), мл; $\mathcal{E}_{\text{мышьяк}}$ - молярная масса эквивалентов (эквивалентная масса) натриевой соли мышьяковистой кислоты, г/моль; $V_{\text{к}}$ мл;

$V_{\text{мышьяк}}$ - объем аликвотного раствора мышьяка ($V_{\text{мышьяк}} = 25$ мл).

IV.5.6. Методы обратного титрования

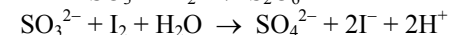
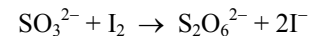
IV.5.6.1. Определение сульфита натрия

Определение сульфитов основано на окислении их до сульфатов титрованным раствором йода. Избыток йода оттитровывают стандартным раствором тиосульфата:



По объему затраченного йода вычисляют количество сульфита.

Окисление сульфитов йодом может протекать в двух направлениях.



Чтобы исключить реакцию образования дитионатов, сульфит вводят в раствор йода, подкисленный хлористоводородной кислотой, и затем оттитровывают избыток йода тиосульфатом натрия.

Рассчитанную навеску или соответствующий объем сульфита натрия помещают в мерную колбу и разбавляют водой до метки. Затем при помощи пипетки переносят в коническую колбу 50 мл 0.1н. раствора йода, подкисляют 2н. раствором HCl и прибавляют 25 мл сульфита. Непрореагировавший иод оттитровывают тиосульфатом. В качестве индикатора применяют раствор крахмала.

Расчет

Количество сульфита натрия ($g_{\text{сульфит}}$) в колбе:

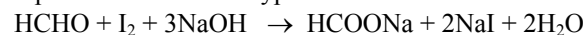
$$g_{\text{сульфит}} = (N_{\text{иод}} V_{\text{иод}} - N_{\text{т.н.}} V_{\text{т.н.}}) \mathcal{E}_{\text{сульфит}} / 1000 (V_{\text{к}} / V_{\text{сульфит}})$$

где $\mathcal{E}_{\text{сульфит}}$ - молярная масса эквивалентов сульфита натрия ($1/2 M_{\text{сульфит}}$); $N_{\text{иод}}$ - нормальность стандартного раствора (молярная концентрация эквивалента) иода, *моль/л*; $V_{\text{иод}}$ - объем раствора иода, взятого в избытке для взаимодействия с анализируемым сульфитом натрия ($V_{\text{иод}} = 50$ *мл*); $N_{\text{т.н.}}$ и $V_{\text{т.н.}}$ - нормальность (*моль/л*) и объем раствора тиосульфата натрия в точке эквивалентности (*мл*); $V_{\text{сульфит}}$ - аликвотный объем раствора сульфита натрия, взятого для анализа ($V_{\text{сульфит}} = 25$ *мл*); $V_{\text{к}}$ - объем колбы с анализируемым раствором сульфита натрия, *мл*.

IV.5.6.2. Определение содержания формальдегида в формалине

Определение содержания формальдегида в формалине иодометрическим методом основано на окислении формальдегида иодом и последующем оттитровывании тиосульфатом избытка иода.

Формальдегид количественно окисляется иодом в щелочном растворе с образованием солей муравьиной кислоты:



По окончании реакции раствор подкисляют ($\text{pH} = 6-6.5$) и непрореагировавший иод оттитровывают тиосульфатом.

В мерной колбе 5 *мл* 40%-ного раствора формальдегида (формалина) разбавляют до метки. К 5 *мл* полученного раствора прибавляют 5 *мл* 2н. раствора NaOH и 50 *мл* 0.1н. раствора иода. Полученную смесь оставляют стоять 10-15 мин, чтобы реакция окисления формальдегида прошла полностью. Затем прибавляют хлороводородную кислоту до кислой реакции. Непрореагировавший иод титруют 0.1н. раствором тиосульфата.

Проводят "холостой" опыт, оттитровывая 50 *мл* раствора иода тиосульфатом.

Расчет

Содержание формальдегида в формалине (g) составляет:

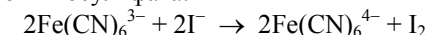
$$g_{\text{ф-альд}} = (N_{\text{иод}} V_{\text{иод}} - N_{\text{т.н.}} V_{\text{т.н.}}) \mathcal{E}_{\text{ф-альд}} / 1000 (V_{\text{к}} / V_{\text{ф-альд}})$$

где: $\mathcal{E}_{\text{ф-альд}}$ - молярная масса эквивалента формальдегида, *г/моль*; $N_{\text{иод}}$ - нормальность стандартного раствора (молярная концентрация эквивалента) иода, *моль/л*; $V_{\text{иод}}$ - объем раствора иода, взятого в избытке для взаимодействия с анализируемым формальдегидом ($V_{\text{иод}} = 50$ *мл*); $N_{\text{т.н.}}$ и $V_{\text{т.н.}}$ - нормальность (*моль/л*) и объем раствора тиосульфата натрия в

точке эквивалентности (*мл*); $V_{\text{ф-альд}}$ - аликвотный объем раствора формальдегида, взятого для анализа ($V_{\text{ф-альд}} = 5$ *мл*); $V_{\text{к}}$ - объем колбы с анализируемым раствором формальдегида, *мл*.

IV.5.6.3. Иодометрическое определение гексацианоферрата (III)

Гексацианоферрат (III) железа взаимодействует с KI в кислой среде, при этом выделяется иод, который можно оттитровать стандартным раствором тиосульфата:



Реакция протекает медленно, однако в присутствии сульфата цинка ее скорость увеличивается. Ионы цинка осаждают $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, однако растворимость гексацианоферрата (II) значительно ниже, что сдвигает равновесие вправо.

Анализируемый раствор, содержащий $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, разбавляют в мерной колбе до метки дистиллированной водой. К отдельной порции (объем пипетки $V_{\text{феррат}}$, *мл*) добавляют 2 *г* KI, 2 *мл* 4М раствора HCl и 10 *мл* 30%-ного раствора ZnSO_4 . Закрывают колбу, перемешивают и оставляют на 1-2 *мин*. Выделившийся при этом иод титруют стандартным раствором тиосульфата, добавляя крахмал вблизи конечной точки.

Расчет

Количество гексацианоферрата (III), определенного рассматриваемым методом ($g_{\text{феррат}}$, *г*), составляет:

$$g_{\text{феррат}} = (N_{\text{т.с.}} V_{\text{т.с.}} \mathcal{E}_{\text{феррат}} / 1000) (V_{\text{к}} / V_{\text{феррат}}),$$

где: $N_{\text{т.с.}}$ и $V_{\text{т.с.}}$ - молярная концентрация эквивалента (*моль/л*) и объем раствора тиосульфата натрия в конечной точке титрования (в точке эквивалентности), *мл*; $\mathcal{E}_{\text{феррат}}$ - эквивалентная масса гексацианоферрата (III), *г/моль*; $V_{\text{к}}$ - объем анализируемого раствора (объем мерной колбы) в методе аликвотных объемов, *мл*; $V_{\text{феррат}}$ - объем пробы, взятой для анализа из мерной колбы (объем пипетки), *мл*.

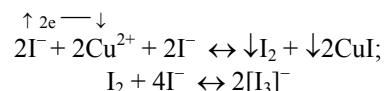
IV.5.7. Методы косвенного определения

IV.5.7.1. Определение ионов меди (II)

Ионы меди (II) не могут быть определены прямым или обратным иодометрическими методами титрования, так как они находятся в

максимально окисленной форме. Поэтому иод, являющийся более сильным окислителем [$E^0(I_2/2I^-) = +0.5345 \text{ В}$] по сравнению с ионами меди (II) [$E^0(Cu^{2+}/Cu^+) = +0.1670 \text{ В}$; $E^0(Cu^{2+}/Cu) = +0.3448 \text{ В}$], должен окислять Cu^{2+} .

Определение ионов меди (II) представляет собой пример применения косвенного иодометрического титрования и основано на взаимодействии Cu^{++} с I^- , сопровождающемся (вопреки ожиданиям) окислением ионов иода в элементарное состояние, и последующем титровании образовавшегося в эквивалентном количестве $[I_3]^-$ стандартным раствором тиосульфата. Реакцию можно представить следующим уравнением:



При этом также получается малорастворимый осадок CuI . Реакция обратима.

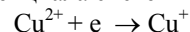
Чем же можно объяснить течение этой реакции слева направо, которая, казалось бы, должна протекать справа налево, так как иод более сильный окислитель, чем ионы меди?

Это явление объясняется образованием малорастворимого осадка CuI ($P_{CuI} = 10^{-6} \text{ моль/л}$), благодаря чему $[Cu^{2+}] = P_{CuI} = 10^{-6} \text{ моль/л}$ в момент достижения состояния равновесия незначительна по сравнению с $[Cu^{2+}]$, которая вследствие хорошей растворимости некоторых солей меди достигать больших значений.

Окислительно-восстановительный потенциал системы сильно зависит от концентрации окислителя и восстановителя:

$$E = E^0(Cu^{2+}/Cu^+) + 0.059 \lg[Cu^{2+}]/[Cu^+]$$

Так как величина $[Cu^{2+}]$ значительно превышает $[Cu^+]$, наблюдается резкое увеличение потенциала системы

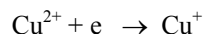


до величин, превышающих потенциал системы ($I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$) $E^0(Cu^{2+}/CuI) = +0.88 \text{ В}$. Вследствие этого реакция взаимодействия ионов меди (II) с I^- протекает практически до конца слева направо.

Следовательно, теоретически для максимального сдвига рассматриваемой реакции слева направо необходимо создавать такие условия реакции, которые:

1) способствуют увеличению ред-окс-потенциала системы $Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^+$;

Повышение окислительно-восстановительного потенциала системы



достигают осаждением в ходе анализа ионов меди (I) в виде малорастворимого иодида меди (I).

2) приводят к уменьшению окислительно-восстановительного потенциала системы ($I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$);

Понижение окислительного потенциала системы ($I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$) может быть достигнуто различными методами: уменьшением концентрации выделяющегося иода прибавлением тиосульфата; отгонкой иода и экстрагированием его органическими растворителями или путем увеличения концентрации иодид-ионов, т.е. прибавлением большого количества иодида калия. Обычно прибавляют около 5 г KI на 100 мл раствора или соответствующий объем его концентрированного раствора.

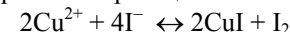
3) предупреждают понижение $[Cu^{2+}]$ вследствие, например, комплексообразования;

Предупреждение комплексообразования. При проведении анализа необходимо избегать присутствия веществ, образующих комплексные соединения с медью (II) и тем понижающих ее концентрацию. Например, хлороводородная кислота в больших количествах вредна, так как образует комплекс $[CuCl_4]^{2-}$.

4) создают максимально благоприятные условия в отношении кислотности раствора ($pH = 4 \dots 5$).

Соблюдение определенного значения pH раствора. Если значение pH раствора слишком высоко, реакция идет очень медленно и не доходит до конца. Если значение pH раствора низко, то иодид калия окисляется кислородом воздуха, причем медь (I) каталитически ускоряет эту реакцию. Обычно для сохранения постоянного значения pH раствора применяют буферные смеси с $pH = 4 \dots 5$.

Для усовершенствования иодометрического определения ионов меди было предложено заменить иодид калия смесью иодида калия и роданида аммония. При добавлении этой смеси к раствору, содержащему ионы меди (II), протекают реакции:



В результате ионы меди (I) переходят в очень малорастворимый роданид меди (I). Титрование проводят в сернокислой или солянокислой среде.

Иодометрический метод считается лучшим для определения меди. Он достаточно точен. Присутствие посторонних веществ не оказывает существенного влияния на точность результатов анализа. При анализах сложных смесей, например, медных руд, это обстоятельство имеет большое значение. Мешают вещества, окисляющие иодид калия, например мышьяк (V), окисляющиеся иодом, например мышьяк (III),

сурьма (III), и осаждающие иодид-ионы, например ионы висмута и серебра.

Определение меди (II) в солях

Рассчитанную навеску или соответствующий объем раствора соли меди (II) помещают в мерную колбу, растворяют в воде и доводят объем раствора до метки. Переносят пипеткой 25 мл полученного раствора в коническую колбу, добавляют 5 мл 2н. раствора серной кислоты. Прибавляют около 3-5 г иодида калия или соответствующее количество раствора иодида.

Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом, не обращая внимания на образующийся осадок иодида меди (I). Под конец титрования прибавляют 1-2 мл раствора крахмала и дотитровывают до обесцвечивания раствора.

Определение меди в рудах

При определении меди в рудах (содержащих 10-30% меди) берут навеску около 1 г и растворяют ее в 20 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор в стакане выпаривают до объема 5 мл, прибавляют 25 мл воды и нагревают до растворения солей и удаления окислов азота. Остаток отфильтровывают и промывают. Фильтрат выпаривают до объема 25 мл. Для нейтрализации кислоты к раствору прибавляют раствор аммиака до появления слабого запаха; происходит осаждение примеси железа в виде гидроксида железа. Затем прибавляют 2 г дифторида аммония для растворения гидроксида железа и перевода его в комплекс, взбалтывают, добавляют 3 г иодида калия. Выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия.

Расчеты

Количество меди в анализируемом образце ($g_{\text{меди}}$):

а) метод аликвотных объемов:

$$g_{\text{меди}} = (N_{\text{т.с.}} \cdot V_{\text{т.с.}} \cdot \mathcal{E}_{\text{меди}} / 1000) (V_{\text{к}} / V_{\text{меди}}), \text{ г}$$

б) метод отдельных навесок:

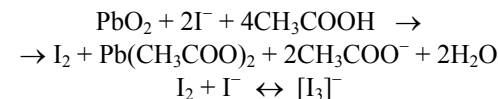
$$g_{\text{меди}} = (N_{\text{т.с.}} \cdot V_{\text{т.с.}} \cdot \mathcal{E}_{\text{меди}} / 1000) (100 / a_{\text{меди}}), \%$$

где: $N_{\text{т.с.}}$ и $V_{\text{т.с.}}$ - нормальность (моль/л) и объем раствора тиосульфата натрия в конечной точке титрования (в точке эквивалентности), мл; $\mathcal{E}_{\text{меди}}$ - молярная масса эквивалента меди, г/моль; $V_{\text{к}}$ - объем анализируемого раствора (объем мерной колбы) в методе аликвотных объемов, мл; $V_{\text{меди}}$ - объем пробы, взятой для анализа из мерной колбы (объем пи-

петки), мл; $a_{\text{меди}}$ - навеска руды, в которой проводится количественное определение меди, г.

IV.5.7.2. Определение диоксида свинца в сурике

Определение содержания PbO_2 в сурике основано на способности PbO_2 в уксуснокислом растворе выделять в эквивалентном количестве иод из иодида калия:



Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом. Реакция хорошо протекает в присутствии большого избытка ацетата натрия, при котором не происходит выпадения малорастворимого иодида свинца.

Сурик тщательно растирают в агатовой ступке. В мерную колбу помещают около 5 г иодида калия (или соответствующее количество его раствора), 15 г ацетата натрия, 1-2 мл воды и 5 мл разбавленной (1:1) уксусной кислоты. В полученную смесь вносят рассчитанную навеску хорошо измельченного диоксида свинца и смесь взбалтывают. Если выпадает оранжевый осадок иодида свинца, то прибавляют еще ацетат натрия. Затем пипеткой из мерной колбы в конические колбы берут аликвотные части раствора и оттитровывают выделившийся иод тиосульфатом. Лучшие результаты получаются при выполнении определения методом отдельных навесок.

Расчеты

Количество PbO_2 в сурике рассчитывают по формуле:

$$g_{\text{д.о.с.}} = (N_{\text{т.с.}} \cdot V_{\text{т.с.}} \cdot \mathcal{E}_{\text{д.о.с.}} / 1000) (100 / a_{\text{д.о.с.}}), \%$$

Здесь: $N_{\text{т.с.}}$ и $V_{\text{т.с.}}$ - нормальность (молярная концентрация эквивалента) (моль/л) и объем раствора тиосульфата натрия в конечной точке титрования (в точке эквивалентности), мл; $\mathcal{E}_{\text{д.о.с.}}$ - эквивалентная масса диоксида свинца, г/моль; $a_{\text{д.о.с.}}$ - навеска сурика, в которой проводится количественное определение диоксида свинца, г.

IV.5.8. Косвенное определение кислот иодометрическим методом

IV.5.8.1. Определение хлороводородной кислоты

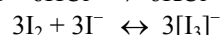
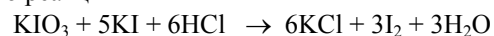
Иодометрическое определение кислот основано на использовании реакции, протекающей в кислой среде между иодидом и иодатом с

выделением иода. В нейтральной среде выделение иода прекращается. По количеству выделенного иода можно вычислить количество содержащейся в растворе кислоты (см. **Методы иодометрического титрования. Иодометрическое определение кислот**).

Взаимодействие между иодид- и иодат-ионами протекает быстро и полно. Для приготовления хлороводородной кислоты готовят 250 мл приблизительно 0.1н. ее раствора.

Расчет количества иодида и иодата калия

Согласно реакции



6·36.46 г HCl соответствует 5·166 г KI и 214 г KIO₃;

25 мл 0.1н. HCl содержит 36.46·25/10·1000 г HCl.

6·36.46 г HCl - 5·166 г KI

36.46·25/10·1000 г HCl - x г KI

Отсюда

$$x = 5 \cdot 166 \cdot 25 / 6 \cdot 10 \cdot 1000 \text{ г KI}$$

Реакция обратима. Для полного протекания ее необходим избыток реактива (обычно берут полуторное количество иодида калия). Но так как KI требуется не только для реакции, но и для растворения выделившегося иода, то рассчитанное количество иодида должно быть еще удвоено:

$$g_{\text{KI}} = 5 \cdot 166 \cdot 25 \cdot 1.5 / 6 \cdot 10 \cdot 1000 = 1.04 \text{ г KI}$$

Аналогичный расчет проводят для иодата калия и берут полуторное его количество от теоретического:

$$g(\text{KIO}_3) = 214 \cdot 25 \cdot 1.5 / 6 \cdot 10 \cdot 1000 = 0.134 \text{ г KIO}_3$$

Вместо взятия отдельных навесок удобнее пользоваться соответствующими растворами иодида и иодата калия.

В коническую колбу наливают рассчитанные количества растворов иодида и иодата калия. В полученную смесь пипеткой приливают 25 мл определяемой кислоты. Содержимое колбы перемешивают в течение 1-2 мин и титруют выделившийся иод тиосульфатом. Когда раствор примет слабо-желтую окраску, приливают 2-3 мл раствора крахмала. Титруют до обесцвечивания раствора.

$$g_{\text{HCl}} = (N_{\text{т.с.}} \cdot V_{\text{т.с.}} \cdot \text{Э}_{\text{HCl}} / 1000) (V_{\text{к}} / V_{\text{HCl}}), \text{ г}$$

где: $N_{\text{т.с.}}$ и $V_{\text{т.с.}}$ - молярная концентрация эквивалента (моль/л) и объем раствора тиосульфата натрия в конечной точке титрования (в точке эквивалентности), мл; Э_{HCl} - молярная масса эквивалента хлороводородной кислоты, г/моль; $V_{\text{к}}$ - объем анализируемого раствора HCl (объ-

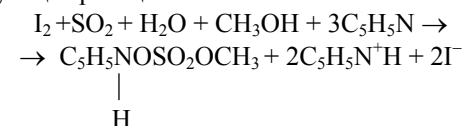
ем мерной колбы), мл; V_{HCl} - объем пробы, взятой для анализа из мерной колбы (объем пипетки), мл.

IV.5.8.2. Определение воды по Фишеру

Примером косвенного метода определения веществ иодометрическим титрованием является определение воды (а иногда - влаги) по Фишеру, широко применяемое в промышленности и научно-исследовательских лабораториях.

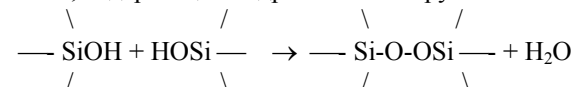
Принцип метода

Иодометрическое определение воды по методу Фишера основано на использовании реакции окисления-восстановления, протекающей между диоксидом серы и иодом в присутствии воды в среде метилового спирта. Для этого анализируемый объект (например органический растворитель, содержащий примеси воды) растворяют в безводном метиловом спирте. Метаноловый раствор подвергают прямому титрованию стандартным раствором реагента, представляющим собой смесь иода, диоксида серы и пиридина в безводном метиловом спирте. При этом протекает следующая реакция:



Следовательно, 1 моль иода эквивалентен 1 моль H₂O. Вода непосредственно не реагирует с иодом или с иодидами, а наряду с метанолом, служит источником ионов кислорода, необходимых для образования группы -OSO₂OCH₃. Окисление серы происходит за счет элементарного иода, который восстанавливается до I⁻-ионов.

Метод Фишера применим также для определения воды, поглощаемой или выделяемой при многочисленных реакциях, например, для определения воды, выделяемой при конденсации кремнийорганических соединений, содержащих гидроксильные группы:



Конечную точку титрования фиксируют по появлению в титруемом растворе избытка иода, обнаруживаемого по изменению желтой окраски титруемого раствора в красновато-коричневую. Титрование рекомендуется проводить в присутствии "свидетеля". Наряду с визуальным методом определения конечной точки титрования применяют

также физико-химические (инструментальные) методы (в частности, биамперометрическое титрование).

Реактив Фишера весьма чувствителен к действию воды, поэтому хранение реактива и титрование им исследуемых растворов проводят в условиях, исключающих влияние влаги воздуха.

Для приготовления реактива Фишера растворяют иод и пиридин в метаноле, затем добавляют жидкий диоксид серы. Титр раствора Фишера определяют по стандартному раствору воды в метаноле.

Для приготовления стандартного раствора в сухую мерную колбу с притертой пробкой наливают 900 мл сухого метанола, затем отщипывают 15,0 г дистиллированной воды и вливают ее в колбу, объем жидкости в колбе доводят до метки метанолом.

Определение титра стандартного раствора воды в метаноле и титра реактива Фишера

2-3 пробы по 25,0 мл сухого метанола и 2-3 пробы по 10,0 мл стандартного раствора пипеткой переносят в сухие колбы и титруют реактивом Фишера. Титр устанавливают с предельной точностью. Расчет проводят исходя из следующих данных:

V - средний объем реактива Фишера, требующийся на титрование 25 мл метанола (в миллилитрах);

V_1 - объем (в миллилитрах) реактива Фишера, требующийся на титрование 9,85 мл метанола, рассчитанный по величине V (10 мл стандартного раствора, содержащего 0,15 мл воды в 9,85 мл метанола)

V_2 - средний объем реактива Фишера, требующийся для титрования 10 мл стандартного раствора (в миллилитрах);

$(V_2 - V_1)$ - объем реактива Фишера, требующийся на титрование g воды, введенных в 10 мл стандартного раствора (в миллилитрах);

$g / (V_2 - V_1) = T_{ф/в}$ - масса воды, эквивалентная 1 мл реактива Фишера (в мг);

$(g + V_1 \cdot T_{ф/в})$ - масса воды, содержащийся в 10 мл стандартного раствора (в мг).

В колбу для титрования пипеткой переносят 10,0 мл исследуемого образца органического растворителя и титруют реактивом Фишера. При приближении к конечной точке (о чем можно судить по уменьшению скорости исчезновения бурой окраски и слабому изменению оттенка "отработанного" реактива от канареечно-желтого до хроматно-желтого цвета) реактив приливают по 0,1-0,2 мл до тех пор, пока бурый цвет иода не перестанет исчезать. Конечное изменение окраски от хро-

матно-желтого до красновато-коричневого цвета иода отчетливо и воспроизводимо.

Влажность растворителя в объемных процентах (x) определяют по формуле:

$$x = (T_{ф/в} V_{ф} / \rho) 100 / V_A$$

где $T_{ф/в}$ - масса воды, эквивалентная 1 мл реактива Фишера, мг; $V_{ф}$ - объем реактива Фишера, израсходованный на титрование, мл; ρ - плотность воды при температуре опыта; V_A - объем анализируемого растворителя, мл.

Автором данного Пособия модифицирована методика определения воды по Фишеру (более подробно описана в главе «**Методы разделения и концентрирования**»). В методе Фишера, как было показано нами, метанол активно вступает во взаимодействие с другими растворителями, содержащими воду и тем самым образует новые молекулы воды. Поэтому использование метанола в реактиве Фишера приводит не только к неточностям в содержании воды в различных объектах, но и к неопределенности полученных величин, зачастую сводя на нет результаты тщательно подготовленного эксперимента и вызывая дополнительные трудности в выполнении работы.

Модификация заключалась в выборе индифферентного растворителя - хлороформа, не дающего с растворителями воду (как это обычно происходит с метанолом), и в использовании в качестве установочного вещества тригидрата ацетата натрия. Этот препарат достаточно чист, негигроскопичен, хорошо растворим в растворителях и в видоизмененном реактиве Фишера.

Титровальная установка собрана так, что обеспечивается надежная изоляция реактива Фишера и проб для анализа влаги и углекислоты воздуха.

Стандартизация модифицированного реактива Фишера и определение влаги в растворителях

В сухую титровальную колбу вводят определенный объем хлороформа. Воду, содержащуюся в хлороформе и воздухе колбы, оттитровывают реактивом Фишера при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. При приближении к конечной точке (о чем можно судить по уменьшению скорости исчезновения бурой окраски и слабому изменению оттенка "отработанного" реактива от канареечно-желтого до хроматно-желтого цвета) реактив приливают по 0,1-0,2 мл до тех пор, пока бурый цвет иода не перестанет исчезать. Конечное изменение ок-

раски от хроматно-желтого до красновато-коричневого цвета иода отчетливо и воспроизводимо.

Затем в ту же колбу вносят небольшой объем растворителя, в котором хотят определить воду (V_A , мл) и титруют, как это описывалось в предыдущем абзаце. Объем титранта равен $V_{\text{мф1}}$, мл.

Титр модифицированного реактива Фишера ($T_{\text{мф}}$) равен:

$$T_{\text{мф}} = K \cdot g / V_{\text{мф}} = 0.4 \text{ г} / V_{\text{мф}} \text{ (мг/мл)}$$

где: $K = 0.4$ - доля воды в $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; g - навеска кристаллогидрата $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, мг; $V_{\text{мф}}$ - объем модифицированного реактива Фишера, израсходованного на титрование навески g , мл.

Содержание влаги в объемных % (W):

$$W(\%) = V_{\text{мф}} \cdot T_{\text{мф}} \cdot 100 / g_a$$

Здесь: g_a - навеска пробы растворителя, мг;

$$g_a = 1000 \cdot V_A \cdot \rho$$

ρ - плотность растворителя, г/мл.

V. РЕАКЦИИ С ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР (КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ)

В количественном анализе помимо рассмотренных в предыдущих главах реакций широко применяются реакции комплексообразования, соответственно метод титрования называется комплексонометрическим.

Ионы многих металлов реагируют с донорами электронной пары, образуя координационные соединения, или комплексные ионы. Вещества, способные быть донорами (*лиганды*), должны иметь по меньшей мере одну неподеленную пару электронов для образования связи. Примерами обычных лигандов, поставщиками неподеленных электронных пар, в большинстве случаев являются молекулы воды, аммиака и ионы галогенидов и др.

Катион обычно образует максимум две, четыре или шесть координационных связей, причем его координационное число принимается равным этому максимуму, хотя и существуют исключения из такой закономерности. Образовавшиеся координационные соединения в зависимости от природы лиганда могут быть положительно заряженными, нейтральными или отрицательно заряженными. Так например, ион меди (II) с координационным числом, равным четырем, образует катионный аммиачный комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, нейтральный глициновый комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ и анионный комплекс с хлорид ионами CuCl_4^{2-} .

Титриметрические методы, основанные на реакциях комплексообразования (иногда называемые комплексонометрическими методами), получили свое развитие с открытием особого класса координационных соединений, называемых хелатами. Хелат образуется в результате координирования ионом металла двух или более донорных групп одного лиганда, как, например, упомянутый ранее комплекс меди с глицином. Здесь медь связана как с атомом кислорода карбоксильной группы, так и с атомом азота аминогруппы, образуя достаточно устойчивую клешневидную структуру. Хелатообразующий лиганд с двумя донорными группами, участвующими в образовании координационных связей, называется бидентатным, лиганд с тремя донорными группами - тридентатным. Известны тетра-, пента- и гексадентатные лиганды (D).

Для титриметрического анализа главным преимуществом хелатообразующих реагентов перед реагентами, образующими с ионом металла простые устойчивые комплексы, состоит в том, что хелатообразование протекает практически в одну стадию, тогда как при образовании простого комплекса обычно получается одно или большее число промежуточных соединений. Рассмотрим, например, равновесие между

ионом металла М с координационным числом, равным четырем, и тетра-дентатным лигандом

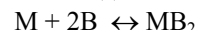


При установлении равновесия этого процесса его константу запишем в виде

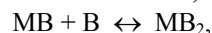
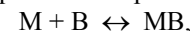
$$K = [MD_4]/[M][D]^4,$$

где К - константа устойчивости.

Аналогично равновесие между М и бидентатным лигандом В можно представить аналогично в виде



Однако это уравнение, а следовательно, и соответствующая константа устойчивости, является результирующим для двухстадийного процесса, включающего образование промежуточного соединения MB:



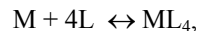
для которого

$$K_1 = [MB]/[M][B] \quad \text{и} \quad K_2 = [MB_2]/[MB][B]$$

Произведение K_1 и K_2 дает выражение для константы равновесия суммарного процесса

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = [MB_2]/[M][B]^2$$

Подобным же образом реакцию между ионом металла М и мо-нодентатным лигандом можно записать в виде суммарного равновесия



и константа равновесия β_4 , соответствующая образованию ML_4 из М и 4L, численно равна произведению констант равновесия четырех последовательных индивидуальных стадий.

Каждая из представленных на рис.5.1 кривых титрования соответствует реакции с общей константой равновесия 10^{20} . Кривая 1 построена для одностадийного процесса образования соединения MD, кривая 2 отражает двухстадийное образование MB_2 с соответствующими константами $K_1 = 10^{12}$ и $K_2 = 10^8$. Кривая 3 представляет образование ML_4 ; константы равновесия четырех индивидуальных стадий равны соответственно $10^8, 10^6, 10^4$ и 10^2 . Эти кривые иллюстрируют несомненное преимущество лигандов, реагирующих с ионом металла в отношении 1:1, поскольку для таких систем наблюдается наибольшее изменение рМ в области точки эквивалентности. Таким образом, для титриметрического анализа больше всего подходят полидентатные лиганды, поскольку обычно для реакции их взаимодействия с ионами металла характерна простейшая стехиометрия из-за насыщения координационного числа.

Независимо от типа реакции, используемой для титрования, ошибка титрования уменьшается с увеличением полноты ее протекания.

С этой точки зрения полидентатные лиганды обладают также несомненным преимуществом перед монодентатными, поскольку они образуют с ионами металлов более устойчивые комплексы.

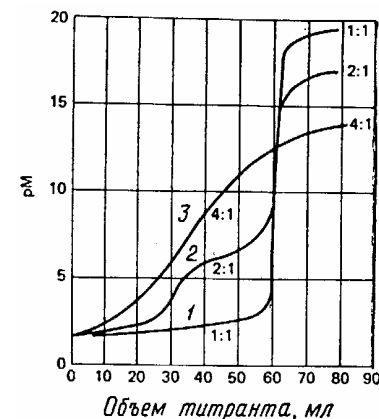


Рис.5.1. Кривые комплексонометрического титрования: 1- титрование 60.0 мл 0.020 М раствора металла М 0.020 М раствором тетрадентатного лиганда D с образованием соединения MD; 2- титрование 0.040 М раствора металла М 0.040 М раствором бидентатного лиганда В с образованием соединения MB_2 ; 3 - титрование 0.080 М раствора металла М 0.080 М раствором монодентатного лиганда А с образованием соединения ML_4 . Общая константа устойчивости всех указанных соединений равна $1.0 \cdot 10^{20}$.

V.1. Зависимость устойчивости комплексов в растворах от положения центрального атома в Периодической системе элементов

Свойства катионов металлов, образующих комплексы, зависят от электронной конфигурации этих катионов и от положения соответствующих элементов в Периодической системе, т.е. от радиусов, масс и зарядов ионов, а также от степени заполнения электронных уровней. При этом обычно рассматриваются три основные группы катионов.

1. Катионы с электронной конфигурацией типа инертного газа, у которых во внешней электронной оболочке находится 2 или в большинстве случаев 8 электронов: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} и др.

2. Катионы с недостроенной d-оболочкой, среди которых наиболее часто встречаются следующие: V^{4+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} ,

Cu^{2+} , а также практически все известные катионы платиновых металлов (рутения, родия, палладия, осмия, иридия и платины).

3. Катионы, у которых во внешней электронной оболочке находится 18 или 18+2 электронов: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Ge^{IV} , Sn^{IV} , As^{V} , Sb^{V} , Ti^{+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} и Bi^{3+} .

Катионы первой группы образуют комплексы со значительной долей ионной связи. Устойчивость оболочек типа инертных газов обуславливает малую поляризуемость и малую деформацию внешних электронных оболочек при взаимодействии с различными лигандами. Поэтому катионы названного типа можно в первом приближении рассматривать как жесткие шарики с центральным положительным зарядом, взаимодействующие с лигандами в результате электростатического притяжения разноименных частиц, силу которого, как известно, определяют по закону Кулона:

$$F = - N \cdot n \cdot e^2 / r^2,$$

где N и n - заряды центрального иона и лигандов; e - заряд электрона; r - расстояние между центрами положительно и отрицательно заряженных частиц, по существу это расстояние наименьшего сближения.

Прочность комплексов, образованных такими катионами, в значительной степени определяется зарядом и радиусом этих частиц. Можно пользоваться и объединенной величиной (т.е. отношением заряда к радиусу Z/r), которую называют ионным потенциалом. Ионный потенциал характеризует напряженность электрического поля данного иона.

В табл.5.1 приведены данные о зависимости устойчивости комплексов простейшего состава MR от заряда и радиуса катионов. Из данных таблицы видно, что комплексы тем прочнее, чем меньше радиус катиона, что можно легко объяснить сильным электрическим полем ядра катиона с малым расстоянием от центра ядра до периферии катиона.

Аналогичные зависимости наблюдаются для комплексов щелочноземельных элементов со многими другими кислород содержащими лигандами. В ряду скандий - иттрий - лантан изменение устойчивости также связано с размерами катионов комплексообразователей.

Из данных табл.5.1 следует, что при равных радиусах катионов комплексообразователей устойчивость комплексов тем больше, чем больше заряд катиона (опять таки сказывается сильное электрическое поле большого заряда). Так, радиусы ионов кальция и иттрия одинаковы, но устойчивость комплексов иттрия с ЭДТА значительно выше, чем комплекса кальция с этим же лигандом. Такие соотношения справедли-

вы и для комплексов ЭДТА со стронцием и лантаном, катионы которых почти не различаются по размерам, но имеют неодинаковые заряды.

Таблица 5.1

Устойчивость комплексов состава MR ($\lg \beta_1$) в зависимости от радиусов катионов с электронной конфигурацией типа инертного газа

Ионы	Радиусы, нм	$\lg \beta_1$ комплексов с лигандами					
		* ¹⁾	2* ²⁾	3* ³⁾	4* ⁴⁾	5* ⁵⁾	6* ⁶⁾
Be^{2+}	0.03	7.5	-	-	-	-	-
Mg^{2+}	0.08	2.6	-	-	-	-	-
Ca^{2+}	0.11	1.3	10.96	0.77	8.18	0.82	-
Sr^{2+}	0.13	0.82	8.63	0.44	6.73	0.70	-
Ba^{2+}	0.14	0.64	7.63	0.41	6.41	0.55	-
Sc^{2+}	0.08	12.3	23.1	-	-	-	8.0
Y^{3+}	0.11	-	18.1	-	-	-	6.4
La^{3+}	0.12	3.3	15.5	-	-	-	5.1

Примечания: *¹⁾ОН; 2*²⁾ЭДТА; 3*³⁾ CH_3COO ; 4*⁴⁾ $\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_3$; 5*⁵⁾ $\text{CH}_3\text{CHONCOO}$; 6*⁶⁾Ацетилацетон.

При разных зарядах и радиусах существует хорошая корреляция между значениями ионных потенциалов и устойчивостью комплексов, образованных катионами с одинаковой электронной конфигурацией, если даже они принадлежат к различным группам Периодической системы (см.табл.5.2).

Из данных правой части табл.5.2 следует, что при разных зарядах и радиусах ионов металлов устойчивость комплексов не всегда коррелируется с ионными потенциалами. Прочность гидроксокомплексов увеличивается в ряду **бериллий > алюминий > торий**, несмотря на уменьшение ионного потенциала в этом ряду. Заряды ионов и устойчивость лучше коррелируются, несмотря на различия в размерах ионов. Метод множественной регрессии (ММР), подробно описанный в последней главе, убедительно показывает тесную взаимосвязь свойств в табл.5.2 (константа устойчивости β , радиус иона r , заряд иона Z , ионный потенциал J), представленную в виде уравнения:

$$\beta = -83.2976 \cdot r + 4.5324 \cdot Z - 0.4467 \cdot J + 2.9560$$

с коэффициентом множественных регрессий $R = 0.9912$, высокое значение которого свидетельствует о тесной взаимосвязи сравниваемых показателей.

Таблица 5.2

Устойчивость комплексов МОН, образованных катионами с различными зарядами и радиусами, в зависимости от ионного потенциала

Ионы	Радиус, нм	Заряд	Ионный потенциал, эВ	β_1
Li^+	0.08	1	1.28	0.3
Ca^{2+}	0.11	2	1.89	1.5
Y^{3+}	0.11	3	2.82	7.0
Be^{2+}	0.03	2	5.90	7.0
Al^{3+}	0.06	3	5.25	9.0
Th^{IV}	0.11	4	3.62	10.0

Для катионов с недостроенной d-оболочкой характерно образование комплексов двух типов. Одни из них, а именно двухзарядные катионы элементов четвертого периода, образуют обычные так называемые лабильные комплексы, у которых равновесие между частицами в растворе устанавливается очень быстро, как и у рассмотренных выше комплексов катионов с оболочкой инертного газа. Трехзарядные катионы платиновых металлов, хрома и кобальта часто образуют стабильные комплексы. Стабильность в данном случае - это не термодинамическая устойчивость, а кинетическая инертность, вследствие чего находящиеся в растворе комплексы существуют в неравновесном состоянии. Истинное равновесие устанавливается нередко очень медленно, в течение нескольких суток или месяцев. Поэтому константы устойчивости комплексов этой группы металлов определены только для небольшого числа соединений, что затрудняет выяснение закономерностей устойчивости. В дальнейшем будут рассмотрены только комплексы элементов четвертого периода, а именно комплексы катионов марганца, железа, кобальта, никеля, меди и цинка.

Для катионов с недостроенной 18-электронной оболочкой в меньшей степени применимы простые электростатические представления, основанные на законе Кулона. Такие электронные оболочки при действии электроотрицательных лигандов деформируются значительно больше, чем 8-электронные оболочки катионов, и доля ковалентности химической связи металл лиганд сильно возрастает. Изменение устойчивости комплексов элементов четвертого периода можно объяснить с позиций усовершенствованной электростатической теории, которая принимает во внимание не только чисто кулоновское взаимодействие между частицами, но и форму орбиталей d-электронов. При этом подразумевается теория кристаллического поля, принятая для объяснения

спектров поглощения и магнитных свойств комплексов переходных металлов.

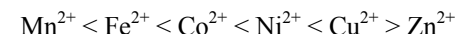
Рассмотрим экспериментальные данные о константах устойчивости комплексов переходных d-элементов.

Таблица 5.3

Устойчивость комплексов MR ($\lg \beta_1$) (ряд Ирвинга - Вильямса)

Лиганды	$\lg \beta_1$ комплексов металлов					
	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
OH^-	3.3	3.9	4.4	4.6	6.5	4.4
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	3.9	4.7	4.7	5.3	6.2	4.9
NH_3	0.8	1.4	2.1	2.8	4.2	2.4
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	3.4	-	5.2	5.9	8.4	5.5
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	2.7	4.3	5.9	7.7	10.6	5.7
ЭДТА	13.5	14.5	16.1	18.5	18.9	16.6
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	4.2	-	5.4	6.1	8.3	5.1

В основном устойчивость комплексов изменяется следующим образом:



Это так называемый ряд устойчивости Ирвинга-Вильямса. Приведенные в табл.5.3 константы устойчивости комплексов ($\lg \beta_1$) подтверждают указанную закономерность.

Из данных табл.5.3 следует, что константы устойчивости увеличиваются при переходе от марганца к железу, кобальту и никелю, достигают максимального значения у комплексов меди и снова уменьшаются при переходе от меди к цинку. Такие соотношения характерны и для комплексов этих металлов со многими другими лигандами.

Объяснить закономерности, выраженные рядом Ирвинга-Вильямса, можно с позиций теории кристаллического поля. Эта теория не принимает во внимание особенности строения электронных оболочек лигандов, а рассматривает последние как точечные отрицательные заряды, располагающиеся в определенной геометрической конфигурации вокруг центрального катиона с положительным зарядом. В отличие от упрощенной электростатической теории, рассматривающей взаимодействие между точечными частицами она учитывает энергетические изменения в системе, связанные с формой орбиталей d-электронов.

После взаимодействия центрального иона с лигандами образовавшийся комплекс имеет меньший запас энергии, чем отдельно взятые компоненты. В соответствии с обычной электростатической теорией

$$\Delta E = -N \cdot n \cdot e^2 / r$$

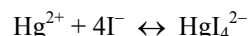
Это уравнение не учитывает изменение энергии электронов центрального иона под влиянием сил отталкивания, возникающих между этими электронами и отрицательно заряженными лигандами. В результате отталкивания энергия d-электронов увеличивается.

Для полного анализа данных не только табл.5.3, для вывода закономерностей связи устойчивости комплексов требуются более тщательные исследования, связанные со вкладом в константу устойчивости собственных параметров положительно заряженных ионов и лигандов, совместно образующих комплекс (например, наряду с зарядом принимать во внимание число электронов, радиусы ионов и молекул и др.). Этого можно достигнуть математическими методами, в частности методом ММР, который представит возможность вывода уравнения, обобщающего зависимость констант устойчивости не только от внутренних свойств рассматриваемых систем, но и с высокой степенью достоверности от параметров среды, т.е. воды (дипольного момента, диэлектрической проницаемости, ионного произведения и т.д.). Метод ММР описан, как отмечалось выше, в Приложении к данному учебному пособию.

V.2. Титрование неорганическими комплексообразующими реагентами

Комплексонометрическое титрование является одним из старейших титриметрических методов.

Например, о титровании иодид-иона раствором ртути (II) по реакции



впервые сообщалось в 1834 г., метод определения цианид-иона, основанный на образовании комплексного иона $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, описан Либихом в 1851 г. В табл.5.4 приведены типичные титранты, не образующие хелатов, а также некоторые примеры их применения.

V.3. Титрование аминополикарбоновыми кислотами

Некоторые третичные амины, содержащие карбоксильные кислотные группы, образуют исключительно устойчивые комплексы с ионами многих металлов.

Реагенты

Этилендиаминотетрауксусная кислота (сокращенно обозначаемая ЭДТА) имеет структуру

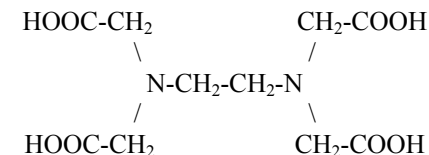


Таблица 5.4

Типичные примеры титрования с помощью неорганических комплексообразующих титрантов

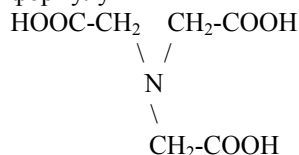
Титрант	Определяемое вещество	Примечания
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Br^- , Cl^- , CN^- , CN^- , тиомочевина	Образуются незаряженные комплексы ртути (II); используются различные индикаторы
AgNO_3	CN^-	Продукт реакции $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2^-$; индикатор I^- ; титруют до появления мути AgI
NiSO_4	CN^-	Продукт реакции $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$; индикатор AgI ; титруют до появления мути AgI
KCN	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+}	Продукты реакций $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$; используются различные индикаторы

ЭДТА является наиболее часто используемой аминополикарбоновой кислотой. Это слабая четырехосновная кислота: $\text{pK}_1 = 2.0$; $\text{pK}_2 = 2.67$; $\text{pK}_3 = 6.16$; $\text{pK}_4 = 10.26$. Значения констант показывают, что отщепление первых двух протонов протекает значительно легче, чем отщепление двух оставшихся. Кроме четырех ионов водорода карбоксильной группы молекула ЭДТА содержит два атома азота, имеющие каждый по неподеленной паре электронов, и поэтому обладает потенциальной возможностью образовывать шесть связей с ионом металла и может рассматриваться как шестидентатный лиганд.

Для представления формулы ЭДТА и ее ионов часто используют сокращения H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} и Y^{4-} .

Свободную кислоту H_4Y и дигидрат ее двуназатриевой соли $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно получить в чистом виде. Свободную кислоту можно использовать в качестве первичного стандарта после высушивания в течение нескольких часов при $130\text{-}145^\circ\text{C}$ и растворения в минимальном количестве щелочи.

Другим реагентом является нитрилотриуксусная кислота (сокращенно НТА), имеющая формулу



Водные растворы этого тетраденатного лиганда готовят по навеске чистой кислоты.

Состав растворов ЭДТА как функция рН

В водном растворе могут существовать пять форм ЭДТА. Относительное количество каждой формы в данном растворе зависит от рН. Эти соотношения удобно рассматривать с помощью графического изображения зависимости величин α (доли общей концентрации ЭДТА, представляемой каждой отдельной частицей) для различных форм как функции рН:

$$\alpha_0 = [\text{H}_4\text{Y}]/C, \quad \alpha_1 = [\text{H}_3\text{Y}^-]/C \quad \text{и т.д.}$$

C - сумма равновесных концентраций всех форм. Таким образом, величины α представляют мольные доли каждой формы. На рис.5.2 показано, каким образом α -величины различных форм ЭДТА связаны с рН раствора. Очевидно, что H_2Y^{2-} является доминирующей формой в умеренно кислой среде (рН = 3-6). В интервале рН = 6-10 доминирует HY^{3-} , и только при рН выше 10 начинает преобладать Y^{4-} .

Эти соотношения сильно влияют на равновесия, существующие в растворах, содержащих ЭДТА и различные катионы.

V.3.1. Комплексы ЭДТА с ионами металлов

Наиболее ценным свойством ЭДТА как титранта является его способность реагировать с ионами металла в отношении 1:1 независимо от заряда катиона.

В умеренно кислых растворах эти реакции могут быть записаны в виде

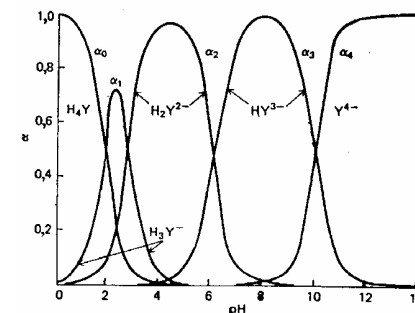
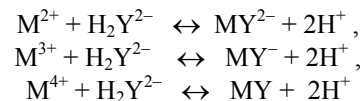
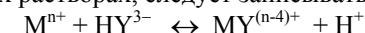


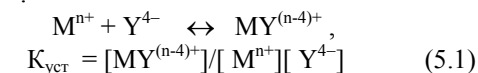
Рис.5.2. Состав раствора ЭДТА как функция рН.

Из рис.5.2 видно, что реакции, протекающие в нейтральных и умеренно щелочных растворах, следует записывать так



ЭДТА обладает замечательными свойствами как с точки зрения высокой устойчивости комплексов с металлами, так и с точки зрения универсальности. В какой-то мере все катионы реагируют с ЭДТА. Образующиеся комплексы, за исключением комплексов щелочных металлов, достаточно устойчивы, и это может быть положено в основу титриметрических методов. Высокая устойчивость комплексов обусловлена наличием в молекуле ЭДТА нескольких донорных групп, которые могут образовывать симметричную малонапряженную структуру. Одна из форм комплекса изображена на рис. 5.3. Можно отметить, что все шесть донорных групп молекулы ЭДТА участвуют в образовании связей с ионом двухвалентного металла.

В табл.5.5 приведены значения констант устойчивости $K_{\text{уст}}$ некоторых комплексов металлов с ЭДТА. Необходимо отметить также, что все константы относятся к равновесию, описываемому взаимодействием ионов металлов с Y^{4-} :



V.3.2. Построение кривых титрования

Общий подход к построению кривой титрования для реакции взаимодействия иона металла с ЭДТА существенно не отличается от использованного ранее в методе кислотно-основного титрования и др. Однако в данном случае обычно необходимо рассматривать более чем

одно равновесие, и поэтому вычисления становятся несколько более сложными, чем в ранее рассмотренных примерах.

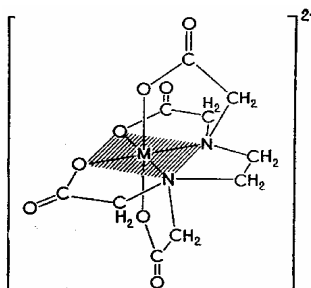


Рис.5.3. Структура комплекса металла с ЭДТА.

Таблица 5.5

Константы устойчивости комплексов металлов с ЭДТА при 20°C

Катион	K_{MY}	$\lg K_{MY}$	Катион	K_{MY}	$\lg K_{MY}$
Ag^+	$2.1 \cdot 10^7$	7.32	Cu^{2+}	$6.3 \cdot 10^{18}$	18.80
Mg^{2+}	$4.9 \cdot 10^8$	8.69	Zn^{2+}	$3.2 \cdot 10^{16}$	16.50
Ca^{2+}	$5.0 \cdot 10^{10}$	10.70	Cd^{2+}	$2.9 \cdot 10^{16}$	16.46
Sr^{2+}	$4.3 \cdot 10^8$	8.63	Hg^{2+}	$6.3 \cdot 10^{21}$	21.80
Ba^{2+}	$5.8 \cdot 10^7$	7.76	Pb^{2+}	$1.1 \cdot 10^{18}$	18.04
Mn^{2+}	$6.2 \cdot 10^{13}$	13.79	Al^{3+}	$1.3 \cdot 10^{16}$	16.13
Fe^{2+}	$2.1 \cdot 10^{14}$	14.33	Fe^{3+}	$1.3 \cdot 10^{25}$	25.10
Co^{2+}	$2.0 \cdot 10^{16}$	16.31	V^{3+}	$7.9 \cdot 10^{25}$	25.90
Ni^{2+}	$4.2 \cdot 10^{18}$	18.62	Th^{4+}	$1.6 \cdot 10^{23}$	23.20

Влияние pH

Анализ равновесия в растворе, содержащем ион металла и ЭДТА, показывает, что степень комплексообразования зависит в числе прочих факторов и от pH раствора. Так, для титрования катионов, образующих малоустойчивые комплексы (например, кальция и магния), требуется щелочная среда. А титрование катионов, образующих более устойчивые комплексы (например, цинка или никеля), наоборот, можно успешно провести в умеренно кислой среде.

Учитывая зависимость от pH, титрование раствором ЭДТА обычно проводят в буферных растворах с постоянным подходящим

значением pH. Соблюдение постоянства pH не только улучшает условия количественного анализа, а также значительно упрощает вычисления.

Для построения кривой титрования иона металла с помощью ЭДТА в буферном растворе удобно воспользоваться значением α_4 :

$$\alpha_4 = [Y^{4-}]/C \quad (5.2)$$

В этом выражении C - общая концентрация **незакомплексанной** ЭДТА. Таким образом,

$$C = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

и α_4 обозначает долю незакомплексанного реагента, существующего в виде Y^{4-} .

Из уравнений материального баланса и электронейтральности раствора, содержащего различные формы ЭДТА, преобразуя значения α_1 , α_2 , α_3 и α_4 , комбинируя выражения для них, получим уравнение для α_4 , показывающее зависимость от pH и констант диссоциации ЭДТА K_1 , K_2 , K_3 и K_4 :

$$\alpha_4 = K_1 K_2 K_3 K_4 / \{ [H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4 \} \quad (5.3)$$

В табл.5.6 представлены рассчитанные по уравнению (5.3) величины α_4 для некоторых значений pH.

Подстановка $\alpha_4 C$ вместо $[Y^{4-}]$ из уравнения (5.2) в выражение для константы устойчивости, представленной уравнением (5.1), и преобразование приводят к следующему соотношению

$$K'_{уст} = \alpha_4 K_{уст} = [MY^{(n-4)+}] / [M^{n+}] C \quad (5.4)$$

где $K'_{уст}$ - **условная (или кажущаяся) константа устойчивости, описывающая равновесие только при том значении pH, для которого рассчитана величина α_4 .**

Таблица 5.6

Величины α_4 для ЭДТА в растворах с различными значениями pH

pH	α_4	pH	α_4
2.0	$3.7 \cdot 10^{-14}$	7.0	$4.8 \cdot 10^{-4}$
3.0	$2.5 \cdot 10^{-11}$	8.0	$5.4 \cdot 10^{-3}$
4.0	$3.6 \cdot 10^{-9}$	9.0	$5.2 \cdot 10^{-2}$
5.0	$3.5 \cdot 10^{-7}$	10.0	$3.5 \cdot 10^{-1}$
6.0	$2.2 \cdot 10^{-5}$	11.0	$8.5 \cdot 10^{-1}$
		12.0	$9.8 \cdot 10^{-1}$

Условные константы позволяют легко рассчитывать равновесные концентрации иона металла и комплекса в любой точке кривой

титрования. Подчеркнем, что выражение для условной константы отличается от выражения для использовавшейся ранее константы устойчивости только лишь тем, что равновесная концентрация полностью диссоциированного аниона $[Y^{4-}]$ заменена на величину C - общую концентрацию ЭДТА (хотя в более строгих расчетах предпочтительны активности, а не концентрации). Однако, выбор концентрации наряду с трудностями при переходе к активностям обусловлен тем, что C легче определить из стехиометрии реакции, чем концентрацию $[Y^{4-}]$.

Пример. Построить кривую титрования 50.0 мл 0.0100 М Ca^{2+} 0.0100 М раствором ЭДТА в буферном растворе с pH 10.0.

Расчет условной константы. Величину условной константы устойчивости комплекса кальция с ЭДТА при pH = 10 можно получить из константы устойчивости комплекса (табл.5.5) и величины α_4 для ЭДТА при pH = 10 (табл.5.6):

$$K'_{CaY} = \alpha_4 K_{CaY} = 0.35 \cdot 5 \cdot 10^{10} = 1.75 \cdot 10^{10}$$

Вычисление pCa до точки эквивалентности. До достижения точки эквивалентности общая концентрация Ca^{2+} равна сумме концентраций неоттитрованного избытка ионов Ca^{2+} и ионов Ca^{2+} , образующихся за счет диссоциации комплекса. Концентрация комплекса будет равна общей концентрации ЭДТА, т.е. C . Логично предположить, что величина C мала по сравнению концентрацией незакомплексованного иона Ca^{2+} . Поэтому, например, после добавления 25.0 мл титранта

$$[Ca^{2+}] = (50.0 \cdot 0.0100 - 25.0 \cdot 0.0100) / 75.0 + C \approx 3.33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$pCa = 2.48.$$

Значение pCa в точке эквивалентности. В этот момент концентрация CaY^{2-} в растворе равна 0.005М, и диссоциация этого комплекса служит единственным источником ионов Ca^{2+} . Концентрация ионов Ca^{2+} будет также равна общей концентрации незакомплексованной ЭДТА, C :

$$[Ca^{2+}] = C_{ЭДТА}, [CaY^{2-}] = 0.005 - [Ca^{2+}] \approx 0.005 \text{ моль/л.}$$

Величина условной константы образования CaY^{2-} при pH = 10 равна

$$[CaY^{2-}] / [Ca^{2+}] \cdot C_{ЭДТА} = 5.75 \cdot 10^{10},$$

поэтому после подстановки получаем

$$0.005 / [Ca^{2+}]^2 = 1.75 \cdot 10^{10}, [Ca^{2+}] = 5.35 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л, } pCa = 6.27$$

Вычисление pCa за точкой эквивалентности. За точкой эквивалентности общие молярные концентрации CaY^{2-} и ЭДТА вычислить легко. Например, после добавления 60.0 мл титранта

$$C(CaY^{2-}) = 50.0 \cdot 0.0100 / 110 = 4.55 \cdot 10^{-3} \text{ М,}$$

$$C_{ЭДТА} = 10.0 \cdot 0.0100 / 110 = 9.1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

В качестве приближения можно написать

$$[CaY^{2-}] = 4.55 \cdot 10^{-3} - [Ca^{2+}] = 4.55 \cdot 10^{-3} - 5.35 \cdot 10^{-7} \approx 4.55 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$C_{ЭДТА} = 9.1 \cdot 10^{-4} - [Ca^{2+}] = 9.1 \cdot 10^{-4} - 5.35 \cdot 10^{-7} \approx 9.1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

Тогда

$$K'_{CaY} = 4.55 \cdot 10^{-3} / [Ca^{2+}] \cdot 9.1 \cdot 10^{-4} = 1.75 \cdot 10^{10}$$

$$[Ca^{2+}] = 2.86 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л, } pCa = 9.54.$$

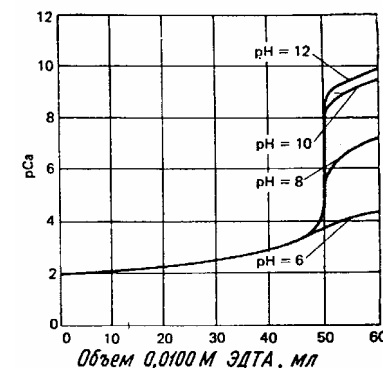


Рис.5.4. Влияние pH на титрование 0.0100 М раствора Ca^{2+} 0.0100 М раствором ЭДТА.

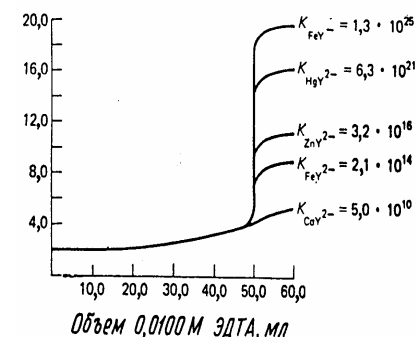


Рис.5.5. Кривые титрования 50.0 мл 0.0100 М растворов катионов при pH 6.0.

На рис.5.4 показаны кривые титрования иона кальция в буферных растворах с различными значениями pH. Из рисунка видно, что заметное изменение pCa достигается только при $pH \geq 8$. Однако, как следует из рис.5.5, при титровании катионов, образующих более устойчивые

комплексы, конечная точка четко фиксируется даже в кислых растворах.

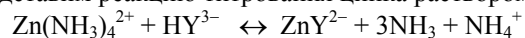
Кривая на рис.5.6 показывает, при каком минимальном значении рН можно удовлетворительно фиксировать конечную точку титрования различных катионов в отсутствие конкурирующих комплексообразующих реагентов.

Отметим также, что катионы многих тяжелых двухвалентных металлов можно оттитровать в умеренно кислых растворах, а ионы железа (III) - в сильно кислой среде.

Влияние посторонних комплексообразующих реагентов на титрование раствором ЭДТА

Часто процесс титрования раствором ЭДТА осложняется осаждением части определяемого иона в виде основных оксидов или гидроксидов при рН, необходимом для проведения титрования. Чтобы удержать ион металла в растворе особенно в начале титрования, требуется применять вспомогательный комплексообразующий реагент.

Так, цинк (II) можно титровать в присутствии избытка аммиака и хлорида аммония. Эта своеобразная сопряженная кислотно-основная пара образует буферный раствор. К тому же аммиак предотвращает осаждение гидроксида цинка вследствие образования аммиачных комплексов. Представим реакцию титрования цинка раствором ЭДТА:



В подобных системах полнота протекания реакции, а следовательно, и качество фиксирования конечной точки (т.е. точки эквивалентности) зависят не только от рН, но и от концентрации аммиака в растворе.

Численное значение β легко найти из концентрации аммиака и константы устойчивости образующихся комплексов. Например,

$$K_1 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3], [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = K_1[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]$$

Подобным образом легко показать, что

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = K_1 K_2 [\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2, \text{ и т.д.}$$

Подстановка найденных значений величин в уравнение (5.6) дает

$$C_M = [\text{Zn}^{2+}] \{ 1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{NH}_3]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4 \}$$

Решая это уравнение совместно с уравнением (5.5) и полагая, что $[M^{n+}] = [\text{Zn}^{2+}]$, находим

$$\beta = 1 / \{ 1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{NH}_3]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4 \} \quad (5.7)$$

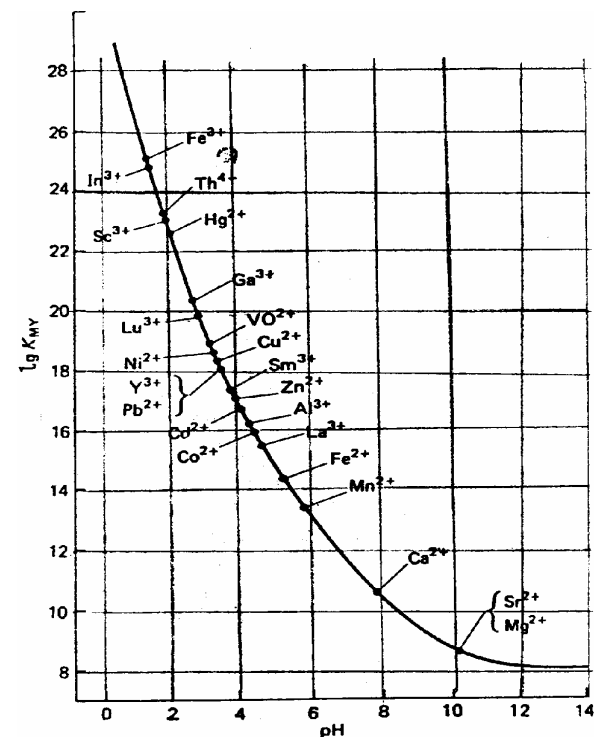


Рис.5.6. Минимальное значение рН, необходимое для удовлетворительного титрования растворов различных катионов ЭДТА.

Комбинируя уравнения (5.5) и (5.4), находим условную константу равновесия реакции ЭДТА и цинка (II) в буферном растворе, содержащем аммиак и хлорид аммония

$$K''_{\text{ZnY}} = \alpha_4 \beta \cdot K_{\text{ZnY}} = [\text{ZnY}^{2-}] / C_M \cdot C_{\text{ЭДТА}} \quad (5.8)$$

где K''_{ZnY} - новая условная константа, применяемая только при единственном значении рН и единственной концентрации аммиака.

Рассматриваемый ниже пример показывает, каким образом эту условную константу используют при построении кривой титрования.

Пример. Рассчитайте рЗн в растворах, полученных при смешивании 40.0; 50.0 и 60.0 мл 0.00100 М раствора ЭДТА с 50.0 мл 0.00100 М раствора Zn^{2+} . Предположим, что и раствор Zn^{2+} , и раствор ЭДТА содержат 0.100 М NH_3 и 0.176 М NH_4Cl , и при этом создается постоянное значение рН, равное 9.0. Константы устойчивости аммиачных комплек-

сов Zn^{2+} следующие: $K_1 = 1.9 \cdot 10^2$; $K_1 K_2 = 4.4 \cdot 10^4$; $K_1 K_2 K_3 = 1.04 \cdot 10^7$ и $K_1 K_2 K_3 K_4 = 1.14 \cdot 10^9$.

1) **Расчет условной константы.** Чтобы найти β , примем $[NH_3] = C(NH_3)$ и подставим в уравнение (5.7) значения $[NH_3]$ и ступенчатых констант устойчивости K_1, K_2, K_3 и K_4 :

$$\beta = 1/(1 + 19 + 420 + 1.04 \cdot 10^4 + 1.14 \cdot 10^5) = 8.0 \cdot 10^{-6}$$

Подставляя в уравнение (5.8) значения K_{ZnY} (табл.5.5) и α_4 при $pH = 9.0$ (табл.5.6), находим

$$K''_{ZnY} = 5.2 \cdot 10^{-2} \cdot 8.0 \cdot 10^{-6} \cdot 3.2 \cdot 10^{16} = 1.33 \cdot 10^{10}$$

2) **Расчет pZn после добавления 40.0 мл ЭДТА.** Концентрация непрореагировавшего Zn^{2+} в этот момент приблизительно равна

$$C_M \cong (50.0 - 0.00100 - 40.0 \cdot 0.00100)/90.0 = 1.11 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Диссоциацией различных комплексов цинка пренебрегаем из-за незначительности концентраций полученных частиц. Подставим в уравнение (5.5) общую концентрацию металла C_M , представляющую собой сумму равновесных концентраций всех комплексов цинка, не содержащих ЭДТА, и вычислим равновесную концентрацию иона цинка:

$$[Zn^{2+}] = C_M \cdot \beta = (1.11 \cdot 10^{-4})(8 \cdot 10^{-6}) = 8.9 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

$$pZn = 9.05.$$

3) **Расчет pZn после добавления 50.0 мл ЭДТА.** В точке эквивалентности концентрация ZnY^{2-} составляет $5.00 \cdot 10^{-4}$ М. Сумма равновесных концентраций различных комплексов цинка, не содержащих ЭДТА, равна сумме равновесных концентраций незакомплексованных форм ЭДТА:

$$C_M = C_{ЭДТА},$$

тогда

$$[ZnY^{2-}] = 5.00 \cdot 10^{-4} - C_M \cong 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Подставляя в уравнение (5.8) этот результат, получаем

$$K''_{ZnY} = 5.00 \cdot 10^{-4} / C_M^2 = 1.33 \cdot 10^{10},$$

$$C_M = 1.94 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Из уравнения (5.5) находим

$$[Zn^{2+}] = C_M \cdot \beta = (1.94 \cdot 10^{-7})(8 \cdot 10^{-6}) = 1.55 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л, } pZn = 11.81.$$

4) **Расчет pZn после добавления 60.0 мл ЭДТА.** В этом случае в растворе содержится избыток ЭДТА:

$$C_{ЭДТА} = (60.0 - 0.00100 - 50.0 \cdot 0.00100)/110 = 9.1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

Тогда получим

$$[ZnY^{2-}] = 50.0 \cdot 0.00100/110 = 4.55 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

После подстановки в уравнение (5.6) находим

$$C_M = 4.55 \cdot 10^{-4} / (9.1 \cdot 10^{-5})(1.33 \cdot 10^{10}) = 3.76 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л,}$$

Таким образом:

$$[Zn^{2+}] = C_M \cdot \beta = (3.76 \cdot 10^{-10})(8 \cdot 10^{-6}) = 3.01 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л, } pZn = 14.52.$$

На рис.5.7 представлены две теоретические кривые титрования цинка (II) раствором ЭДТА при $pH = 9.00$. Равновесная концентрация аммиака в одном случае составляла 0.100 М, в другом - 0.0100 М. Из рисунка видно, что аммиак вызывает уменьшение скачка на кривой титрования. Поэтому желательно, чтобы концентрация вспомогательного реагента не превышала минимальной концентрации, необходимой для предупреждения образования гидроксида.

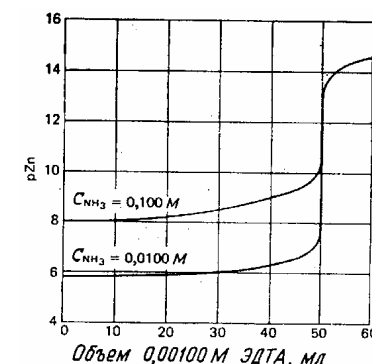


Рис.5.7. Влияние концентрации аммиака на титрование 0.0010 М раствора Zn^{2+} 0.0010 М раствором ЭДТА (в буферном растворе с pH 9.0).

Отметим, что величина β не влияет на pZn за точкой эквивалентности, но с другой стороны, величина α_4 (см. рис.5.6) и, следовательно, pH играет важную роль в формировании этой области на кривой титрования.

V.3.3. Конечная точка (точка эквивалентности) при титровании ЭДТА

V.3.4. Металлоиндикаторы

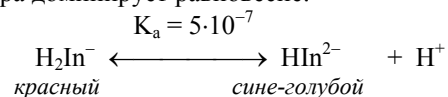
При комплексонометрическом титровании конечную точку (точку эквивалентности) обычно фиксируют с помощью металлоиндикаторов, образующих с титруемым веществом менее устойчивый комплекс, чем соединение титранта с титруемым соединением (точно так же, как при кислотно-основном титровании пользуются индикаторами, проявляющими слабые кислотно-основные свойства).

Для титрования с помощью ЭДТА и других хелатообразующих реагентов предложен ряд металлоиндикаторов.

Как правило, эти индикаторы представляют собой органические красители, образующие с ионами металла хелаты в интервале рМ, зависящем от свойств катиона и индикатора. Часто комплексы настолько интенсивно окрашены, что окраска заметна даже в интервале 10^{-6} - 10^{-7} М.

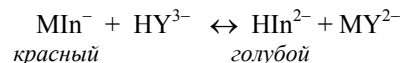
Большинство металлоиндикаторов обладает способностью присоединять протоны и образовывать соединения, окрашенные почти так же, как и комплексы металлов. Поэтому они являются кислотно-основными индикаторами и пригодны в качестве металлоиндикаторов только в той области рН, где конкурирующая реакция с участием протонов отсутствует.

Таковыми свойствами обладает широко используемый индикатор **эриохромовый черный Т**. В кислых и умеренно щелочных средах в растворе индикатора доминирует равновесие:



Каждая из частиц H_2In^- и HIn^{2-} существует в различных таутомерных формах. При очень высоких значениях рН наблюдается дальнейшая диссоциация HIn^{2-} с образованием оранжевого In^{3-} .

Комплексы металлов с эриохромовым черным Т в основном красного цвета. Поэтому он пригоден в качестве металлоиндикатора при рН = 7 и выше, где преобладает голубая форма индикатора HIn^{2-} . В конечной точке титрования реакцию можно представить следующим образом:



Индикатор для титрования раствором ЭДТА должен образовывать с ионом металла комплекс с константой устойчивости, в 10 раз меньшей, чем константа устойчивости комплекса металла с ЭДТА, иначе титрование закончится преждевременно. Наоборот, если различие в величинах констант устойчивости слишком мало, как, например, в случае иона кальция, конец титрования будет фиксироваться слишком поздно. Пригодность того или иного индикатора для титрования раствором ЭДТА можно определить по изменению рМ вблизи точки эквивалентности, если константа устойчивости комплекса иона металла с индикатором известна.

Недостатком эриохромового черного Т является малая устойчивость его растворов во времени. Установлено, что этого недостатка лишены растворы кальмагита - индикатора практически аналогичного

поведения. Некоторые другие индикаторы в отличие от эриохромового черного Т можно применять в сильно кислой среде.

V.3.5. Область применения комплексометрического титрования

Регулируя значение рН можно в значительной мере контролировать и применять ЭДТА для титрования различных растворов, содержащих ионы металлов. Так, при рН $\cong 1$ определению катионов трехвалентных металлов не мешают катионы двухвалентных металлов.

В этих условиях менее устойчивые хелаты двухвалентных металлов практически не образуются, тогда как ионы трехвалентных металлов связываются количественно. Аналогично кадмий образует с ЭДТА более устойчивый комплекс, чем магний, и его можно определять в присутствии магния в буферном растворе с рН = 7. Для обнаружения конечной точки титрования кадмия в качестве индикатора применяют эриохромовый черный Т. Магний не мешает определению, поскольку при данном рН не образует комплекса с индикатором. Наконец, мешающее влияние отдельных катионов можно иногда устранить введением подходящих **маскирующих реагентов** - вспомогательных соединений, избирательно связывающих мешающие катионы в очень прочные комплексы. Например, цианид-ион часто служит маскирующим реагентом при титровании ионов магния и кальция в присутствии ионов таких металлов, как кадмий, кобальт, медь, никель и палладий. Последние образуют достаточно устойчивые цианидные комплексы и поэтому не реагируют с ЭДТА.

Вопросы для самоконтроля:

1. Какие вещества называются лигандами? Приведите примеры лигандов.
2. Что такое би-, три-, тетра-, пента-дентатные лиганды?
3. Что называется координационным числом?
4. Что является количественной характеристикой устойчивости комплексов? От чего зависит устойчивость комплексов?
5. От чего зависят свойства металлов, образующих комплексы? Какие группы металлов при этом выделяют и на основании каких их свойств?
6. Что такое ряд устойчивости Ирвинга-Вильямса? Можно ли объяснить закономерности, выражаемые рядом Ирвинга-Вильямса, с позиций теории кристаллического поля?
7. Какие соединения называются комплексоном?

8. Зависят ли формы ЭДТА от pH раствора и если зависят, то – как?
9. Почему на условия комплексонометрического титрования различных металлов влияет pH раствора? Например, комплексонометрическое титрование катионов кальция и магния нужно выполнять в щелочной среде, а катионов никеля и цинка – в умеренно кислой среде.
10. Что представляют собой металлоиндикаторы? Назовите несколько индикаторов.
11. Какой комплекс более устойчив: эриохром черный – ион металла или трилон Б (комплексон III) – ион металла?
12. Каков принцип применения металлоиндикатора?

**После изучения теоретической части данной главы,
Вы должны знать:**

1. Количественную характеристику комплексов, возможность применения комплексон для количественных определений ионов металлов, условия титрования.

Уметь:

1. Подбирать необходимый металлоиндикатор, создавать условия комплексонометрического титрования, проводить расчеты определений.

V.4. ПРАКТИКА КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

V.4.1. Приготовление и стандартизация раствора ЭДТА

Для приготовления стандартного (титрованного) раствора ЭДТА (комплексона III) применяют двунатриевую соль этилендиаминотетрауксусной кислоты, кристаллизующуюся с двумя молекулами воды. Ее состав отвечает формуле $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Если двунатриевую соль, содержащую кристаллизационную воду, высушить при $120-140^\circ\text{C}$, то получится безводная соль, состав которой соответствует формуле $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$.

Обе соли (и кристаллогидрат, и безводная) могут применяться в качестве исходных веществ для приготовления стандартного раствора комплексона III (раствора трилона Б).

Для приготовления 1 л 0.1 н. раствора комплексона III надо взять следующую навеску

$$[1/2 M(\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2)]/10 = 336.211/20 = 16.811 \text{ г}$$

или

$$[1/2 M(\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})]/10 = 372.242/20 = 18.612 \text{ г}$$

Для стандартизации (установки характеристик: Т и N) раствора комплексона III применяют х.ч. карбонат кальция, х.ч. оксида цинка или х.ч. металлический цинк, рассчитанную навеску которых растворяют в х.ч. хлороводородной или серной кислоте, нейтрализуют гидроксидом натрия или аммиаком, разбавляют аммиачным буферным раствором и титруют стандартным раствором комплексона III в присутствии необходимого индикатора (обычно эриохрома черного Т или мурексида). Под конец титруют медленно, приливая титрант по отдельным каплям.

Титр раствора комплексона III может быть установлен также по фиксалану соли магния.

По результатам титрования рассчитывают титр Т, нормальность N и поправочный коэффициент К ($K = N_{\text{теор}}/N_{\text{эсп}}$ или $T_{\text{теор}}/T_{\text{эсп}}$, где $N_{\text{теор}}$ и $N_{\text{эсп}}$, или $T_{\text{теор}}$ и $T_{\text{эсп}}$ - теоретические и найденные из эксперимента нормальность и титр) раствора комплексона III.

Расчеты

а) По титру установочного вещества:

$$T_{\text{тр.Б}} = \mathcal{E}_{\text{тр.Б}} \cdot T_{\text{уст}} \cdot V_{\text{уст}} / \mathcal{E}_{\text{уст}} \cdot V_{\text{тр.Б}} \text{ г/мл};$$

$$N_{\text{тр.Б}} = 1000 \cdot T_{\text{тр.Б}} / \mathcal{E}_{\text{тр.Б}}, \text{ моль/л};$$

б) по нормальности установочного вещества:

$$N_{\text{тр.Б}} = N_{\text{уст}} \cdot V_{\text{уст}} / V_{\text{тр.Б}}, \text{ моль/л};$$

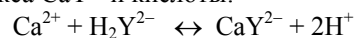
$$T_{\text{тр.Б}} = \Xi_{\text{тр.Б}} \cdot N_{\text{тр.Б}} / 1000, \text{ г/мл}.$$

Здесь $T_{\text{уст}}$, $T_{\text{тр.Б}}$ - титр растворов установочного вещества и трилона Б, г/мл; $\Xi_{\text{уст}}$, $\Xi_{\text{тр.Б}}$ - молярные массы эквивалентов установочного вещества и трилона Б, г/моль; $N_{\text{уст}}$, $N_{\text{тр.Б}}$ - молярные концентрации эквивалентов - нормальности растворов установочного вещества и трилона Б (комплексона III), моль/л; $V_{\text{тр.Б}}$ и $V_{\text{уст}}$ - объемы раствора комплексона III в конечной точке (точке эквивалентности) и установочного вещества, взятого для титрования ($V_{\text{уст}} = V_{\text{ппп}}$), мл.

V.4.2. Комплексонометрический метод определения кальция

Комплексонометрическое определение кальция основано на прямом титровании его ионов стандартным раствором комплексона III в присутствии мурексида, эриохрома черного Т или кислотного хром темно-синего. Индикатор образует с ионами кальция комплексное соединение красного цвета. При титровании раствора комплексона III (трилоном Б) в точке эквивалентности (конечной точке титрования) красная окраска переходит в окраску, характерную для свободного индикатора.

В результате титрования солей кальция трилоном Б происходит образование комплекса CaY^{2-} и кислоты:



Образующийся комплекс CaY^{2-} относительно неустойчив:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]/[\text{CaY}^{2-}] = 3 \cdot 10^{-11}$$

Поэтому образование свободной кислоты во время реакции или прибавление ее в титруемый раствор перед титрованием сдвигает указанное равновесие влево, т.е. в сторону разрушения комплекса.

ЭДТА является четырехосновной кислотой и характеризуется следующими константами: $\text{pK}_1 = 2.0$; $\text{pK}_2 = 2.67$; $\text{pK}_3 = 6.16$; $\text{pK}_4 = 10.26$ и представляет собой относительно слабую кислоту, поэтому pH раствора ее комплекса с Ca^{2+} не должен быть ниже 10.3. Если pH будет меньше, то Y^{4-} с H^+ образует соответствующие гидроанионы: HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^- и кислоту H_4Y . При этом комплекс CaY^{2-} разрушается или не образуется совсем.

Таким образом, устойчивость внутрикомплексной соли, образуемой ионами кальция с комплексом III зависит от величины pH раствора.

Поэтому для обеспечения оптимального течения реакции образования комплекса CaY^{2-} титрование солей кальция раствором ЭДТА

нужно проводить в сильнощелочной среде при $\text{pH} > 12$. В этом случае достигается полная нейтрализация образующейся в процессе титрования свободной кислоты и наблюдается максимальный скачок кривой титрования (рис.5.8).

Методика определения

В мерной колбе вместимостью 250 мл готовят приблизительно 0.1 н. раствор какой-либо растворимой в воде соли кальция (или в мерной колбе получают контрольный раствор для количественного определения и доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают). Отбирают в титровальную коническую колбу пипеткой 25 мл приготовленного раствора, добавляют 50 мл дважды перегнанной дистиллированной (или деионизированной) воды, 25 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия, 2-3 капли индикатора и титруют при непрерывном перемешивании 0.1 н. раствором трилона Б до перехода красной окраски раствора в фиолетовую или синюю. Под конец титрование проводят очень медленно.

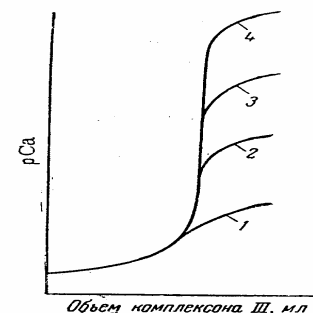


Рис.5.8. Кривые титрования ионов кальция комплексонометрическим методом при различных значениях pH раствора:

1 - pH = 6; 2 - pH = 8; 3 - pH = 10; 4 - pH = 12.

Расчеты

1. По титру раствора трилона Б:

$$g_{\text{Ca}} = (\Xi_{\text{Ca}} \cdot T_{\text{тр.Б}} \cdot V_{\text{тр.Б}} / \Xi_{\text{тр.Б}}) (V_{\text{к}} / V_{\text{ппп}}), \text{ г}$$

2. По нормальности раствора трилона Б:

$$g_{\text{Ca}} = (\Xi_{\text{Ca}} \cdot N_{\text{тр.Б}} \cdot V_{\text{тр.Б}} / 1000) (V_{\text{к}} / V_{\text{ппп}}), \text{ г}$$

где g_{Ca} - количество кальция в виде иона, г; Θ_{Ca} и $\Theta_{тр.Б}$ - эквивалентные массы кальция (20.08) и трилона Б (186.121, если для приготовления взят кристаллогидрат ЭДТА и 168.105 - безводного ЭДТА), г/моль; $N_{тр.Б}$ и $T_{тр.Б}$ - молярная концентрация эквивалента или нормальность (моль/л) и титр (г/мл) раствора трилона Б; $V_{тр.Б}$ и $V_{пип}$ - средний объем титранта трилона Б в конечной точке титрования (в точке эквивалентности) и объем пробы с анализируемым раствором кальция в пипетке, взятой для титрования аликвотным методом, мл; V_k - объем колбы, мл.

Если определяют процентное содержание оксида кальция в силикатных материалах, то при расчете пользуются формулой:

$$X_{CaO} = (V_{тр.Б} T_{тр.Б/CaO} / a) [100 \cdot 100 V_k / (100 - W) V_{пип}]$$

где $T_{тр.Б/CaO}$ - титр комплексона III, израсходованного на титрование навески анализируемого материала, мл; a - навеска, г; W - содержание в силикате воды, %.

V.4.2.1. Определение кальция в природных и сточных водах

Щелочно-земельные элементы, содержащиеся в сточных и природных водах, также образуют комплексы типа хелатов с комплексонами III (трилоном Б, ЭДТА). Определение ионов кальция проводят при высоком значении pH = 12-13, ионы магния при этом выпадают в осадок и не мешают определению ионов кальция. При этом индикатор эриохром черный реагирует только с кальцием.

Необходимые реактивы:

1. 0.02н. раствор трилона Б;
2. 2н. раствор гидроксида натрия;
3. Индикатор эриохром черный;
4. 5%-ный раствор аскорбиновой кислоты;
5. Маскирующий агент: роданид калия KSCN - 3 г; триэтаноламин - 25 мл; дистиллированная вода - 100 мл;
6. 0.05М раствор хлорида магния;
7. Эталонный (стандартный) раствор, содержащий 0.5 г карбоната кальция в 1 л 2н. раствора HCl.

1. Приготовление стандартного раствора ЭДТА

В колбу на 100 мл последовательно приливают:

- а) стандартного раствора кальция - 5 мл;
- б) раствора хлорида магния - 0.5 мл;
- в) дистиллированной воды - 50 мл;
- г) раствора аскорбиновой кислоты - 3 капли;
- д) маскирующего агента - 1 мл;
- е) раствора гидроксида натрия - 5 мл;

ж) несколько кристаллов индикатора эриохрома черного.

К содержимому колбы приливают раствор трилона Б до голубого цвета. Пусть X - объем добавленного раствора трилона Б. В каждую из двух чистых колб вместимостью 100 мл приливают:

	1 колба	2 колба
а) стандартный раствор кальция	5 мл	5 мл
б) раствор хлорида магния	0.5 мл	0.5 мл
в) вода дистиллированная	50 мл	50 мл
г) раствор аскорбиновой кислоты	3 капли	3 капли
д) маскирующий агент	1 мл	1 мл
е) раствор трилона Б	95% от X	95% от X
ж) раствор NaOH	5 мл	5 мл
з) индикатор	несколько кристаллов	несколько кристаллов

В каждую колбу добавляют раствор трилона Б, титруют до получения голубой окраски. Для дальнейших расчетов используют средний объем этих двух параллельных титрований.

Определение содержания кальция

В колбу вместимостью 100 мл приливают последовательно:

- а) анализируемой воды - 50 мл;
- б) маскирующего агента - 1 мл;
- в) раствора аскорбиновой кислоты - 3 капли;
- г) раствора гидроксида натрия - 5 мл;
- д) индикатора эриохром черного - несколько кристаллов

Полученный раствор титруют трилоном Б из бюретки до появления голубого окрашивания. Пусть Y - объем титранта (трилона Б) в мл.

В две колбы вместимостью 100 мл вносят:

	1 колба	2 колба
а) анализируемой воды	50 мл	50 мл
б) маскирующего агента	1 мл	1 мл
в) раствор аскорбиновой кислоты	3 капли	3 капли
г) раствор трилона Б	95% от Y	95% от Y
д) индикатор	несколько кристаллов	несколько кристаллов

Раствор в каждой из колб титруют трилоном Б до точки эквивалентности, в которой окраска раствора становится голубой. Для даль-

нейших расчетов применяют средний из двух полученных объемов титранта - $V_{\text{ср}}$ (мл).

Расчет содержания кальция в природной воде

$$g_{\text{Ca}} = V_{\text{ср}} \cdot N_{\text{тр.Б}} \cdot 0.4 \cdot 1000/50, (\text{мг/л})$$

где $N_{\text{тр.Б}}$ - нормальность трилона Б (моль/л).

V.4.3. Определение жесткости воды комплексометрическим методом

Жесткость воды выражают числом миллиграмм-молей кальция и магния в 1 л воды.

Определение общей жесткости проводят путем комплексометрического титрования раствором комплексона III в присутствии эриохрома черного или хром темно-синего. Обычно определяют суммарное количество кальция и магния. При необходимости раздельного определения кальция и магния сначала определяют суммарное их количество. Затем в отдельной пробе осаждают кальций в виде оксалата кальция и оттитровывают ионы магния. Кальциевую жесткость определяют по разности. В присутствии некоторых примесей ход анализа изменяется. Ионы меди и цинка переводят в сульфиды, чтобы марганец не окислялся, прибавляют гидросиламин. Присутствие в воде Cl^- , SO_4^{2-} и HCO_3^- не мешает определению общей жесткости воды. Так как $\text{pPP}(\text{CaCO}_3) < \text{pK}(\text{компл. Ca}^{2+})$, осадок карбоната кальция растворяется и кальций количественно оттитровывают комплексом III.

Выполнение анализа при отсутствии ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}

Для определения общей жесткости воды отмеривают пипеткой 100 мл анализируемой прозрачной пробы воды, переносят ее в коническую колбу вместимостью 250-300 мл, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и 7-8 капель индикатора мурексид или индикаторной смеси. **Мурексид готовят растворением 0.03 г его в 10 мл дистиллированной воды.**

Индикаторная смесь: 0.25 г мурексида и 25 г х.ч. хлорида натрия растирают в ступке и перемешивают. На 50 мл титруемой жидкости берут около 0.1 г индикаторной смеси. **Преимущество индикаторной смеси** перед раствором индикатора: она при хранении не портится.

Пробу титруют раствором трилона Б до изменения окраски от красно-оранжевой до сине-фиолетовой. Титрование проводят медленно, непрерывно перемешивая анализируемую пробу воды.

Жесткость воды (миллимоль/л) рассчитывают по формуле

$$J_{\text{общ}} = V_{\text{тр.Б}} N_{\text{тр.Б}} 1000/V_{\text{воды}}$$

где $V_{\text{тр.Б}}$ - эквивалентный объем трилона Б (в конечной точке), мл; $N_{\text{тр.Б}}$ - молярная концентрация эквивалента титранта (трилона Б), моль/л; $V_{\text{воды}}$ - объем пробы воды, взятой для определения жесткости, мл.

Жесткость в градусах жесткости

$$\Gamma = V_{\text{тр.Б}} N_{\text{тр.Б}} \cdot 1000 \cdot 2.8 / V_{\text{воды}}$$

Выполнение анализа в присутствии ионов меди и цинка

Отмеривают пипеткой 100 мл пробы воды и помещают ее в коническую колбу вместимостью 250-300 мл. Затем прибавляют 1 мл 2-5 % -ного раствора сульфида натрия. При этом выпадают в осадок CuS и ZnS . Добавив 5 мл аммиачного буферного раствора, 7-8 капель индикатора хромогена черного ЕТ-00, титруют пробу воды раствором трилона Б до изменения окраски раствора. Определяют в момент эквивалентности $V_{\text{тр.Б}}$. Нормальность раствора трилона Б выбирают в зависимости от величины жесткости воды, при необходимости разбавляя исходный раствор трилона Б.

При жесткости воды выше 20 мг-моль/л титрование пробы проводят 0.1 н. раствором трилона Б. **При жесткости 0.5-20 мг-моль/л** применяют 0.05 н. раствор, **а при жесткости ниже 0.5 мг-моль/л** пользуются 0.01 н. раствором трилона Б.

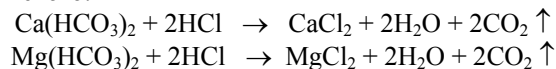
Выполнение анализа в присутствии ионов марганца

К пробе воды (100 мл), взятой для определения жесткости, до введения реактивов (буферного раствора, индикатора) добавляют 3 капли раствора солянокислого гидросиламина (1 г $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ растворяют в дистиллированной воде и доводят до объема 100 мл).

При этом происходит маскировка катиона марганца. Затем в обычной последовательности прибавляют буферный раствор, индикатор и титруют раствором трилона Б соответствующей концентрации. Точка перехода отчетлива. Расчет выполняют, как в предыдущих анализах.

Определение карбонатной, устранимой (временной) и некарбонатной жесткости

Карбонатную жесткость, обусловленную присутствием в воде растворимых двууглекислых солей кальция и магния, определяют титрованием пробы воды хлороводородной кислотой в присутствии метилового оранжевого:



Устранимую жесткость определяют по разности содержания ионов HCO_3^- до и после кипячения пробы воды, некарбонатную - по разности между общей жесткостью и карбонатной.

Выполнение анализа

Отмеренную пипеткой пробу воды 100 мл переносят в коническую колбу вместимостью 250-300 мл, добавляют 2-3 капли метилового оранжевого и титруют 0.1 н. хлороводородной кислотой до перехода желтой окраски в устойчивую оранжевую (но не красную), не исчезающую при кипячении. При этом определяют общую карбонатную жесткость.

Расчет жесткости (миллимоль/л) проводят по формуле

$$J_K = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$$

где N_{HCl} и V_{HCl} - молярная концентрация эквивалента HCl и объем хлороводородной кислоты, израсходованной на титрование пробы воды, мл.

Затем определяют остаточную карбонатную жесткость. Пробу воды 200 мл кипятят в конической колбе в течение 1 ч. После охлаждения переносят ее в мерную колбу вместимостью 200 мл, доводят до метки дистиллированной водой и фильтруют. 100 мл фильтрата помещают в коническую колбу и титруют 0.01 н. раствором хлороводородной кислоты в присутствии **метилового оранжевого**.

Остаточную жесткость (миллимоль/л) рассчитывают по формуле

$$J_{\text{ост}} = 0.1 \cdot N_{\text{HCl}} \cdot V'_{\text{HCl}}$$

где N_{HCl} - молярная концентрация эквивалента HCl, моль/л; V'_{HCl} - объем 0.01 н. раствора HCl при определении остаточной жесткости, мл.

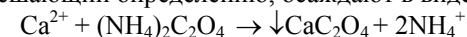
По разности между всей карбонатной и остаточной жесткостью находят устранимую жесткость

$$(J_y = J_K - J_{\text{ост}}).$$

Методом комплексонометрии определяют общую жесткость (как было показано ранее) и по разности между общей и карбонатной жесткостью определяют некарбонатную жесткость.

V.4.4. Определение содержания магния

Из табл.5.7 данного пособия видно, что константы устойчивости комплексов кальция и магния близки (10.70 и 8.69 соответственно), поэтому для анализа магния комплексонометрическим титрованием ион кальция, мешающий определению, осаждают в виде оксалата:



Реактивы:

- 1) титрованный раствор трилона Б (0.05 н.);
- 2) индикатор - хромоген черный ЕТ-00 или мурексид;
- 3) раствор оксалата аммония: 50 г оксалата аммония растворяют в дистиллированной воде, доводят до литра. Раствор фильтруют.
- 4) аммиачный буферный раствор.

Выполнение анализа

100 мл пробы воды переносят пипеткой в колбу вместимостью 250-300 мл. Добавляют 1 мл буферного раствора и раствор оксалата аммония. Число миллилитров оксалата аммония численно должно быть равно полуторному значению общей жесткости данной воды в мг-моль/л. Затем пробу фильтруют через плотный беззольный фильтр, осадок промывают два раза небольшим количеством дистиллированной воды, присоединяя промывные воды к фильтрату. Добавив 5 мл буферного раствора, 7-8 капель индикатора, титруют пробу воды раствором трилона Б, добавляя титрант порциями по 0.1 мл из бюретки. Вблизи конечной точки титруют медленно.

Содержание магния (миллимоль/л) рассчитывают по формуле

$$J_{\text{Mg}} = 0.05 \cdot N_{\text{тр.Б}} \cdot V_{\text{тр.Б}} \cdot 1000/100 = 0.5 \cdot N_{\text{тр.Б}} \cdot V_{\text{тр.Б}}$$

Здесь $N_{\text{тр.Б}}$ - молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль/л; $V_{\text{тр.Б}}$ - объем раствора трилона Б в точке эквивалентности, мл.

В параллельной пробе определяют общую жесткость. Содержание кальция можно рассчитать по разности между общей жесткостью и содержанием магния.

V.4.5. Комплексонометрическое определение алюминия

Комплексонометрическое определение алюминия основано на образовании внутрикомплексной соли алюминия с трилоном Б и последующем оттитровании добавленного в анализируемый раствор избытка стандартного раствора комплексона солями цинка. По количеству вошедшего в реакцию с ионами алюминия комплексона III определяют содержание алюминия в анализируемом растворе.

а) Определение алюминия с индикатором ксиленовый оранжевый

Исходный раствор, содержащий ионы алюминия, разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 250 мл, тщательно перемешивают, доводят до метки и снова перемешивают. Берут пипеткой аликвотную часть раствора (25 мл) и переносят в коническую титровальную колбу. Затем туда же приливают избыток стандартного раствора комплексона III, добавляют 20 мл ацетатного буферного раствора, кипятят 5 мин, охлаждают, добавляют 7 капель ксиленового оранжевого и титруют избыток комплексона III стандартным раствором соли цинка до перехода лимонно-желтой окраски раствора в розовую.

Характеристики стандартного раствора соли цинка предварительно определяют прямым титрованием раствором комплексона III в присутствии ксиленового оранжевого в ацетатной буферной среде до перехода розовой окраски раствора в лимонно-желтую.

б) Определение алюминия с индикатором сульфосалицилат натрия

Анализируемый раствор готовят как указано выше, но титруют стандартным раствором соли железа (III) в присутствии сульфосалицилата натрия до возникновения красно-коричневого окрашивания, устойчивого в течение 1 мин.

Характеристики стандартного раствора соли железа (III) определяют прямым титрованием стандартного раствора комплексона III раствором соли железа (III) также в присутствии сульфосалицилата натрия в ацетатной буферной среде.

Расчеты

Количество ионов алюминия в анализируемой пробе:

$$g_{Al^{3+}} = [\mathcal{E}_{Al^{3+}} (N_{тр.Б} \cdot V_{тр.Б} - N_{Ме} \cdot V_{ме}) / 1000] V_{к} / V_{пип}, г$$

где $\mathcal{E}_{Al^{3+}}$ - молярная масса эквивалента ионов алюминия, г/моль; $N_{тр.Б}$ - молярная концентрация эквивалента комплексона III, моль/л; $V_{тр.Б}$ - объем раствора комплексона III, взятого в избытке для образования комплекса алюминия с комплексом III, мл; $N_{Ме}$ - нормальность стандартного раствора соли цинка (п."а") или железа (III) (в п."б"), моль/л; $V_{ме}$ - объем стандартного раствора соли цинка (п."а") или железа (III) (в п."б"), пошедшего на оттитровывание избытка комплексона III после обработки ионов алюминия, мл; $V_{к}$ - объем колбы с приготовленным анализируемым раствором, содержащим ионы алюминия, мл; $V_{пип}$ - аликвотный объем (объем пипетки с анализируемым раствором, содержащим ионы алюминия), мл.

V.4.6. Раздельное определение ионов алюминия и железа

Пробу анализируемой смеси помещают в мерную колбу, разбавляют дважды перегнанной дистиллированной водой, доводят до метки и тщательно перемешивают. Из мерной колбы отбирают аликвотную часть полученного раствора, добавляют 50 мл дважды перегнанной дистиллированной воды, 25 мл аммиачной буферной смеси, и определяют ионы железа (III) путем прямого титрования стандартным раствором комплексона III в присутствии сульфосалициловой кислоты при pH = 2 до появления красно-коричневой окраски. В этих условиях Al^{3+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} не мешают определению Fe^{3+} .

Оттитровав железо (III), приступают к определению ионов алюминия в той же пробе анализируемого раствора. Для этого сразу же после первого титрования добавляют избыток комплексона III и ионы алюминия определяют обратным титрованием предварительно введенного избытка раствора комплексона III стандартным раствором соли железа (III) при pH = 4.8...5.0. При этом значении pH раствора ранее образовавшийся комплексонат железа (III) не разрушается и не мешает определению ионов алюминия.

Расчеты

а) Если определяют содержание оксида железа ($g_{о.ж.}$), то вычисления производят по формуле:

$$g_{о.ж.} = (V_{тр.Б} \cdot N_{тр.Б} \cdot \mathcal{E}_{о.ж.} / a) (V_{к} / V_{пип})$$

где $V_{тр.Б}$ - объем титранта в первой точке эквивалентности при титровании железа, мл; $N_{тр.Б}$ - молярная концентрация эквивалента комплексона III, моль/л; $\mathcal{E}_{о.ж.} = 1/6 M_{о.ж.}$ - молярная масса эквивалента оксида железа

(III), г/моль; a - навеска смеси, содержащей железо и алюминий, г; V_k и $V_{\text{ппп}}$ - объем колбы и пипетки с раствором, содержащим ионы железа, мл.

б) Содержание оксида алюминия $g_{\text{о.а.}}$:

$$g_{\text{о.а.}} = [N_{\text{тр.Б}} \cdot (V_1 - V_2) \cdot \mathcal{E}_{\text{о.а.}}/a](V_k/V_{\text{ппп}})$$

где $\mathcal{E}_{\text{о.а.}} = 1/6 M_{\text{о.а.}}$ - молярная масса эквивалента оксида алюминия, г/моль; $N_{\text{тр.Б}}$ - молярная концентрация эквивалента комплексона III, моль/л; V_1 - объем стандартного раствора комплексона III, добавленного в избытке после титрования железа, мл; V_2 - объем стандартного раствора железа (III), пошедшего на обратное титрование избытка комплексона III, мл; a - навеска смеси, содержащей железо и алюминий, г; V_k и $V_{\text{ппп}}$ - объем колбы и пипетки с раствором, содержащим ионы алюминия, мл.

V.4.7. Анализ силикатных материалов методом комплексонометрического титрования

Хотя комплексонометрический метод количественного определения (как и большинство объемных методов анализа) уступает весовым методам по точности, но отличается экспрессностью.

Сущность метода заключается в способности комплексона III (трилона Б) образовывать с катионами, растворимыми в воде, комплексные соединения.

Как отмечено выше, устойчивость комплексных соединений зависит от pH среды. Так, комплексные соединения кальция и магния устойчивы в щелочных растворах, а комплексные соединения железа (III) и алюминия устойчивы в кислых средах при pH = 1-2.

V.4.7.1. Определение оксида железа (III) в цементе

Для количественных определений применяется раствор, полученный при определении кремневой кислоты (см. «VIII. Весовой анализ. Определение диоксида кремния в силикатах»).

Для определения Fe_2O_3 из мерной колбы вместимостью 250 мл отбирают пипеткой две параллельные пробы по 50 мл солянокислого раствора, *оставшегося после отделения кремневой кислоты*, в две конические колбы на 250 мл. Ионы Fe^{2+} окисляют до Fe^{3+} действием концентрированной азотной кислоты, приливают 10 мл соляной кислоты (1:1), нагревают до 60-70°C, добавляют 1-2 мл индикатора сульфосалицилата натрия (до появления фиолетовой окраски раствора) и титруют комплексом III до появления светло-желтой окраски.

Раствор после титрования сохраняют для комплексонометрического определения оксида алюминия.

Расчет содержания Fe_2O_3

Процентное содержание оксида железа в силикатном материале определяют по формуле:

$$x(\text{Fe}_2\text{O}_3) = T \cdot V \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5/a(100-W), \%$$

где T - титр раствора трилона Б (комплексона III) по оксиду железа, г/мл; V - объем титранта - комплексона в точке эквивалентности, мл; a - исходная навеска силиката, г; W - гигроскопическая влага в силикате, %.

Определение гигроскопической влаги в силикатном материале - см. Весовой анализ. Анализ силикатов. Определение гигроскопической влаги в силикатах.

V.4.7.2. Определение триоксида алюминия в цементе

Раствор, полученный после титрования ионов железа комплексонометрическим методом и содержащий ионы алюминия, помещают в коническую титровальную колбу и приливают 10 мл комплексона III. Нагревают почти до кипения, доливают 10 мл ацетатно-буферного раствора, 5-8 капель индикатора - сульфосалицилата натрия, охлаждают до комнатной температуры и начинают титровать раствором соли трехвалентного железа (например, железными квасцами) до перехода светло-желтой окраски в золотисто-оранжевую.

Расчет Al_2O_3 в цементе

Процентное содержание оксида алюминия:

$$x(\text{Al}_2\text{O}_3) = (10-V) \cdot T \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5/a(100-W)$$

где V - объем раствора динатриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты (комплексона III), мл; T - титр раствора комплексона III по Al_2O_3 , г/мл; a - взятая навеска силиката, г; W - гигроскопическая влага, %.

V.4.7.3. Определение СаО в цементе комплексонометрическим титрованием

Процентное содержание кальция в цементе или других силикатных материалах определяют комплексонометрическим титрованием трилоном Б в присутствии индикатора мурексид или эриохром черный при значении pH = 12.

Для анализа применяется раствор, полученный при определении полуторных оксидов в силикатных материалах (см. **Весовой анализ. Количественное определение полуторных оксидов и диоксида титана**).

Из раствора после определения полуторных оксидов отбирают две пробы по 50 мл в конические колбы вместимостью 250 мл и добавляют в каждую из колб по 10 мл 20%-ного раствора щелочи и индикатора до появления розово-сиреневого окрашивания. Приступают к титрованию стандартным раствором комплексона III (трилона Б) до устойчивой сине-голубой окраски раствора.

Расчет. Содержание СаО в процентах в силикатном материале определяют по следующей формуле:

$$x(\text{СаО}) = T_{\text{ЭДТА/СаО}} \cdot V_{\text{ЭДТА}} \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5 \cdot 5 / a(100 - W)$$

где $T_{\text{ЭДТА/СаО}}$ - титр раствора комплексона III по определяемому веществу СаО, г/мл; $V_{\text{ЭДТА}}$ - объем титранта в точке эквивалентности, мл; 5 и 5 - коэффициенты разбавления растворов; a - исходная навеска силикатного материала, г; W - гигроскопическая влага в силикатном материале, % (см. **Весовой анализ. Определение гигроскопической влаги в силикатах**).

V.4.7.4. Определение суммы СаО и MgO в силикатном материале

Для анализа применяется раствор, полученный при определении полуторных оксидов в силикатных материалах (см. Весовой анализ. Количественное определение полуторных оксидов и диоксида титана).

Из мерной колбы на 250 мл, содержащей раствор после определения полуторных оксидов, в конические колбы вместимостью 250 мл пипеткой отбирают две пробы по 50 мл, приливают 10 мл аммиачно-буферной смеси, 7-8 капель кислотного хром темно-синего и титруют смесь ионов кальция и магния до перехода окраски в точку эквивалентности из винно-красной в сиренево-фиолетовую. Содержание MgO вычисляют, зная объемы титранта комплексона III, затраченные на титрование суммы оксидов (V' , мл) и на титрование оксида кальция (V , мл) (см. *предыдущую работу*).

Расчет содержания оксида магния в силикатном материале

$$x(\text{MgO}) = T_{\text{ЭДТА/MgO}}(V' - V) \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5 \cdot 5 / a(100 - W), \%$$

где $T_{\text{ЭДТА/MgO}}$ - титр раствора комплексона III по MgO, г/мл; V' - объем раствора комплексона III, израсходованного на титрование смеси ионов кальция и магния, мл; V - объем раствора титранта, израсходованный на титрование ионов кальция в предыдущей работе (см. V.4.7.3. **Определение СаО в цементе комплексометрическим титрованием**); 5 и 5 - коэффициенты разбавления; a - исходная навеска силикатного материала, г; W - гигроскопическая влага в силикатном материале, %.

VI. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

VI.1. Растворимость осадков

Хотя данный метод основан на получении труднорастворимого осадка и по формальным признакам мог бы быть отнесен к весовому методу анализа, сам способ выполнения этого анализа базируется на установлении точного объема титрующего агента в момент эквивалентности и на дальнейших расчетах по закону эквивалентности реагирующих веществ. Поэтому осадительное титрование можно смело отнести к объемным методам, несколько дистанцируя от весового, где определяется точная масса весовой (при определении количества или массы моль-ионов железа), иногда – масса осаждаемо-весовой формы (при определении количества моль-ионов бария).

Рассматриваемый метод, как впрочем, и всякий метод количественного анализа, по своему интересен и имеет свои очевидные преимущества, выгодно отличающие его от других методов, но и не свободен от некоторых недостатков. Это, надеемся, будет вами замечено и отмечено при выполнении лабораторных работ по данной тематике.

Реакции образования малорастворимых соединений находят широкое применение в трех важных аналитических процессах:

1) при отделении определяемого вещества в виде осадка от растворимых веществ, мешающих измерению на заключительном этапе;

2) в гравиметрическом (весовом) анализе, основанном на образовании осадка, масса которого характеризует количество определяемого вещества;

3) в титриметрическом методе анализа (осадительном титровании), основанном на измерении объема стандартного раствора реагента, затраченного на количественное осаждение определяемого компонента.

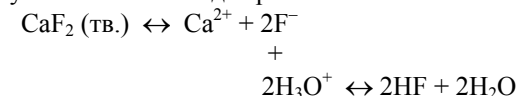
Для успешного применения реакций в каждом случае необходимо, чтобы осадок обладал сравнительно низкой растворимостью, был достаточно чистым и состоял из частиц подходящего размера.

Примеры использования произведения растворимости для расчетов растворимости в воде осадка, обладающего ионной структурой, в том числе и в присутствии одноименного иона, обсуждаются при изучении общей и неорганической химии.

В данном разделе рассмотрим, как влияют на растворимость осадков такие факторы, как pH, концентрация реагентов и электролитов.

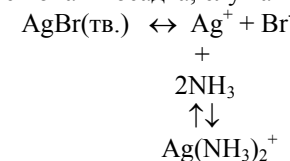
VI.1.1. Влияние конкурирующих равновесий на растворимость осадков

Растворимость осадка увеличивается в присутствии ионов или молекул веществ, образующих с ионами осадка растворимые соединения или комплексы. Например, растворимость фторида кальция в кислой среде выше, чем в нейтральной, поскольку фторид-ион реагирует с ионами водорода. Вследствие этого в насыщенном растворе фторида кальция устанавливаются два равновесия:



В соответствии с принципом Ле-Шателье добавление кислоты приводит к увеличению концентрации фтороводорода. Вызванное этим понижение концентрации фторид-иона частично компенсируется сдвигом первого равновесия вправо, в результате растворимость осадка возрастает.

Другим примером повышения растворимости в присутствии веществ, реагирующих с ионами осадка, служат следующие равновесия:

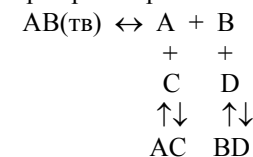


Молекулы аммиака понижают концентрацию ионов серебра в растворе. В результате равновесие реакции растворения сдвигается вправо и растворимость бромида серебра увеличивается.

VI.1.2. Описание сложных равновесий

При протекании двух (как было показано в случаях с CaF_2 и AgBr) или более конкурирующих равновесий можно столкнуться с проблемой расчета концентраций соединений в растворе.

В качестве более общего случая рассмотрим малорастворимое соединение АВ, которое растворяется с образованием ионов А и В:



Если А и В реагируют с С и D с образованием растворимых соединений AC и BD, то введение в раствор С или D вызовет сдвиг равновесия растворения в направлении увеличения растворимости АВ.

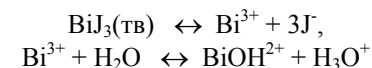
Для определения растворимости АВ в такой системе нужно знать концентрации добавленных веществ С и D и константы равновесия всех трех равновесий. В общем для полного описания соотношений концентраций в данном растворе необходимо составить несколько алгебраических уравнений. Для того чтобы рассчитать растворимость, нужно решить систему уравнений, что часто представляет более трудную задачу, чем их составление, хотя вам не представит большого труда решение любой системы из многих уравнений, если внимательно ознакомиться с тем, что мы предлагаем в главе «*Математические методы в аналитической химии*» (расчетная компьютерная программа - Приложение IV).

При описании сложных равновесий нужно все время иметь в виду, что значение и форма выражения константы данного равновесия никоим образом не зависят от протекания в растворе дополнительных конкурирующих реакций. Так, в рассматриваемом примере произведение растворимости АВ описывает соотношение между равновесными концентрациями А и В независимо от того, присутствуют ли в растворе ионы С и D. Другими словами, при постоянной температуре в насыщенном растворе АВ произведение $[A][B]$ - величина постоянная. Конечно, в присутствии С или D количество растворившегося АВ увеличивается, но это происходит не в результате изменения ионного произведения $[A][B]$, а за счет превращения части осадка в AC или BD.

VI.1.3. Влияние pH на растворимость

Растворимость многих осадков, имеющих важное значение в количественном анализе, зависит от концентрации ионов водорода в растворе, так как при несоблюдении строго определенного значения осадок может и не выпасть, тогда задача количественного определения анализируемого вещества осадительным титрованием не может быть решена. В молекуле таких осадков содержится либо анион, обладающий основными свойствами, либо катион, обладающий кислотными свойствами, либо оба сразу. В состав ранее упомянутого фторида кальция входит основание - фторид-ион, реагирующий с ионом водорода с образованием фтороводородной кислоты. Поэтому растворимость фторида кальция увеличивается при подкислении. В качестве примера соединения, в состав которого входит катион с кислотными свойствами, приве-

дем иодид висмута. В насыщенном растворе BiI_3 устанавливается равновесие



Отметим, что растворимость иодида висмута в отличие от растворимости фторида кальция с увеличением кислотности уменьшается.

VI.1.4. Расчет растворимости при заданной концентрации ионов водорода

В аналитической практике часто необходимо провести осаждение при определенной заданной концентрации ионов водорода. Проиллюстрируем расчет растворимости в этих условиях на следующем примере.

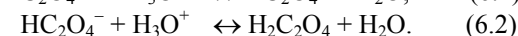
Пример. Рассчитайте растворимость CaC_2O_4 (Р) при концентрации ионов водорода $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Проведем рутинную, но вполне оправданную работу.

1 стадия. Составление химических уравнений



Поскольку $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - слабая кислота, оксалат-ионы частично связываются с ионами водорода, добавленными для создания указанной кислотности:



2 стадия. Установление неизвестных. Что, собственно, нужно найти? Мы хотим определить растворимость CaC_2O_4 (Р) в моль/л. Поскольку CaC_2O_4 - ионное соединение, его концентрация равна концентрации ионов кальция, а также сумме равновесных концентраций различных форм оксалата:

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

Значит, если мы сможем рассчитать какую-либо из этих величин, мы решим задачу.

3 стадия. Выражения для констант равновесия.

$$P_R = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.3 \cdot 10^{-9} \quad (6.3)$$

Уравнение (6.1) легко представить как реакцию диссоциации HC_2O_4^- . Следовательно, для связи между $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ и $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ можно использовать значение K_2 шавелевой кислоты:

$$K_2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 5.42 \cdot 10^{-5} \quad (6.4)$$

Аналогично для уравнения (5.2)

$$K_1 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]/[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 5.36 \cdot 10^{-2} \quad (6.5)$$

4 стадия. Составление уравнений материального баланса. Единственным источником Ca^{2+} и различных форм оксалата является растворенный CaC_2O_4 , поэтому

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \quad (6.6)$$

Кроме того, по условию задачи при равновесии

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

5 стадия. Составление уравнений электронейтральности.

Для этой системы уравнение электронейтральности написать нельзя, так как для создания $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ было добавлено некоторое количество неизвестной кислоты НА. Уравнение, основанное на условии электронейтральности раствора, должно было бы включать концентрацию аниона неизвестной кислоты. Оказывается, составление такого уравнения, содержащего это дополнительное, вообще не обязательно.

6 стадия. Сравнение числа уравнений и неизвестных. Имеется 4 неизвестных: $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ и $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$. Также имеется 4 независимых алгебраических соотношения: уравнения (6.3), (6.4), (6.5) и (6.6). Поэтому в принципе точное решение возможно, и задача сводится к решению системы из 4-х уравнений относительно четырех неизвестных и получить точное решение, что вполне выполнимо за короткое время на компьютере с использованием нашей программы в «**Приложениях**».

7 стадия. Иное решение уравнений. Удобным способом решения являются соответствующие подстановки в уравнение (6.6), с тем, чтобы связать $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$. Сначала мы должны выразить $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ и $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ через $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$. Подставим в уравнение (6.4) значение $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$:

$$(1.0 \cdot 10^{-4})[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 5.42 \cdot 10^{-5}.$$

Отсюда

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (1.0 \cdot 10^{-4})[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/5.42 \cdot 10^{-5} = 1.84 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}].$$

Подставив полученные соотношения и концентрацию ионов водорода в уравнение (6.5), получим

$$(1.0 \cdot 10^{-4}) \cdot 1.84 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 5.36 \cdot 10^{-2}.$$

Тогда

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = (1.0 \cdot 10^{-4}) \cdot 1.84 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/5.36 \cdot 10^{-2} = 0.0034 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}].$$

Найденные значения $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ и $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ подставим в уравнение (6.6):

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + 1.84 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + 0.0034 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.84 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}],$$

тогда

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] / 2.84$$

Подставив $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ в уравнение (6.3):

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] / 2.84 = 2.3 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]^2 = 6.53 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

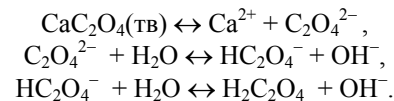
$$[\text{Ca}^{2+}] = 8.1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, учитывая стадию 2, приходим к заключению, что

$$P(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 8.1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

VI.1.5. Расчет растворимости при различной концентрации ионов водорода

Осадки, содержащие анионы-основания, например оксалат кальция, или катионы-кислоты, например иодид висмута, вносят свой вклад в концентрацию ионов водорода в водном растворе. Поэтому, если только концентрация ионов водорода не поддерживается постоянной при помощи какого-либо дополнительного равновесия, она зависит от растворимости осадка. Например, насыщенный раствор оксалата кальция имеет щелочную реакцию, поскольку существуют равновесия:



В отличие от только что рассмотренного случая концентрация ионов гидроксида здесь неизвестна и необходимо составить дополнительное алгебраическое уравнение.

В большинстве случаев взаимодействием осадка с водой нельзя пренебречь, не допустив ошибки в расчетах, что подтверждает сравнение последних колонок табл.6.1, когда расхождения от упрощений достигают нескольких порядков. Как следует из табл.6.1, величина ошибки зависит от растворимости осадка и константы основной диссоциации аниона.

Растворимость гипотетического осадка МА, представленная в четвертой колонке, получена с учетом реакции A^- с водой. В пятой колонке приведены результаты расчета без учета основных свойств A^- . Растворимость в этом случае просто равна корню квадратному из произведения растворимости. Эти расчеты были произведены для двух гипотетических осадков с $\text{PP} = 1.0 \cdot 10^{-10}$ и $1.0 \cdot 10^{-20}$ при нескольких значениях константы основной диссоциации A^- . Разумеется, расчеты с реальными известными величинами PP , отличающимися от представленных, и константами диссоциации, будут несколько сложнее.

Очевидно, пренебрежение взаимодействием аниона с водой приводит к отрицательной ошибке, которая становится тем заметнее, чем

больше растворимость осадка, т.е. чем больше PP , и чем более сильным основанием является анион осадка.

Таблица 6.1

Растворимость осадка МА, вычисленная при различных значениях PP и K_b

I	II	III	IV	V
$1.0 \cdot 10^{-10}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$ $1.0 \cdot 10^{-8}$ $1.0 \cdot 10^{-10}$ $1.0 \cdot 10^{-12}$	$1.0 \cdot 10^{-8}$ $1.0 \cdot 10^{-6}$ $1.0 \cdot 10^{-4}$ $1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.02 \cdot 10^{-8}$ $1.20 \cdot 10^{-8}$ $2.40 \cdot 10^{-8}$ $10.0 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$ $1.0 \cdot 10^{-5}$ $1.0 \cdot 10^{-5}$ $1.0 \cdot 10^{-5}$
$1.0 \cdot 10^{-20}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$ $1.0 \cdot 10^{-8}$ $1.0 \cdot 10^{-10}$ $1.0 \cdot 10^{-12}$	$1.0 \cdot 10^{-8}$ $1.0 \cdot 10^{-6}$ $1.0 \cdot 10^{-4}$ $1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.05 \cdot 10^{-10}$ $3.30 \cdot 10^{-10}$ $32.0 \cdot 10^{-10}$ $290 \cdot 10^{-10}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$ $1.0 \cdot 10^{-10}$ $1.0 \cdot 10^{-10}$ $1.0 \cdot 10^{-10}$

Примечания: I- Произведение растворимости МА; II- Константа диссоциации HA K_{HA} ; III-Константа основности A^- $K_b = K_w/K_{HA}$; IV - Вычисленная растворимость МА, моль/л; V - Вычисленная растворимость МА без учета реакции с водой, моль/л.

Произведя ряд допущений алгебраических вычислений можно сделать расчеты растворимости таких осадков.

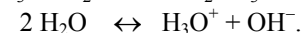
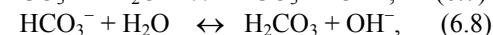
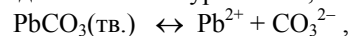
Первое допущение применимо для осадков с умеренной растворимостью, в состав которых входит анион, реагирующий с водой. В этом случае допускается, что концентрация образующихся ионов гидроксида достаточна, чтобы пренебречь концентрацией ионов водорода в расчетах. Другими словами, концентрация гидроксид-ионов определяется исключительно реакцией аниона с водой, и вкладом гидроксид-ионов за счет диссоциации воды можно пренебречь.

Допущения второго типа относятся к осадкам с очень низкой растворимостью, особенно к осадкам, содержащим анион, который слабо реагирует с водой. В таких случаях часто можно допустить, что растворение осадка меняет концентрацию ионов водорода или гидроксида в растворе на незначительную величину и она остается практически равной 10^{-7} М. Расчет растворимости тогда проводится аналогично тому, как это сделано в предыдущем примере.

Ниже приведены примеры расчетов по каждому из указанных типов.

Пример. Рассчитайте растворимость $PbCO_3$ в воде.

Для решения задачи составим уравнения, описывающие систему:



Растворимость (Р) $PbCO_3$ можно выразить следующим образом:

$$P = [Pb^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3].$$

Константы равновесия выражаются так:

$$[Pb^{2+}][CO_3^{2-}] = PP = 3.3 \cdot 10^{-14}, \quad (6.9)$$

$$[H_2CO_3][OH^-]/[CO_3^{2-}] = K_w/K_2 = 1.00 \cdot 10^{-14}/4.7 \cdot 10^{-11} = 2.13 \cdot 10^{-4} \quad (6.10)$$

$$[H_2CO_3][OH^-]/[CO_3^{2-}] = K_w/K_1 = 1.00 \cdot 10^{-14}/4.45 \cdot 10^{-7} = 2.25 \cdot 10^{-8} \quad (6.11)$$

Кроме того,

$$[H_3O^+][OH^-] = 1.00 \cdot 10^{-14} \quad (6.12)$$

Запишем уравнение материального баланса:

$$[Pb^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]. \quad (6.13)$$

Для этой системы можно также составить уравнение электронейтральности:

$$2[Pb^{2+}] + [H_3O^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] \quad (6.14)$$

Итак, имеем шесть уравнений с шестью неизвестными, а именно $[Pb^{2+}]$, $[CO_3^{2-}]$, $[HCO_3^-]$, $[H_2CO_3]$, $[OH^-]$ и $[H_3O^+]$. В принципе систему из шести уравнений можно решить относительно неизвестных (имеется компьютерная программа «Жордан-Гаусс» (см. Прил. IV). Для того, чтобы решить такую систему уравнений, нужны достаточно сложные алгебраические выкладки. Но можно несколько упростить задачу с учетом ряда допущений, которые в одних случаях бывают оправданными, хотя просто - не всегда хорошо. Тем не менее, в использованной литературе обычно предлагается более легкое решение путем некоторых приближений. В данном примере, судя по величинам констант равновесия реакций (6.9), (6.10) и (6.11), имеется довольно растворимый осадок, содержащий анион, который легко реагирует с водой. Естественно ожидать, что при растворении осадка концентрация $[OH^-]$ значительно повысится, а концентрация $[H_3O^+]$ соответственно понизится. Далее очевидно, что в уравнении (6.14) $[H_3O^+] \ll 2[Pb^{2+}]$, и концентрацией ионов водорода можно пренебречь. Второе допущение основано на том, что равновесие образования H_2CO_3 [уравнение (6.8)] несущественно по сравнению с равновесием образования HCO_3^- [уравнение (6.7)]. Следовательно, концентрация H_2CO_3 значительно меньше концентрации HCO_3^- . Это допущение вполне обосновано, так как величина K_w/K_1 составляет всего 1/10000 величины K_w/K_2 [см. уравнения (6.10) и (6.11)].

Если $[H_3O^+]$ действительно меньше любого члена в уравнении (6.14), а $[HCO_3^-] \gg [H_2CO_3]$, то уравнение (6.13) упростится:

$$[Pb^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]. \quad (6.15)$$

Уравнение (6.14) принимает следующий вид:

$$2[\text{Pb}^{2+}] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad (6.16)$$

Как видно, необходимость в уравнениях (6.11) и (6.12) теперь отпадает. Таким образом, число уравнений и неизвестных сокращено до четырех.

Умножим уравнение (6.15) на два и вычтем его из уравнения (6.16):

$$0 = [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-]$$

или

$$[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] \quad (6.17)$$

Подставим $[\text{HCO}_3^-]$ вместо $[\text{OH}^-]$ в уравнение (6.10):

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-]^2 / [\text{CO}_3^{2-}] &= K_w / K_2, \\ [\text{HCO}_3^-] &= (K_w [\text{CO}_3^{2-}] / K_2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (6.18)$$

Полученное выражение позволяет исключить $[\text{HCO}_3^-]$ из уравнения (6.15):

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + (K_w [\text{CO}_3^{2-}] / K_2)^{1/2}. \quad (6.19)$$

Из уравнения (6.9) получим

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{ПР} / [\text{Pb}^{2+}].$$

Подставим выражение для $[\text{CO}_3^{2-}]$ в уравнение (6.19):

$$[\text{Pb}^{2+}] = \text{ПР} / [\text{Pb}^{2+}] + (K_w [\text{CO}_3^{2-}] / K_2)^{1/2}.$$

Приведем к общему знаменателю и перегруппируем выражение:

$$[\text{Pb}^{2+}]^2 - (K_w \text{ПР} / [\text{Pb}^{2+}] / K_2)^{1/2} - \text{ПР} = 0$$

И наконец, подставив численные значения констант, получим

$$[\text{Pb}^{2+}]^2 - 2.65 \cdot 10^{-9} [\text{Pb}^{2+}]^{1/2} - 3.3 \cdot 10^{-14} = 0.$$

Данное уравнение легко решить методом последовательных приближений, хотя при этом точность определения понижается. Положим, например, что $[\text{Pb}^{2+}] = 0$, тогда левая часть уравнения имеет значение $- 3.3 \cdot 10^{-14}$

С другой стороны, если $[\text{Pb}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$, получим значение $9 \cdot 10^{-11}$. В самом деле,

$$(1 \cdot 10^{-5})^2 - (2.65 \cdot 10^{-9})(1 \cdot 10^{-5})^{1/2} - 3.3 \cdot 10^{-14} = 9 \cdot 10^{-11}.$$

Если $[\text{Pb}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$, то

$$(1 \cdot 10^{-6})^2 - (2.65 \cdot 10^{-9})(1 \cdot 10^{-6})^{1/2} - 3.3 \cdot 10^{-14} = -2 \cdot 10^{-12}.$$

Очевидно, $[\text{Pb}^{2+}]$ лежит между $1 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$. Пробное значение $[\text{Pb}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ даст величину $9 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$. Здесь положительный знак указывает на то, что пробная величина слишком велика. Дальнейшие приближения приводят к значению $[\text{Pb}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$.

$$\text{P}(\text{PbCO}_3) = 1.9 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

Для проверки правильности сделанных допущений мы должны рассчитать концентрации большинства других ионов в растворе. Оценим $[\text{CO}_3^{2-}]$ из уравнения (6.9):

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 3.3 \cdot 10^{-14} / 1.9 \cdot 10^{-6} = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Далее, из уравнения (6.15) получим

$$[\text{HCO}_3^-] = 1.9 \cdot 10^{-6} - 1.7 \cdot 10^{-8} = 1.9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л,}$$

а из уравнения (6.17)

$$[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] = 1.9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

По уравнению (6.11)

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot 1.9 \cdot 10^{-6} / 1.9 \cdot 10^{-6} = 2.25 \cdot 10^{-8}.$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 2.25 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

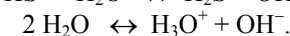
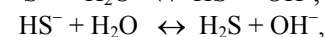
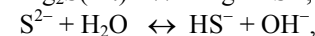
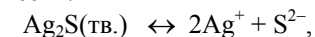
Наконец, в соответствии с уравнением (6.12)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \cdot 10^{-14} / 1.9 \cdot 10^{-6} = 5.3 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Видно, что принятые нами допущения не привели к существенным ошибкам. $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ составляет приблизительно 1/90 от $[\text{HCO}_3^-]$, а $[\text{H}_3\text{O}^+]$ гораздо меньше суммарной концентрации карбонат- и гидрокарбонат-ионов в уравнении (6.14).

Если бы не были учтены основные свойства CO_3^{2-} , мы получили бы растворимость $1.8 \cdot 10^{-7}$, что составляет лишь одну десятую величины, вычисленной более точным методом, хотя 10% достаточно большая дисперсия.

Пример. Рассчитайте растворимость сульфида серебра в чистой воде. Основные равновесия:



Растворимость (P) можно представить следующим образом:

$$\text{P} = (1/2)[\text{Ag}^+] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}].$$

Напишем выражения для констант равновесия:

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 6 \cdot 10^{-50}$$

$$[\text{HS}^-][\text{OH}^-]/[\text{S}^{2-}] = K_w/K_2 = 1.0 \cdot 10^{-14} / 1.2 \cdot 10^{-15} = 8.3 \quad (6.20)$$

$$[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]/[\text{HS}^-] = K_w/K_1 = 1.0 \cdot 10^{-14} / 5.7 \cdot 10^{-8} = 1.8 \cdot 10^{-7} \quad (6.21)$$

Уравнения материального баланса и электронейтральности:

$$(1/2)[\text{Ag}^+] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}], \quad (6.22)$$

$$[\text{Ag}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-] \quad (6.23)$$

Произведение растворимости Ag_2S очень мало и растворение осадка не вызовет существенного изменения концентрации гидроксид-ионов в растворе. Поэтому примем, что при равновесии $[\text{OH}^-] \cong [\text{H}_3\text{O}^+]$

$= 1.0 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Это допущение справедливо при условии, что в уравнении (6.23)

$$[Ag^+] \ll [H_3O^+] \text{ и } (2[S^{2-}] + [HS^-]) \ll [OH^-].$$

Подставим в уравнения (6.20) и (6.21) вместо $[OH^-]$ величину $1.0 \cdot 10^{-7}$:

$$[HS^-]/[S^{2-}] = 1.0 \cdot 10^{-14} / (1.2 \cdot 10^{-15} \cdot 10^{-7}) = 8.3 \cdot 10^7$$

$$[H_2S]/[HS^-] = 1.0 \cdot 10^{-14} / (5.7 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-7}) = 1.8.$$

Подставив эти соотношения в уравнение (6.22), получим

$$(1/2)[Ag^+] = [S^{2-}] + 8.3 \cdot 10^7 [S^{2-}] + 14.9 \cdot 10^7 [S^{2-}],$$

$$[S^{2-}] = 2.16 \cdot 10^{-9} [Ag^+].$$

Подстановка последнего соотношения в выражение для произведения растворимости дает:

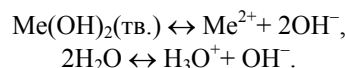
$$2.16 \cdot 10^{-9} [Ag^+]^3 = 6 \cdot 10^{-50}, [Ag^+] = 3.0 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}$$

$$P = (1/2)[Ag^+] = 1.5 \cdot 10^{-14} \text{ М}$$

Допущение, что $[Ag^+]$ гораздо меньше $[H_3O^+]$, обоснованно. Мы можем легко рассчитать $(2[S^{2-}] + [HS^-])$ и подтвердить, что эта сумма также гораздо меньше $[OH^-]$. Отсюда мы приходим к выводу, что сделанные допущения были правомочными, а приближенное решение удовлетворительно.

VI.1.6. Растворимость гидроксидов металлов в воде

Для определения растворимости гидроксидов металлов следует рассмотреть два равновесия. Например, для гидроксида двухвалентного металла Me^{2+} :



Эту систему представим тремя алгебраическими уравнениями:

$$[Me^{2+}][OH^-]^2 = PR, \quad (6.24)$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w. \quad (6.25)$$

и согласно уравнению электронейтральности

$$2[Me^{2+}] + [H_3O^+] = [OH^-]. \quad (6.26)$$

Если гидроксид достаточно растворим, концентрация ионов водорода будет мала, и уравнение (6.26) упрощается:

$$2[Me^{2+}] \cong [OH^-].$$

Подставим это выражение в (6.24) и после преобразований получим

$$[Me^{2+}] = (PR/4)^{1/3} = P. \quad (6.27)$$

С другой стороны, при очень низкой растворимости $Me(OH)_2$ величина $2[Me^{2+}]$ становится гораздо меньше $[H_3O^+]$ и уравнение (6.26) можно представить по-иному:

$$[H_3O^+] \cong [OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Снова подставляем в (6.24) и перегруппировываем члены уравнения:

$$[Me^{2+}] = PR/[OH^-]^2 = PR/1.0 \cdot 10^{-14} = P. \quad (6.28)$$

Пример. Рассчитайте растворимость $Fe(OH)_3$ в воде.

Решение. Упростим уравнение электронейтральности до следующего выражения:

$$3[Fe^{3+}] + [H_3O^+] \cong [Fe^{3+}] = [OH^-]$$

Подставим $[OH^-]$ в произведение растворимости:

$$[Fe^{3+}](3[Fe^{3+}])^3 = 4 \cdot 10^{-38},$$

$$[Fe^{3+}] = (4 \cdot 10^{-38}/27)^{1/4} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

$$P = 2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

Но мы допустили, что

$$[OH^-] \cong 3[Fe^{3+}] = 6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

откуда вытекает, что

$$[H_3O^+] = 1.0 \cdot 10^{-14} / 6 \cdot 10^{-10} = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Очевидно, нельзя считать, что $[H_3O^+]$ гораздо меньше $3[Fe^{3+}]$. Действительно, в этом случае наблюдается обратное явление:

$$3[Fe^{3+}] \ll [H_3O^+],$$

и уравнение электронейтральности сводится к следующему:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Подставив $[OH^-]$ в произведение растворимости, получим

$$[Fe^{3+}] = 4 \cdot 10^{-38} / (1.0 \cdot 10^{-7})^3 = 4 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л.}$$

Допущение, что $3[Fe^{3+}] \ll [H_3O^+]$, очевидно, справедливо. Можно подчеркнуть, что в первом расчете, когда было сделано неверное допущение, была получена очень большая ошибка. Поэтому для более скрупулезного и тщательного расчета растворимости P или произведения растворимости PR труднорастворимого осадка с целью исключения промахов (грубых ошибок) и получения объективных величин разные допущения должны быть сделаны очень аккуратно, с учетом необходимых предосторожностей.

Предыдущий пример показал, что растворимость гидроксидов металлов рассчитывается аналогично растворимости соединений, содержащих слабое основание. Эти расчеты можно упростить, приняв одно из двух приближений. Существует область значений произведений растворимости, для которой следует решить уравнения (6.24), (6.25) и (6.26) относительно всех трех переменных. В табл.6.2 указаны границы этой области для осадков типа $Me(OH)_2$.

Таблица 6.2

Относительные ошибки расчетов растворимости осадка

Принятая величина ПР	P*)	P ^{2*})	Ошибка ^{3*)}	P ^{4*)}	Ошибка ^{5*)}
$1.00 \cdot 10^{-18}$	$6.3 \cdot 10^{-7}$	$6.3 \cdot 10^{-7}$	0	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^4$
$1.00 \cdot 10^{-20}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	9.7	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$7.1 \cdot 10^2$
$1.00 \cdot 10^{-22}$	$8.4 \cdot 10^{-9}$	$2.9 \cdot 10^{-8}$	$2.5 \cdot 10^2$	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$1.9 \cdot 10^1$
$1.00 \cdot 10^{-24}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$6.3 \cdot 10^{-9}$	$6.2 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	0.0
$1.00 \cdot 10^{-26}$	$1.0 \cdot 10^{-12}$	$1.4 \cdot 10^{-9}$	$1.4 \cdot 10^5$	$1.0 \cdot 10^{-12}$	0.0

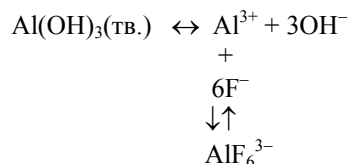
Примечания: *) - растворимость, рассчитанная без приближений;

^{2*)} - растворимость по уравнению (6.27); ^{3*)} - ошибка, вызванная применением уравнения (6.27); ^{4*)} - растворимость по уравнению (6.28); ^{5*)} - ошибка, вызванная применением уравнения (6.28).

VI.1.7.Комплексообразование и растворимость

Растворимость осадка может существенно измениться не только при несоблюдении оптимального значения pH раствора, но и коренным образом может измениться и в присутствии некоторых веществ, образующих растворимые комплексы с анионом или катионом осадка. Например, осаждение алюминия основанием никогда не бывает полным в присутствии фторид-аниона, несмотря на низкую растворимость гидроксида алюминия. Фторидный комплекс алюминия достаточно устойчив, чтобы препятствовать количественному выделению катиона из раствора. Достаточно добавить к сказанному, что константа устойчивости комплекса иона алюминия с фторид-ионами составляет ни много, ни мало $K_{уст} = 10^{-20.67}$.

При этом устанавливаются следующие равновесия:



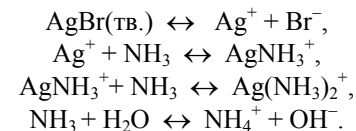
Фторид-ион, таким образом, успешно конкурирует с гидроксид-ионом за алюминий (III). Чем выше концентрация фторида, тем больше растворимость осадка вследствие образования $[\text{AlF}_6]^{3-}$.

Количественное описание влияния комплексообразования на растворимость осадков

Если известна константа устойчивости комплекса, можно рассчитывать растворимость осадка в присутствии комплексообразующего реагента.

Пример. Найдите растворимость AgBr в 0.10 М растворе NH_3 .

Равновесия:



Устанавливаем неизвестные:

$$P(\text{AgBr}) = [\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag(NH}_3)_2^+].$$

Константы равновесий:

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = \text{ПР} = 5.2 \cdot 10^{-12}, \quad (6.29)$$

$$[\text{AgNH}_3^+]/[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] = K_1 = 2.0 \cdot 10^3, \quad (6.30)$$

$$[\text{Ag(NH}_3)_2^+]/[\text{AgNH}_3^+][\text{NH}_3] = K_2 = 6.9 \cdot 10^3, \quad (6.31)$$

$$[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3] = K_b = 1.76 \cdot 10^{-5} \quad (6.32)$$

Уравнение материального баланса:

$$[\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag(NH}_3)_2^+]. \quad (6.33)$$

Поскольку исходная концентрация аммиака равна 0.10 М, можно также записать

$$0.10 = [\text{NH}_3] + [\text{AgNH}_3^+] + 2[\text{Ag(NH}_3)_2^+] + [\text{NH}_4^+]. \quad (6.34)$$

Кроме того, при взаимодействии аммиака с водой на каждый ион NH_4^+ образуется один ион OH^- . Таким образом,

$$[\text{OH}^-] \cong [\text{NH}_4^+]. \quad (6.35)$$

Уравнение электронейтральности:

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag(NH}_3)_2^+] = [\text{Br}^-] + [\text{OH}^-] \quad (6.36)$$

Исследование этих восьми уравнений показывает, что семь из них являются независимыми, так как уравнение (6.36) вытекает из уравнений (6.35) и (6.33). Но, поскольку число неизвестных равно семи, решение возможно.

Допущения:

а) $[\text{NH}_4^+]$ гораздо меньше других членов уравнения (6.34). Это допущение представляется обоснованным, если учесть довольно малое численное значение константы диссоциации аммиака [уравнение (6.32)].

б) $[\text{Ag(NH}_3)_2^+] \gg [\text{AgNH}_3^+]$ и $[\text{Ag}^+]$. За исключением очень разбавленных растворов аммиака, это допущение обоснованно, что вытекает из значений констант равновесий для уравнений (6.30) и (6.31).

Введение этих допущений приводит к упрощению уравнений

$$[\text{Br}^-] \cong [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+], \quad (6.37)$$

$$[\text{NH}_3] \cong 0.10 - 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]. \quad (6.38)$$

После подстановки уравнения (6.37) в уравнение (6.38) получим

$$[\text{NH}_3] = 0.10 - 2[\text{Br}^-]. \quad (6.39)$$

Перемножим теперь уравнения (6.30) и (6.31):

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 = K_1 K_2 = 1.38 \cdot 10^7.$$

Подстановка в последнее уравнение (6.39) и (6.37) дает

$$[\text{Br}^-]/\{[\text{Ag}^+](0.1 - 2[\text{Br}^-])^2\} = 1.38 \cdot 10^7.$$

Теперь заменим $[\text{Ag}^+]$ эквивалентной величиной из уравнения (6.29):

$$[\text{Br}^-]/\{(5.2 \cdot 10^{-13}/[\text{Br}^-])(0.1 - 2[\text{Br}^-])^2\} = 1.38 \cdot 10^7.$$

или

$$[\text{Br}^-]^2/(0.1 - 2[\text{Br}^-])^2 = 7.2 \cdot 10^{-6}.$$

Это выражение можно преобразовать так, чтобы получилось квадратное уравнение

$$[\text{Br}^-]^2 + 2.88 \cdot 10^{-6}[\text{Br}^-] - 7.2 \cdot 10^{-6} = 0.$$

Отсюда

$$[\text{Br}^-] = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

$$P = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л AgBr}.$$

Проверка показывает, что допущения были сделаны не совсем обоснованно, так как расчеты по ПР показывают, что $P(\text{AgBr}) = 10^{-6.14}$ моль/л. Тем не менее получена вполне сопоставимая с P величина.

Комплексообразование с одноименным ионом осадка

Многие осадки могут реагировать с одним из собственных ионов, образуя растворимые комплексы, что может внести путаницу в рассуждениях и, главное, в достаточно точных расчетах. Например, хлорид серебра образует хлоридные комплексы предполагаемого состава AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} и т.д. При высокой концентрации одноименного иона эти реакции вызывают увеличение растворимости осадка. На рис. 6.1 представлена зависимость экспериментально найденной растворимости хлорида серебра от логарифма концентрации хлорида калия в растворе. При концентрации хлорида меньше 0.001 M экспериментально найденная величина растворимости почти не отличается от рассчитанной по произведению растворимости хлорида серебра. При более высокой концентрации хлорид-иона рассчитанная растворимость стремится к нулю, в то время как измеренные величины резко возрастают.

При концентрации хлорида калия около 0.3 M растворимость хлорида серебра такая же, как в чистой воде, а в 1 M растворе приблизительно в восемь раз больше этой величины.

Известно, что повышение растворимости в присутствии избытка одноименного иона встречается достаточно часто. Особый интерес представляют амфотерные гидроксиды, такие, как гидроксиды алюминия и цинка, которые выпадают в виде малорастворимых осадков при действии основания в небольших количествах на растворы ионов. Они растворяются в избытке гидроксид-ионов с образованием гидроксо-комплексов алюминия и цинка.

Для алюминия равновесие можно представить так:

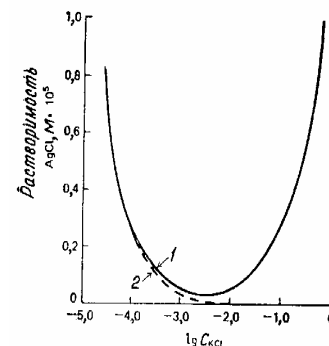
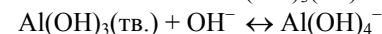
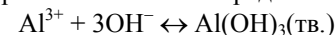
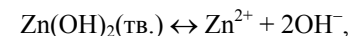


Рис.6.1. Растворимость хлорида серебра в растворах хлорида калия. 1 - кривая рассчитана по ПР; 2 - экспериментальная кривая.

Как в случае хлорида серебра, растворимость гидроксидов алюминия и цинка проходит через минимум, а затем резко возрастает при увеличении концентрации одноименного иона. Концентрацию гидроксид-иона, соответствующую минимальной растворимости, можно легко рассчитать, зная константы равновесия реакций.

Пример. При какой концентрации $[\text{OH}^-]$ растворимость $\text{Zn}(\text{OH})_2$ минимальна? Рассчитайте минимальную растворимость.

Равновесия



Обозначим растворимость $\text{Zn}(\text{OH})_2$ через S . Тогда

$$S = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]. \quad (6.40)$$

Константа равновесия (произведение растворимости):

$$\text{ПР} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.2 \cdot 10^{-17}, \quad (6.41)$$

$$K = [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}][\text{OH}^-]^2 = 0.13. \quad (6.42)$$

Подставим уравнения (6.41) и (6.42) в (6.40):

$$S = \text{ПР}/[\text{ОН}^-]^2 + K \cdot [\text{ОН}^-]^2. \quad (6.43)$$

Чтобы получить минимальную растворимость, продифференцируем уравнение (6.43) и приравняем производную S по $[\text{ОН}^-]$ к нулю:

$$dS/d[\text{ОН}^-] = -2\text{ПР}/[\text{ОН}^-]^3 + 2K \cdot [\text{ОН}^-].$$

Если

$$dS/d[\text{ОН}^-] = 0, \text{ то} \\ 2\text{ПР}/[\text{ОН}^-]^3 = 2K \cdot [\text{ОН}^-].$$

Отсюда

$$[\text{ОН}^-] = (2\text{ПР}/2K)^{1/4} = (1.27 \cdot 10^{-17}/0.13)^{1/4} = 9.8 \cdot 10^{-5}.$$

Минимальную растворимость получают при подстановке рассчитанной концентрации гидроксид-ионов в уравнение (6.43):

$$\text{Минимальная } S = 1.27 \cdot 10^{-17} / (9.8 \cdot 10^{-5})^2 + 0.13 (9.8 \cdot 10^{-5})^2 = \\ = 2.5 \cdot 10^{-9} \text{ M Zn(OH)}_2.$$

VI.1.8. Разделение ионов при контролируемой концентрации осадителя

Если два иона реагируют с каким-либо третьим ионом, образуя осадки различной растворимости, то менее растворимое соединение будет осаждаться в первую очередь и при меньшей концентрации реагента. При достаточной разнице в растворимости можно количественно выделить первый ион из раствора прежде, чем начнет осаждаться второй ион. Для таких разделений необходимо тщательно поддерживать концентрацию осадителя на некотором заранее определенном уровне. На этом приеме основан ряд аналитически важных разделений, в том числе разделения с помощью сульфид-иона, гидроксид-иона и органических реагентов. Различие в растворимостях обычно применяется в других методах анализа, например в физико-химических методах. Например, дифференцированное определение каждого из компонентов смеси ионов бария и свинца возможно при амперометрическом титровании раствором хромата калия при потенциале наложения -1.0 В , так как при этом потенциале ионы свинца и хромата восстанавливаются на катоде и при титровании получают два перегиба на кривой, соответствующих эквивалентным объемам хромата калия, израсходованных для последовательного определения компонентов смеси: ионов свинца, образующих хромат свинца - менее растворимый осадок, затем и хромат бария - более растворимый осадок. Этот факт свидетельствует о генетической связи (если можно допустить такое) методов анализа.

Оценка возможности разделений

Отмечено, что важным приложением правила произведения растворимости является оценка возможности разделений, основанных на осаждении при контролируемой концентрации реагента. Оно используется также для расчета оптимальных условий разделения. Это иллюстрируется следующим примером.

Пример. Возможно ли теоретически количественное разделение Fe^{3+} и Mg^{2+} фракционным осаждением ОН^- -ионами из раствора, 0.10 M по каждому катиону? Если такое разделение возможно, то каковы допустимые пределы концентрации ОН^- ?

Произведения растворимости соответствующих гидроксидов равны

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{ОН}^-]^3 = 4 \cdot 10^{-38}, \\ [\text{Mg}^{2+}][\text{ОН}^-]^2 = 1.8 \cdot 10^{-11}.$$

Видно, что Fe(OH)_3 будет осаждаться при более низкой концентрации ОН^- , поскольку ПР Fe(OH)_3 гораздо меньше ПР Mg(OH)_2 .

Можно ответить на поставленный вопрос, во-первых, рассчитав концентрацию ОН^- , необходимую для количественного осаждения Fe^{3+} из данного раствора, а во-вторых, определив концентрацию ОН^- , при которой начнет осаждаться Mg(OH)_2 . Если концентрация ОН^- в первом случае меньше, чем во втором, разделение возможно и интервал используемых концентраций ОН^- будет определяться величинами, полученными в первом и во втором случаях.

Чтобы определить первую величину, мы должны сначала установить критерий количественного выделения Fe^{3+} из раствора. Поскольку все ионы железа (III) ни при каких условиях осадить не удастся, хотя при взаимодействии с гидроксидом, например водным раствором NH_4OH , достигнуто почти количественное осаждение, мы должны установить некоторый предел, ниже которого наличием этого иона практически можно пренебречь. Если концентрацию его понизить до 10^{-6} моль/л , в растворе останется лишь $1/100000$ часть его исходного количества. В большинстве случаев такое осаждение можно считать количественным.

Концентрацию ионов ОН^- , находящихся в равновесии с $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л Fe}^{3+}$, легко рассчитать подстановкой непосредственно в произведение растворимости:

$$1.0 \cdot 10^{-6} [\text{ОН}^-]^3 = 4 \cdot 10^{-38}, \\ [\text{ОН}^-] = 3.4 \cdot 10^{-11}.$$

Таким образом, если поддерживать концентрацию гидроксид-ионов OH^- на уровне $3.4 \cdot 10^{-11}$ моль/л, концентрация Fe^{3+} понизится до $1.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Фактически гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ количественно осаждается в довольно кислом растворе.

Обратимся теперь ко второй величине, т.е. к максимальной концентрации OH^- , при которой $\text{Mg}(\text{OH})_2$ еще не образуется. Для того, чтобы началось осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$, произведение концентрации Mg^{2+} на квадрат концентрации $[\text{OH}^-]$ должно быть выше произведения растворимости $1.8 \cdot 10^{-11}$. Подставив в выражение для произведения растворимости 0.1 (молярная концентрация Mg^{2+} в растворе), можно рассчитать **максимальную допустимую концентрацию** OH^- , при которой $\text{Mg}(\text{OH})_2$ еще не образуется:

$$0.1 [\text{OH}^-]^2 = 1.8 \cdot 10^{-11},$$

$$[\text{OH}^-] = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Если концентрация OH^- выше этой величины, раствор становится пересыщенным относительно $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и может начаться выпадение осадка.

Проведенные расчеты показали, что количественное выделение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ произойдет при концентрации OH^- , большей $3.4 \cdot 10^{-11}$ моль/л, и что, пока концентрация OH^- не достигнет $1.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ осаждаться не будет. Следовательно, для того, чтобы разделить Fe^{3+} и Mg^{2+} , нужно поддерживать концентрацию OH^- в интервале между этими значениями, что вполне осуществимо и возможен анализ смеси ионов железа и магния с ошибками, не превышающими 5%.

VI.1.9. Влияние концентрации электролита на растворимость

Экспериментально найдено, что осадки обычно более растворимы в растворе электролита, чем в воде, при условии, что электролит не содержит одноименных с осадком ионов. Рис. 6.2 иллюстрирует влияние электролита на растворимость трех осадков. При увеличении концентрации нитрата калия в растворе от 0 до 0.02 М растворимость сульфата бария возрастает вдвое. Растворимость иодата бария при таком же изменении концентрации электролита увеличивается только в 1.25 раза и хлорида серебра в 1.20 раза.

Влияние электролита на растворимость объясняется электростатическим притяжением между ионами осадка и противоположно заряженными посторонними ионами, образуя в некоторых случаях более сложные, как здесь предполагается, агрегатированные системы. Такие взаимодействия вызывают сдвиг равновесия реакции растворения.

Важно понимать, что этот эффект наблюдается не только при равновесиях растворения-осаждения, но и при всех остальных видах равновесий.

Например, данные табл.6.3 указывают на то, что в присутствии хлорида натрия степень диссоциации уксусной кислоты значительно возрастает.

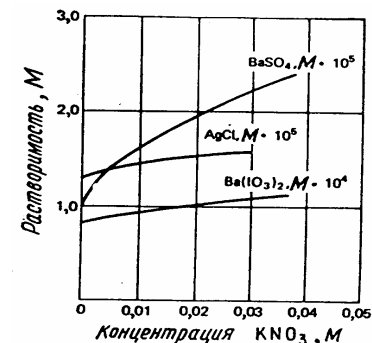


Рис.6.2. Влияние концентрации электролита на растворимость некоторых солей.

Таблица 6.3

Константы диссоциации уксусной кислоты в присутствии хлорида натрия при 25°C

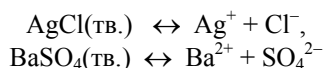
Концентрация NaCl, М	Кажущаяся K'_a
0.00	$1.75 \cdot 10^{-5}$
0.02	$2.29 \cdot 10^{-5}$
0.11	$2.85 \cdot 10^{-5}$
0.51	$3.31 \cdot 10^{-5}$
1.01	$3.16 \cdot 10^{-5}$

Приведенные в табл.6.3 кажущиеся константы диссоциации получены экспериментально измерением равновесных концентраций ионов водорода и ацетат-ионов в растворах, содержащих соль в указанной концентрации. В этом случае явное смещение равновесия также можно отнести за счет притяжения ионов электролита и заряженных ионов водорода и ацетат-ионов. Если не судить строго, то полученные кажущиеся константы диссоциации ненамного отличаются друг от друга, так как в некоторых опытах могут быть получены значения с большим разбросом вокруг среднего арифметического.

Тем не менее из этих данных можно сделать вывод: **закон равновесия в приведенной ранее формулировке имеет ограничения и применим только к очень разбавленным растворам, в которых концентрация электролита незначительна.**

Рассмотрим более строгую формулировку закона, приложимую к неидеальным растворам.

Изучение влияния концентрации электролита на химическое равновесие позволило получить ряд важных обобщений. Одно из них заключается в том, что этот эффект в большой степени зависит от заряда частиц, участвующих в равновесии. Если все частицы нейтральны, константа равновесия меняется мало, но чем больше заряды реагирующих веществ или продуктов реакции, тем этот эффект становится заметней. Например, при добавлении умеренных количеств нитрата калия из двух равновесий



второе смещается вправо сильнее, чем первое (см. рис. 6.2).

VI.1.10. Дополнительные факторы, влияющие на растворимость осадков

Отметим еще некоторые факторы, которые тем или иным образом влияют на состояние равновесия «растворение – кристаллизация».

Температура. Большинство твердых веществ растворяется с поглощением тепла. Поэтому при повышении температуры в связи с усилением в числе других причин броуновского движения и увеличения потенциальной энергии среды обычно увеличивается растворимость и соответственно произведение растворимости большинства малорастворимых соединений.

Состав растворителя. Растворимость большинства неорганических соединений в смесях воды с органическим растворителем, тем более в органическом растворителе, заметно меньше, чем в чистой воде. Данные о растворимости сульфата кальция, приведенные в табл. 6.4, типичны для этого явления.

Как видно, увеличение доли спирта на 50% приводит к уменьшению растворимости на 2-3 порядка. Этот феномен еще ожидает своего объяснения, господа студенты.

Скорость образования осадка. Важно подчеркнуть, что по величине константы равновесия нельзя судить о скорости реакции, необходим еще учет и термодинамических факторов. Многие реакции с

большой константой достигают состояния равновесия с незначительной скоростью.

Таблица 6.4

Растворимость сульфата кальция в водных растворах этилового спирта

Концентрация этанола (масс.%)	Растворимость, g CaSO ₄ /100g растворителя
0	0.208
6.2	0.100
13.6	0.044
23.8	0.014
33.0	0.0052
41.0	0.0029

Реакции осаждения зачастую протекают медленно - для достижения равновесия необходимо несколько минут или даже иногда и часов (вспомним осаждение ионов стронция насыщенным раствором сульфата аммония или осаждение ионов натрия антимономатом калия). Также можно отметить, что можно извлечь пользу и из медленных реакций осаждения, проведя разделение, которое было бы невозможно при быстром достижении равновесия. Например, кальций можно отделить от магния осаждением в виде оксалата, несмотря на то, что магний также образует оксалат с растворимостью, сопоставимой с таковой оксалата кальция.

Разделение возможно благодаря тому, что скорость установления равновесия образования оксалата магния гораздо меньше по сравнению со скоростью образования оксалата кальция. Если же оксалат кальция отфильтровать сразу после осаждения, осадок практически не будет загрязнен магнием, но если осадок оставить в растворе не отфильтрованным, то происходит его загрязнение, сводящее к нулю результаты всех предварительных операций. Безусловно, отмеченное может быть применено и к другим соосаждениям.

VI.1.11. Кривые титрования в методе осаждения

Реакции, сопровождающиеся образованием малорастворимых соединений, можно применять для осадительного титрования. В ходе такого титрования, так же как в случае ацидиметрии (кисотно-основного титрования), происходит резкое изменение величины рМ ($\text{pM} = -\lg C_{\text{M}^{+}}$), т.е. скачок титрования в окрестностях точки эквивалентности, для индикации которого применяют обычно электрометрические

или визуальные методы, либо в некоторых случаях адсорбционные индикаторы.

Симметричные кривые осадительного титрования. Чтобы проследить за изменением концентрации ионов в процессе осадительного титрования, нужно определить концентрацию ионов A^- при их взаимодействии с ионами K^+ , сопровождающемся образованием малорастворимого соединения KA .

В начальный момент образования осадка справедливы следующие соотношения:

Произведение растворимости

$$C_K^+ C_A^- = PR_{KA} \quad (6.44)$$

Закон сохранения массы

$$n_K = n_K^+ + n_{KA} \quad (6.45)$$

$$n_A = n_A^- + n_{KA} \quad (6.46)$$

где C_K^+ и C_A^- - равновесные концентрации ионов K^+ и A^- в насыщенном растворе; n_K и n_A - молярные доли K и A , находящихся в растворе; n_K^+ и n_A^- - то же для ионов K^+ и A^- ; n_{KA} - количество осадка в молях.

Вычитание уравнения (6.46) из уравнения (6.45) дает

$$n_K - n_A = n_K^+ - n_A^- \quad (6.47)$$

Если V_A - объем исходного раствора A^- и V_K - добавленный объем раствора K^+ , то из уравнения (6.47) следует

$$(n_K - n_A)/(V_K + V_A) = (n_K^+ - n_A^-)/(V_K + V_A) = C_K^+ - C_A^- \quad (6.48)$$

Обозначив концентрацию титруемого раствора

$C_0 = n_A/V_A$ и концентрацию титранта $C = n_K/V_K$ и предположив, что обе концентрации равны, т.е. $C_0 = C$, из уравнения (6.48) получим

$$C_K^+ - C_A^- = C_0(n_K - n_A)/(n_K + n_A) \quad (6.49)$$

При титровании большого объема исходного раствора A^- концентрированным раствором K^+ в расчетах кривой до точки эквивалентности можно пренебречь разбавлением раствора. Для этого случая $V_A \gg V_K$. Тогда

$$C_K^+ - C_A^- = (n_K - n_A)/V_A = C - C_0 \quad (6.50)$$

где C_0 - начальная концентрация A , которая остается постоянной при допущении, что разбавления раствора не происходит; C - количество добавляемого титранта, *моль/л*.

Практический интерес представляет определение не разности концентраций, а изменения концентрации титруемого или осаждаемого иона. Ее получают, вводя в уравнение (6.50) величину произведения растворимости:

$$C - C_0 = C_K^+ - PR_{KA}/C_K^+ \quad (6.51)$$

Решение уравнения относительно C_K^+ имеет вид

$$C_K^+ = (1/2) \{C - C_0 + [(C - C_0)^2 + PR_{KA}]^{1/2}\} \quad (6.52)$$

Если не учитывать разбавления, то степень оттитровывания можно выразить как $\tau = C/C_0$.

Перед началом титрования $\tau = 0$, т.е. ($C = 0$), а в точке эквивалентности $\tau = 1$ ($C = C_0$). Вводя τ в уравнения (6.51) и (6.52), получим

$$C_K^+/C_0 = (1/2) \{ \tau - 1 + [(1-\tau)^2 + 4PR_{KA}/C_0^2]^{1/2} \} \quad (6.53)$$

$$C_A^-/C_0 = (1/2) \{ 1 - \tau + [(1-\tau)^2 + 4PR_{KA}/C_0^2]^{1/2} \} \quad (6.54)$$

По аналогии со степенью диссоциации можно определить степень осаднения:

$$\alpha = (C_0 - C_A^-)/C_0 = 1 - C_A^-/C_0 \quad (6.55)$$

Перед началом титрования $C_A^- = C_0$ и $\alpha = 0$; в точке эквивалентности $C_A^- = 0$ (приближенно) и $\alpha = 1$. Точное значение α в точке эквивалентности получают, вводя величину произведения растворимости:

$$\alpha_3 = 1 - [(PR_{KA})^{1/2}/C_0] \quad (6.57)$$

На основании уравнения (6.57) можно сформулировать условия для получения высокой точности при осадительном титровании ($\alpha \rightarrow 1$): малое значение произведения растворимости осадка и высокая исходная концентрация раствора пробы.

Введение уравнения (6.56) в (6.55) приводит к следующему:

$$\alpha = (1/2) \{ 1 + \tau - [(1-\tau)^2 + 4PR_{KA}/C_0^2]^{1/2} \} \quad (6.58)$$

Если подставить в уравнение (6.58) значение $\tau = 1$, то получится уравнение (6.57).

На рис.6.3 графически изображены теоретические зависимости, описываемые уравнениями (6.54), (6.55) и (6.58). При этом нисходящие кривые отражают зависимость C_A^-/C_0 и α от τ [ур. (6.55) и (6.58)], восходящие кривые отражают зависимость C_K^+/C_0 [уравнение (6.54)] для трех значений отношения (PR_{KA}/C_0^2) : 0.1, 0.01 и 0.001. Восходящий линейный участок кривой 1 (низшая концентрация C_0) до точки изгиба P_1 соответствует началу выпадения осадка.

Координаты точки изгиба P_1 : $(C_K^+/C_0)_1$ и τ_1 можно рассчитать из PR_{KA} и ур.(6.54). Ордината $(C_K^+/C_0)_1$ отражает концентрацию ионов K^+ в момент начала осаждения. Из PR_{KA} и начальной концентрации C_0 ионов A^- находят $C_K^+ = PR_{KA}/C_0$ и отсюда

$$(C_K^+/C_0)_1 = PR_{KA}/C_0^2 \quad (6.59)$$

Абсциссу τ_1 можно вычислить при подстановке уравнения (6.59) в уравнение (6.54): $\tau_1 = PR_{KA}/C_0^2$

Для P_1 получают

$$(C_K^+/C_0)_1 = \tau_1 = PR_{KA}/C_0^2 = 0.1$$

Кривые, приведенные на рис.6.3, показывают, что осаждение тем полнее и степень осаждения тем ближе к единице, чем больше концентрация раствора.

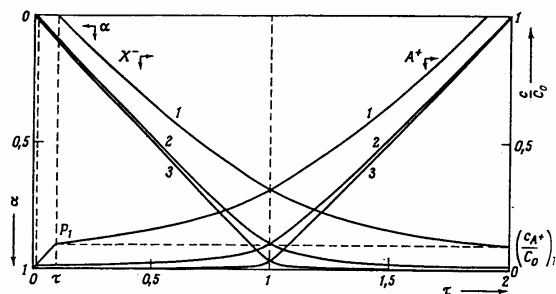


Рис.6.3. Зависимость степени осаждения α и отношения концентраций c/C_0 от степени оттитровывания τ при титровании X^- ионами A^+ с образованием осадка малорастворимого соединения AX .

$$1 - K_{AX}/C_0^2 = 0.1; \quad 2 - K_{AX}/C_0^2 = 0.01; \quad 3 - K_{AX}/C_0^2 = 0.001;$$

Вопросы для самоконтроля:

1. Почему метод осадительного титрования не относят к весовому анализу?
2. Каков принцип осадительного титрования?
3. Почему растворимость фторида кальция в кислой среде выше, чем в нейтральной? Как протекает конкурирующая реакция в данном случае?
4. Влияет ли pH раствора на растворимость осадка? Как?
5. Учитываются ли основные уравнения материального баланса и электронейтральности растворов при расчете растворимости и ПР трудно-растворимых осадков?
6. Зависит ли осаждение гидроксидов металлов от pH раствора? Прокомментируйте данные табл.6.1. Применением растворов какой природы можно регулировать и контролировать начало осаждения гидроксидов металлов?
7. Как влияет комплексообразование на растворимость осадка?
8. Влияет ли концентрация электролита на растворимость? Каким образом?
9. Каковы дополнительные факторы, влияющие на растворимость осадков?
10. как изменяется растворимость сульфата кальция в зависимости от концентрации этанола в водно-спиртовом растворе?

Изучив теоретическую часть главы VI, Вы должны знать:

1. Влияние различных факторов на растворимость трудно растворимого осадка.
2. Уравнения для расчета растворимости и ПР осадка.
3. Каким образом влияет одноименный ион на растворимость трудно растворимого осадка.
4. Условия осадительного титрования веществ разной природы.

Уметь:

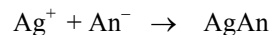
1. Прогнозировать возможность осадительного титрования веществ разной природы по величинам ПР слабого электролита (осадка), а также дифференцированного титрования смесей компонентов, образующих трудно растворимый осадок, по их ПР.
2. Оценивать влияние постороннего сильного электролита на растворимость осадка.
3. Представлять степень осаждения от степени оттитровывания при получении трудно растворимого соединения .

VI.2. ПРАКТИКА ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

VI.2.1. АРГЕНТОМЕТРИЯ

VI.2.1.1. Характеристика метода

Аргентометрический метод объемного анализа основан на применении в качестве осадителя стандартного раствора, содержащего ионы серебра:



Стандартные растворы. Для определения анионов применяют нитрат серебра, а для определения катионов серебра - хлорид натрия.

Аргентометрическим методом пользуются главным образом при количественном определении галогенид-ионов и ионов серебра.

Определение конечной точки титрования. В методе аргентометрии применяют как индикаторные, так и без-индикаторные способы определения точки эквивалентности.

Индикаторный способ. В качестве индикатора используется раствор хромата калия (*метод Мора*).

Применяемый в методе осаждения индикатор не должен изменять цвет до тех пор, пока определяемые ионы полностью не перейдут в осадок. Этому условию может удовлетворять такой индикатор, который образует с ионами титрованного раствора окрашенный осадок, отличающийся большей растворимостью, чем растворимость основного осаждаемого вещества. Индикатор должен быть достаточно чувствительным по отношению к ничтожно малому избытку нитрата серебра. Таким условиям более или менее удовлетворяют хроматы и арсенаты щелочных металлов.

Наиболее широко в аналитической практике применяют хромат калия с концентрацией примерно 0.02M. В действительности, для того чтобы заметить окраску хромата серебра, необходим некоторый избыток индикатора.

Метод Мора имеет ряд существенных недостатков:

1. Этот метод применим только для определения хлоридов и бромидов и неприменим для определения иодидов и роданидов, титрование которых сопровождается образованием коллоидных систем и адсорбцией, затрудняющих установление конечной точки титрования.

2. Метод нельзя применять в кислых и сильнощелочных средах. В кислых средах хромат переходит в дихромат, который образует с Ag^+

красный осадок, растворимый в кислоте. В сильнощелочной же среде образуется оксид и гидроксид серебра. **Поэтому значения pH раствора должны быть в интервале от 6.5 до 10.** В присутствии солей аммония величина pH раствора должна быть в пределах 6.5... 7.2.

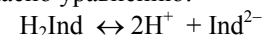
3. Ионы, образующие с ионами индикатора осадки хроматов (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} и др.), мешают титрованию по **методу Мора**. Это можно заключить из сравнения растворимости соответствующих хроматов $P(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $P(\text{BaCrO}_4) = 1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $P(\text{PbCrO}_4) = 1.3 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

4. По методу Мора нельзя титровать окрашенные растворы, маскирующие окраску хромата серебра в точке эквивалентности.

5. Титрованию по этому методу мешают также многие анионы (S^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.), образующие с ионами серебра малорастворимые соединения.

VI.2.1.2. Адсорбционные индикаторы

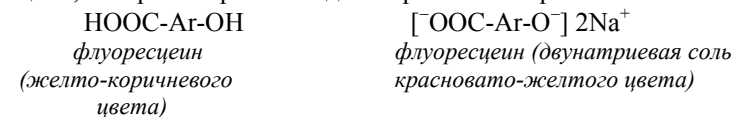
Образование коллоидов и сопутствующие этому процессу явления используют в количественном анализе. На использовании коллоидных свойств галогенидов серебра основано применение так называемых **адсорбционных индикаторов**. Адсорбционные индикаторы представляют собой органические соединения, являющиеся слабыми кислотами, диссоциирующими согласно уравнению:



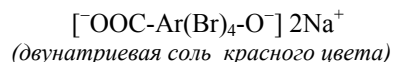
Анионы этих индикаторов, адсорбируясь на поверхности положительно заряженных коллоидных частиц, выпадающих в процессе титрования осадков, вызывают изменение цвета поверхности этих осадков. Если изменение цвета происходит вблизи точки эквивалентности, то можно использовать такие адсорбционные индикаторы для установления конца титрования.

Наиболее известными представителями этого класса органических соединений являются **эозин и флуоресцеин**.

Водно-щелочные растворы двуназатриевой соли флуоресцеина окрашены в красновато-желтый цвет, отличающийся интенсивной флуоресценцией, которая сохраняется даже при сильном разбавлении:

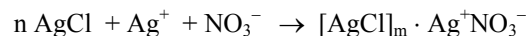


Эозин представляет собой тетрабромфлуоресцеин:



При титровании, например, ионов хлора, стандартным раствором нитрата серебра образуется осадок AgCl . Частицы осадка хлорида серебра адсорбируют на своей поверхности ионы хлора с образованием $[\text{AgCl}]_m \cdot n\text{Cl}^-$. Адсорбция ионов хлора наблюдается до тех пор, пока в титруемом растворе находятся свободные ионы Cl^- . Поэтому, если в титруемый раствор добавить флуоресцеин, индикатор не будет изменять окраски, пока в растворе имеется избыток ионов Cl^- . Это можно объяснить тем, что окрашенные анионы индикатора, несущие отрицательные заряды, не адсорбируются отрицательно заряженными коллоидными частицами осадка.

При осаждении галогенидов серебра в момент достижения точки эквивалентности при самом незначительном избытке нитрата серебра осадок AgI адсорбирует избыток Ag^+ - ионов и вместе с ними NO_3^- - ионы:



Так как NO_3^- - ионы не образуют ни с одним из ионов, входящих в состав осадка, малорастворимое соединение, то они не очень прочно удерживаются частицами $[\text{AgCl}]_m \cdot n\text{Ag}^+$ и склонны замещаться другими анионами, способными сильнее адсорбироваться осадком. Поэтому коллоидные частицы, теперь уже несущие положительные заряды, адсорбируют интенсивно окрашенные анионы индикатора. При этом осадок окрашивается в розово-красный цвет, что служит сигналом для прекращения дальнейшего титрования раствора хлорида.

В случае прибавления избытка Cl^- - ионов к раствору, в котором взмучен розово-красный осадок, образуемый флуоресцеином $[\text{AgCl}]_m \cdot n\text{Ag}^+$, ионы серебра, адсорбированные на поверхности осадка AgCl , образуют дополнительное количество AgCl . Избыток Cl^- - ионов адсорбируется AgCl с образованием $[\text{AgCl}]_m \cdot n\text{Cl}^-$. При этом розово-красная окраска осадка исчезает. Бромиды и иодиды титруют в присутствии эозина, который нельзя применять в качестве адсорбционного индикатора при титровании хлоридов, так как при титровании хлоридов нитратом серебра осадок краснеет до достижения конечной точки титрования.

Таким образом, *адсорбционные индикаторы вызывают изменение окраски не в растворе, а на поверхности коллоидного осадка, несущего положительный заряд.*

VI.2.1.3. Приготовление стандартного раствора хлорида натрия

Стандартный раствор хлорида натрия получают растворением точно известного количества химически чистого хлорида натрия в определенном объеме воды.

Установка титра ~0.1 н. раствора нитрата серебра по точной навеске хлорида натрия

Метод отдельных навесок. Для того, чтобы на титрование пошло не более 25 мл раствора, необходимо взять навеску:

$$a_{\text{NaCl}} = 58.443 \cdot 0.1 \cdot V / 1000 \text{ (г)}$$

где V - объем титранта, мл; $\text{Э}_{\text{NaCl}} = 1/1$ $M_{\text{NaCl}} = 58.443$ - молярная масса эквивалента NaCl.

Высушенный хлорид натрия помещают во взвешенный бюкс, отвешивают на технических весах рассчитанную навеску этой соли, затем эту же навеску точно взвешивают на аналитических весах. Взятую навеску хлорида натрия осторожно высыпают в коническую колбу для титрования и обмывают бюкс 20-25 мл дистиллированной воды. Для параллельного титрования берут 3-4 отдельных навески.

Титр раствора нитрата серебра по хлориду натрия устанавливают методом прямого титрования в присутствии индикатора - хромата калия.

Для этого приготовленный раствор AgNO_3 наливают в бюретку, предварительно промытую дистиллированной водой и небольшим объемом раствора AgNO_3 . К навеске хлорида натрия в конической колбе, растворенной в 25 мл воды, прибавляют 1-2 мл 0,02 М раствора хромата калия и при энергичном перемешивании титруют раствором нитрата серебра, пока не появится не исчезающее красное окрашивание, сходное с окраской "свидетеля".

Метод пипетирования. Для приготовления 0,5 л 0,1 н. раствора NaCl берут

$$a = 58.443 \cdot 0.1 / 2 = 2.922 \text{ г NaCl}$$

Во взвешенном бюксе предварительно отвешивают на технических весах рассчитанное количество хлорида натрия, затем точно взвешивают на аналитических весах. Навеску осторожно через воронку переносят в мерную колбу, смывают NaCl с воронки и бюкса дистиллированной водой и растворяют в малом количестве воды. После растворения навески раствор доливают водой до метки, закрывают мерную колбу пробкой и содержимое ее тщательно перемешивают.

Для титрования отбирают из мерной колбы 25 мл раствора NaCl, переносят в коническую титровальную колбу, добавляют 1-2 мл раствора индикатора K_2CrO_4 и медленно при непрерывном перемешивании титруют приблизительно 0.1 н. раствором $AgNO_3$. Титрование продолжают до тех пор, пока не появится не исчезающее красное окрашивание, сходное с окраской “свидетеля”.

Определение повторяют три-четыре раза, причем результаты по крайней мере трех титрований не будут расходиться больше чем на 0.05 мл.

Расчет результатов титрования.

Титр раствора нитрата серебра $T(AgNO_3)$:

а) по навеске NaCl

$$T(AgNO_3) = \frac{\varepsilon(AgNO_3) \cdot a_{NaCl}}{\varepsilon_{NaCl}} \cdot V(AgNO_3)$$

б) методом пипетирования

$$T(AgNO_3) = \frac{\varepsilon(AgNO_3) \cdot T_{NaCl} \cdot V_{NaCl}}{\varepsilon_{NaCl}} \cdot V(AgNO_3)$$

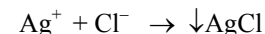
где $\varepsilon(AgNO_3)$ и ε_{NaCl} - молярные массы эквивалентов нитрата серебра [$1/1 M(AgNO_3) = 169.9 \text{ г/моль}$] и хлорида натрия (58.44 г/моль); a_{NaCl} - навеска хлорида натрия, г (метод навесок); $V(AgNO_3)$ - объем титранта в точке эквивалентности, мл; T_{NaCl} - титр приготовленного раствора хлорида натрия (г/мл); V_{NaCl} - аликвотный объем раствора хлорида натрия, мл.

Поправка на индикатор. На практике на титрование расходуют некоторый избыток $AgNO_3$ для того, чтобы стал заметен красный осадок хромата серебра. При титровании сильно разбавленных растворов ошибка, вызываемая перетитрованием, возрастает и достигает недопустимых пределов. Поэтому при титровании сильно разбавленных растворов проводят “холостой” опыт и находят поправку на индикатор. Для этого берут такое же количество раствора индикатора, которое используется при установке титра $AgNO_3$, разбавляют его 50 мл воды и титруют раствором $AgNO_3$ до тех пор, пока не появится не исчезающее красное окрашивание, сходное с окраской, которую принял титруемый раствор определяемого вещества в конце титрования.

Количество стандартного раствора, расходуемое на титрование индикатора в “холостом” опыте, не должно превышать 0.03 мл. Найденную поправку на индикатор вычитают из объема стандартного раствора (титранта) $AgNO_3$, пошедшего на титрование галогенида.

VI.2.1.4. Определение ионов хлора в техническом хлориде натрия по методу Мора

Определение ионов хлора в растворимых хлоридах основано на прямом титровании навески анализируемого вещества или его раствора стандартным (титрованным) раствором $AgNO_3$ в присутствии индикатора - хромата калия:



Рассчитанную навеску технического хлорида натрия или его раствор переносят в мерную колбу, доводят объем водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 25 мл полученного раствора и титруют в присутствии K_2CrO_4 точно так же, как описано при установке титра раствора $AgNO_3$.

Если исходят из кристаллического продукта, то вычисляют процентное содержание (массовую долю) NaCl или Cl^- -ионов в пробе. Если для анализа дан раствор хлорида натрия, то рассчитывают содержание в нем Cl^- -ионов или NaCl в граммах.

Расчеты

1. а) по титру титранта (метод пипетирования)

$$g_{NaCl} = [\varepsilon_{NaCl} T(AgNO_3) V(AgNO_3) / \varepsilon(AgNO_3)] (V_k / V_{ппп}), \text{ г}$$

б) по нормальности $AgNO_3$ (метод пипетирования)

$$g_{NaCl} = [\varepsilon_{NaCl} N(AgNO_3) V(AgNO_3) / 1000] (V_k / V_{ппп}), \text{ г}$$

2. а) по титру титранта (определение NaCl методом отдельных навесок)

$$g_{NaCl} = [\varepsilon_{NaCl} T(AgNO_3) V(AgNO_3) / \varepsilon(AgNO_3)] (100 / a_{NaCl}), \%$$

б) по нормальности титранта (метод отдельных навесок NaCl)

$$g_{NaCl} = [\varepsilon_{NaCl} N(AgNO_3) V(AgNO_3) / 1000] (100 / a_{NaCl}), \%$$

Здесь: ε_{NaCl} и $\varepsilon(AgNO_3)$ - молярные массы эквивалентов хлорида натрия (58.44 г/моль) и нитрата серебра (169.9 г/моль); $N(AgNO_3)$ и $T(AgNO_3)$ - молярная концентрация эквивалента хлорида серебра и титр (моль/л и г/мл); $V(AgNO_3)$ - объем титранта в точке эквивалентности (конечной точке титрования), мл; V_k и $V_{ппп}$ - объемы колбы и пипетки (в методе пипетирования), мл; a_{NaCl} - навеска технического хлорида натрия (в методе отдельных навесок), г.

VI.2.1.4.1. Определение хлоридов в природных водах методом Мора

Хлориды в природных и сточных водах могут быть определены в нейтральной среде титрованием раствором нитрата серебра в присутст-

вии хромата калия. В момент эквивалентности раствор принимает красную окраску, характерную для хромата серебра.

Выполнение работы. В колбу вместимостью 250 мл наливают 100 мл предварительно отфильтрованной анализируемой природной или сточной воды, приливают 3 капли концентрированной азотной кислоты и немного кристаллического карбоната кальция, 3 капли 10%-ного раствора хромата калия. Затем приступают к титрованию 0.1н. раствором нитрата серебра до появления красноватой окраски, не исчезающей в течение 2-3 мин. Пусть V (мл) - объем титранта AgNO_3 в точке эквивалентности.

Расчет содержания хлорид-ионов

$$g(\text{Cl}^-) = 35.5 \cdot N(\text{AgNO}_3) \cdot V \cdot 1000/V_1, \text{ мг/л}$$

где 35.5 - молярная масса эквивалента Cl^- ; $N(\text{AgNO}_3)$ - нормальность титранта, моль/л; V - объем титранта в точке эквивалентности, мл; V_1 - объем анализируемой воды, мл.

VI.2.1.4.2. Определение хлоридов в природных водах методом Карпентера-Фольгарда

Принцип метода. Хлориды, содержащиеся в известном объеме анализируемой воды, осаждаются в азотнокислой среде избытком титрованного раствора азотнокислого серебра.

Выполнение работы. В колбу вместимостью 250 мл приливают 100 мл анализируемой воды, затем избыток титрованного раствора 0.1н. раствора нитрата серебра. Пусть V (мл) - объем избытка раствора азотнокислого серебра.

К полученной смеси добавляют 5 мл концентрированной азотной кислоты и 2 мл квасцов (насыщенный раствор железо-аммониевых квасцов, обесцвеченных несколькими каплями концентрированной азотной кислоты). Приступают к титрованию этой смеси, содержащей избыток нитрата серебра, 0.1н. раствором тиоцианата калия (или аммония), тщательно перемешивая раствор в титровальной колбе, до появления устойчивой красной окраски. При этом V_1 (мл) - объем 0.1н. раствора титранта KSCN в точке эквивалентности.

Расчет количества хлорида

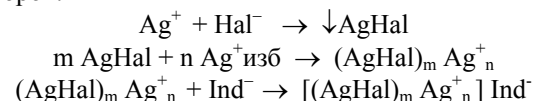
$$g(\text{Cl}^-) = 35.5 \cdot (V - V_1) \cdot N_{\text{KSCN}} \cdot 1000/V_2$$

где 35.5 - молярная масса эквивалента хлорида; V - объем избытка нитрата серебра, мл; V_1 - объем титранта KSCN в точке эквивалентности,

мл; N_{KSCN} - молярная концентрация эквивалента титранта, моль/л; V_2 - объем анализируемой воды, мл (в данном случае 100 мл).

VI.2.1.5. Определение хлоридов по методу Фаянса

Метод Фаянса основан на прямом титровании галогенидов стандартным оттитрованным раствором AgNO_3 в присутствии адсорбционных индикаторов:



Титрование хлоридов в присутствии флуоресцеина проводят в нейтральной среде. При повышенной концентрации ионов водорода флуоресцеин, являющийся кислотой (HInd), слабо диссоциирует вследствие подавления его диссоциации кислотой. Поэтому концентрация Ind^- - ионов становится очень малой. В щелочном растворе осаждается Ag_2O . В умеренно кислой среде обычно титруют в присутствии других индикаторов: дихлорфлуоресцеина и эозина. Титрование в кислых средах выгодно отличается от титрования в нейтральных растворах, так как дает возможность вести определение в присутствии гидролизующихся солей, разлагающихся водой с образованием осадков гидроксидов и оксихлоридов (Al^{3+} , Fe^{3+} и др.).

Расчитанную навеску хлорида натрия количественно переносят в мерную колбу и растворяют в небольшом объеме воды. После полного растворения навески доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают. Если анализируют **готовый раствор**, то операции расчета и растворения навески не проводят.

В этом случае пробу анализируемого раствора просто разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до метки и перемешивают. Для определения хлорида отбирают аликвотные части исследуемого раствора (обычно по 25 мл), переносят их в конические титровальные колбы, прибавляют по 5 капель раствора флуоресцеина и титруют стандартным (оттитрованным) раствором нитрата серебра при непрерывном перемешивании.

По мере прибавления по каплям раствора AgNO_3 титруемая смесь мутнеет. Вблизи точки эквивалентности наблюдается частичная коагуляция коллоидного осадка AgCl . В этот момент титрование проводят более внимательно и осторожно, тщательно перемешивая содержимое колбы. Титрование заканчивают, когда белый осадок AgCl окрашивается в красный цвет. Титрование проводят 3-4 раза и, получив три сходящихся результата, вычисляют результаты анализа.

Расчеты

1. Если взята навеска хлорида натрия a_{NaCl} (г):

$$g_{\text{NaCl}} = [\text{Э}_{\text{NaCl}} N(\text{AgNO}_3) V(\text{AgNO}_3) / 1000] \cdot (V_k / V_{\text{ппп}}) (100 / a_{\text{NaCl}}), \%$$

2. Если дан готовый раствор:

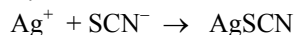
$$g_{\text{NaCl}} = [\text{Э}_{\text{NaCl}} N(\text{AgNO}_3) V(\text{AgNO}_3) / 1000] \cdot (V_k / V_{\text{ппп}}), \%$$

Здесь: Э_{NaCl} и $\text{Э}(\text{AgNO}_3)$ - молярная масса эквивалентов хлорида натрия (58.44 г/моль) и нитрата серебра (169.9 г/моль); $N(\text{AgNO}_3)$ и $T(\text{AgNO}_3)$ - нормальность и титр раствора хлорида серебра (моль/л и г/мл); $V(\text{AgNO}_3)$ - объем титранта в точке эквивалентности, мл; V_k и $V_{\text{ппп}}$ - объемы колбы и пипетки (в методе пипетирования), мл;

VI.3. РОДАНОМЕТРИЯ

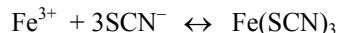
VI.3.1. Характеристика метода

Роданометрический метод (*метод Фольгарда*) объемного анализа основан на применении в качестве осадителя титрованного раствора, содержащего SCN^- -ионы:



Титрование проводят в присутствии индикатора - ионов железа (III). Определение ведется следующим образом. К анализируемому раствору, содержащему, например Ag^+ , приливают по каплям из бюретки стандартный раствор NH_4SCN . При этом образуется осадок AgSCN .

Образование осадка продолжается до тех пор, пока к исследуемому раствору не будет прибавлено достаточное количество титранта, эквивалентное содержанию Ag^+ в анализируемом растворе. Лишняя капля раствора титранта NH_4SCN , прибавленная после достижения конечной точки (точки эквивалентности), вызывает появление кроваво-красного окрашивания вследствие взаимодействия ионов титранта с ионами индикатора:



Для определения галогенидов и других анионов в качестве стандартных (титрованных) растворов применяют нитрат серебра и роданид аммония.

В отличие от метода Мора, метод Фольгарда обладает рядом преимуществ:

1. Роданометрический метод применим для определения хлоридов, бромидов, иодидов, роданидов и ионов серебра;

2. Метод применим для титрования кислых растворов, так как осадок AgSCN нерастворим в кислотах. Это преимущество существенно

при анализе серебряных сплавов, которые растворяют в кислотах, а также при количественном определении галогенидов в сильноокислых средах, так как галогениды в указанных растворах нельзя титровать по методу Мора или в присутствии адсорбционных индикаторов;

3. Другие ионы (Ba^{2+} , Pb^{2+} и др.), мешающие определению по методу Мора, в большинстве случаев не мешают определению по методу Фольгарда.

VI.3.2. Приготовление 0.1н. раствора роданида аммония

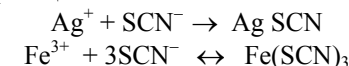
Раствор NH_4CNS точной концентрации по навеске вещества приготовить нельзя, так как NH_4CNS гигроскопичен. Поэтому сначала готовят приблизительно 0.1н. раствор, а затем уже устанавливают титр этого раствора NH_4CNS по стандартному раствору AgNO_3 .

Для приготовления 1 л 0.1 н. раствора роданида аммония необходима $[\text{Э}(\text{NH}_4\text{CNS}) = 1/1 \text{ M}(\text{NH}_4\text{CNS}) = 76.120]$ следующая навеска реактива:

$$a(\text{NH}_4\text{CNS}) = 76.120 \cdot 0.1 = 7.612 \text{ г}$$

Отвешивают на технических весах во взвешенном бюксе рассчитанное количество роданида аммония. Затем осторожно переносят навеску через воронку в склянку емкостью 1 л, туда же наливают отмеренное мерным цилиндром необходимое количество дистиллированной воды. Содержимое склянки тщательно перемешивают и затем приступают к установке титра полученного раствора по стандартному раствору AgNO_3 .

Установку титра раствора роданида аммония по нитрату серебра проводят в присутствии индикатора - железо-аммонийных квасцов следующей формулы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, отличающихся от других солей железа (III) наименьшей склонностью к гидролизу. При этом протекают следующие реакции:



Бюретку заполняют раствором роданида аммония. В коническую колбу помещают 25 мл ранее приготовленного титрованного раствора нитрата серебра известной концентрации, к которому прибавляют две капли концентрированной азотной кислоты и 1 мл насыщенного раствора индикатора. Титрование ведут при энергичном перемешивании. По мере приливания к титруемому раствору AgNO_3 стандартного раствора NH_4SCN появляется красное окрашивание, исчезающее при помешивании содержимого титровальной колбы. Незадолго до достижения точки эквивалентности цвет раствора переходит в оранжево-красный. В точке

эквивалентности раствор приобретает коричнево-красный оттенок. На этом титрование заканчивают и приступают к расчету результатов анализа.

Поправку на индикатор определяют “холостым” опытом (как было показано в работе “Установка титра 0.1 н. раствора нитрата серебра по точной навеске хлорида натрия” в разделе “Поправка на индикатор”).

Расчет титра и нормальности раствора NH_4SCN

1. По титру раствора AgNO_3

$$T(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{\text{Э}(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot T(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{\text{Э}(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}$$

$$N(\text{NH}_4\text{SCN}) = 1000 \cdot T(\text{NH}_4\text{SCN}) / \text{Э}(\text{NH}_4\text{SCN})$$

2. По нормальности раствора AgNO_3

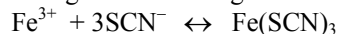
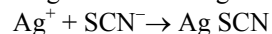
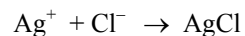
$$N(\text{NH}_4\text{SCN}) = N(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) / V(\text{NH}_4\text{SCN})$$

$$T(\text{NH}_4\text{SCN}) = N(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot \text{Э}(\text{NH}_4\text{SCN}) / 1000$$

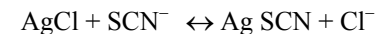
где $T(\text{NH}_4\text{SCN})$ и $T(\text{AgNO}_3)$ - титры растворов роданида аммония и нитрата серебра (г/мл); $\text{Э}(\text{AgNO}_3)$ и $\text{Э}(\text{NH}_4\text{SCN})$ - молярные массы эквивалентов нитрата серебра (169.9 г/моль) и роданида аммония (76.120 г/моль); $V(\text{AgNO}_3)$ - объем титруемого вещества (аликвотный объем титруемого раствора $V_{\text{нал}}$), мл; $V(\text{NH}_4\text{SCN})$ - объем титранта в точке эквивалентности, мл.

VI.3.3. Определение ионов хлора в растворимых хлоридах по методу Фольгарда

Определение Cl^- - ионов по методу Фольгарда основано на применении метода обратного титрования. Хлорид-ионы сначала осаждают определенным объемом стандартного раствора AgNO_3 , взятого с избытком. Затем оттитровывают не вступивший в реакцию с хлоридом избыток AgNO_3 стандартным раствором NH_4SCN в присутствии железо-аммонийных квасцов в качестве индикатора. По разности результатов двух титрований определяют объем раствора AgNO_3 , израсходованного на осаждение Cl^- - ионов. Таким образом, последовательно протекают три реакции:



Однако в тот момент, когда избыток Ag^+ будет оттитрован роданидом, избыток SCN^- вступает, кроме того, в реакцию с AgCl :



Так как роданид серебра ($\text{PP}_{\text{AgSCN}} = 10^{-12}$) менее растворим, чем хлорид серебра ($\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1.7 \cdot 10^{-10}$), то указанное равновесие сдвигается слева направо.

В момент равновесия отношение $[\text{Cl}^-]/[\text{SCN}^-]$ равно отношению $\text{PP}_{\text{AgCl}} / \text{PP}_{\text{AgSCN}}$:

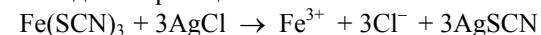
$$[\text{Cl}^-]/[\text{SCN}^-] = \text{PP}_{\text{AgCl}} / \text{PP}_{\text{AgSCN}} = 1.7 \cdot 10^{-10} / 10^{-12} = 170$$

т.е. равновесие устанавливается тогда, когда величина $[\text{SCN}^-]$ станет в 170 раз меньше величины $[\text{Cl}^-]$. В момент равновесия

$$[\text{Cl}^-] = (\text{PP}_{\text{AgCl}})^{1/2} = (1.7 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Следовательно, в точке эквивалентности при избытке SCN^- и установившемся равновесии $[\text{SCN}^-] = 1.3 \cdot 10^{-5} / 170 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$.

Таким образом, равновесие установится тогда, когда практически весь избыток SCN^- вступит в реакцию двойного обмена с AgCl . Поэтому конечную точку титрования трудно заметить, так как появившееся розово-красное окрашивание, вызываемое образованием $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, быстро исчезает вследствие реакции:



Для предупреждения этой реакции применяют различные способы. Наиболее эффективно отделение осадка AgCl фильтрованием. При этом Cl^- - ионы осаждают избытком раствора AgNO_3 в мерной колбе, доводят объем раствора до метки, смесь взбалтывают 5-10 мин и отфильтровывают по частям через сухой фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают. Аликвотные части фильтрата (25 мл из 250 мл) титруют роданидом аммония.

Для проведения анализа по методу Фольгарда готовят 250 мл ~0.1 н. раствора NaCl , навеску вычисляют по формуле:

$$a = 58.443 \cdot 0.1 \cdot 250 / 1000 = 1.4612 \text{ г NaCl}$$

Рассчитанную навеску хлорида натрия осторожно переносят в мерную колбу и тщательно смывают остатки NaCl с бюкса и воронки дистиллированной водой. Сначала навеску растворяют в небольшом количестве воды, а затем наполняют мерную колбу до метки, закрывают пробкой и содержимое колбы тщательно перемешивают. Титрованные растворы нитрата серебра и роданида аммония помещают в две различные бюретки. Отбирают из мерной колбы в коническую титровальную колбу аликвотный объем раствора хлорида натрия, добавляют 2 капли азотной кислоты, 1 мл раствора индикатора и прибавляют отмеренный избыток раствора нитрата серебра (50 мл). Затем приступают к титрованию полученной смеси титрованным раствором роданида аммония до

появления красного окрашивания раствора. Определение повторяют еще 2-3 раза.

В случае необходимости выпавший осадок отфильтровывают и ведут определение, как описано выше.

Расчеты

1. Количество NaCl во взятой навеске по нормальности нитрата серебра и роданида аммония:

$$g_{\text{NaCl}} = \mathcal{E}_{\text{NaCl}} [N(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3) - (\text{NH}_4\text{SCN})V(\text{NH}_4\text{SCN})] / (V_k/V_{\text{NaCl}}), \text{ г}$$

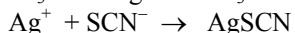
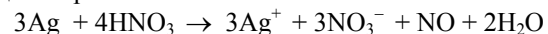
2. Количество хлорида натрия в пробе в %%:

$$g_{\text{NaCl}} (\%) = g_{\text{NaCl}} \cdot 100 / a_{\text{NaCl}}$$

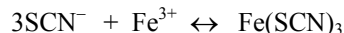
где $\mathcal{E}_{\text{NaCl}}$ - молярная масса эквивалента хлорида натрия (моль/л); $N(\text{AgNO}_3)$ и $N(\text{NH}_4\text{SCN})$ - нормальности растворов (молярные концентрации эквивалентов) нитрата серебра и роданида аммония (моль/л); $V(\text{AgNO}_3)$ - объем раствора нитрата серебра, добавленного в избытке для обработки хлорида натрия, мл; $V(\text{NH}_4\text{SCN})$ - объем титранта в точке эквивалентности при обратном титровании избытка хлорида серебра, мл; V_k - объем колбы с растворенной пробой хлорида натрия, мл; V_{NaCl} - аликвотный объем раствора хлорида натрия, мл; a_{NaCl} - навеска хлорида натрия, г.

VI.3.4. Определение серебра в сплавах

Метод основан на растворении навески сплава серебра в азотной кислоте и последующем титровании азотнокислого раствора 0.1н. раствором роданида аммония в присутствии железо-аммонийных квасцов в качестве индикатора:



При избытке SCN^- - ионов:



Рассчитанную навеску сплава (примерно 1-2 г) отвешивают на часовом стекле сначала на технических, а затем на аналитических весах, помещают ее в фарфоровую чашку и растворяют в 5 мл умеренно разбавленной азотной кислоты. Во время растворения чашку накрывают часовым стеклом, помещенным на стеклянный треугольник. Растворение ведут при нагревании на водяной бане в вытяжном шкафу. После растворения сплава содержимое чашки выпаривают до полного удаления окислов азота, затем разбавляют 20 мл дистиллированной воды и фильтруют в мерную колбу емкостью 250 мл. Фильтр тщательно про-

мывают водой. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и содержимое колбы перемешивают.

Следует иметь в виду, что в присутствии продуктов восстановления азотной кислоты (оксидов азота и азотистой кислоты) титрование приводит к искаженным результатам вследствие окисления SCN^- и образования окрашенного в красный цвет продукта взаимодействия HNO_2 с NH_4SCN . Поэтому удаление оксидов азота необходимо проводить очень тщательно.

Для титрования отбирают пипеткой из мерной колбы аликвотное количество полученного раствора, помещают в коническую колбу, добавляют 1 мл индикатора и титруют роданидом аммония до появления не исчезающего красного окрашивания. Определение заканчивают при получении трех сходящихся результатов.

В присутствии в анализируемом сплаве меди титруемый раствор окрашивается в синий цвет. Поэтому для более точного определения серебра применяют "свидетель".

Расчеты

1. Количество серебра во взятой навеске по нормальности роданида аммония:

$$g_{\text{Ag}} = [\mathcal{E}_{\text{Ag}} N(\text{NH}_4\text{SCN})V(\text{NH}_4\text{SCN})/1000](V_k/V(\text{AgNO}_3)), \text{ г}$$

2. Количество серебра в пробе в %%:

$$g_{\text{Ag}} (\%) = g_{\text{Ag}} \cdot 100 / a_{\text{сплав}}$$

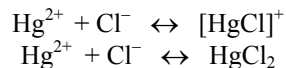
где $\mathcal{E}_{\text{Ag}} = 1/1 M_{\text{Ag}}$ - молярная масса эквивалента серебра (107.87 г/моль); $N(\text{NH}_4\text{SCN})$ - нормальность раствора (молярная концентрация эквивалента) роданида аммония (моль/л); $V(\text{NH}_4\text{SCN})$ - объем титранта роданида аммония в точке эквивалентности, мл; V_k - объем колбы с растворенным сплавом серебра, мл; $V(\text{AgNO}_3)$ - аликвотный объем раствора, содержащего серебро, мл; $a_{\text{сплав}}$ - навеска сплава, содержащего серебро, г.

VI.4. МЕРКУРИМЕТРИЯ

VI.4.1. Характеристика метода

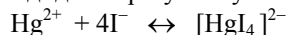
Меркуриметрический метод объемного анализа основан на применении в качестве титрованного раствора солей окисной ртути (меркури-ионов).

При взаимодействии Hg^{2+} с хлоридами, бромидами, цианидами, роданидами образуются слабодиссоциированные соединения, например:

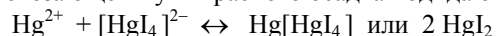


После достижения точки эквивалентности, когда титруемые ионы галогенов полностью прореагируют с ионами ртути (II), в титруемом растворе появляются избыточные Hg^{2+} - ионы, которые обнаруживают при помощи соответствующего индикатора, образующего с Hg^{2+} - ионами характерные соединения.

При титровании иодидов образуется устойчивый комплекс:



В этом случае конечную точку титрования устанавливают по образованию не исчезающей муты красного осадка иодида оксидной ртути:



появляющейся вблизи точки эквивалентности.

В качестве стандартных растворов для определения галогенидов, цианидов и роданидов применяют нитрат или перхлорат оксидной ртути, а для определения ионов хорошо диссоциирующих солей ртути - роданид аммония.

В качестве индикаторов применяют нитропруссид натрия, дающий бесцветный осадок с Hg^{2+} ; дифенилкарбазон, образующий синий осадок; β -нитрозо- α -нафтол, внутрикомплексное соединение которого с Hg^{2+} красного цвета. Также было предложено применять нитрозооксид в смеси с красителем кислотным синим антрахиноновым. Такой индикатор, который называется *гидрон III*, при избытке галогенидов окрашен в зеленый цвет, переходящий в красный при избытке Hg^{2+} . Индикатор позволяет работать с растворами до 0.0025 н. Hg^{2+} и определять, например, 0.03 мг хлоридов в 10 мл титруемого раствора.

Меркуриметрический метод широко применяется благодаря некоторым преимуществам по сравнению с аргентометрическими методами.

1. Меркуриметрический метод позволяет вести прямое определение анионов в кислой среде.

2. Этот метод применяется не только для определения галогенидов, цианидов и роданидов, но и для определения ионов окисной ртути.

3. Многие ионы, мешающие определению по методу Мора и Фольгарда, не оказывают влияния на точность определений с помощью нитрата или перхлората оксидной ртути.

4. Соединения ртути являются **менее дефицитными, чем соли серебра**, и легко регенерируются.

Однако меркуриметрический метод, так же как и некоторые другие методы, основанные на применении солей ртути, имеет весьма существенный недостаток: **соли ртути ядовиты, работа с ними требует большой аккуратности и применения необходимых мер предосторожности.**

VI.4.2. Приготовление 0.1н. раствора нитрата ртути (II)

Нитрат окисной ртути гигроскопичен, поэтому нельзя приготовить стандартный раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ растворением точной навески нитрата ртути (II). Обычно готовят сначала раствор нитрата ртути приблизительно требуемой концентрации, а затем устанавливают его титр по 0.1н. раствору NaCl .

В предварительно взвешенном бюксе отвешивают на технических весах около 17 г $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ для приготовления 1 л 0.1н. раствора. Навеску переносят через воронку в склянку или большую мерную колбу. Соль окисной ртути плохо растворима в воде, поэтому в склянку прибавляют 20 мл бн. азотной кислоты. Когда навеска растворится, то раствор доводят до требуемого объема дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Затем устанавливают титр раствора по установочному веществу.

VI.4.3. Стандартизация раствора нитрата ртути (II)

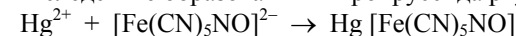
Установочными веществами для раствора нитрата окисной ртути могут быть хлориды, роданиды и т.п. вещества, образующие с Hg^{2+} малодиссоциированные соединения.

Приготовление растворов хлорида натрия и роданида аммония описано в предыдущих работах, например: “Роданометрия” и др.

Установка титра по хлориду натрия

Титр раствора нитрата окисной ртути по хлориду натрия устанавливают методом прямого титрования в присутствии индикатора - нитропруссид натрия или дифенилкарбазона.

Для установки титра раствора нитрата окисной ртути пипеткой отбирают определенный объем титрованного раствора хлорида натрия, прибавляют 0.3 мл 10%-ного раствора нитропруссид натрия и титруют раствором $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$. Титрование заканчивают, когда появляется не исчезающая муть вследствие образования нитропруссид ртути:

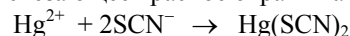


Если титрование ведут в присутствии дифенилкарбазона, то его заканчивают при появлении не исчезающего синего окрашивания.

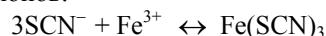
Установка титра по роданиду аммония

Установку титра нитрата ртути (II) по роданиду аммония можно проводить двумя способами.

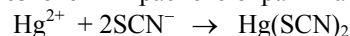
а) Для установки титра раствора нитрата ртути отбирают пипеткой в титровальную коническую колбу определенный объем ($V_{\text{титр}}$) устанавливаемого раствора, добавляют 5 мл разбавленного раствора соли железа (III) и титруют раствором NH_4SCN . Титрование заканчивают когда появляется не исчезающее красное окрашивание роданида железа:



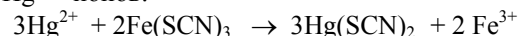
При избытке SCN^- - ионов:



б) Для установки титра раствора нитрата ртути отбирают пипеткой определенный объем титрованного раствора роданида аммония ($V_{\text{титр}}$), прибавляют 5 мл раствора соли железа (III) и титруют раствором нитрата ртути до исчезновения красного окрашивания раствора:



При избытке Hg^{2+} - ионов:



Расчеты

1) Расчет титра раствора нитрата ртути по титру и нормальности раствора хлорида натрия:

$$T[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = \frac{\text{Э}[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] \cdot T_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}}}{\text{Э}_{\text{NaCl}} \cdot V[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]}$$

$$N[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 1000 \cdot T[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] / \text{Э}[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$$

$$N[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = N_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}} / V[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$$

$$T[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = N[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{Э}[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] / 1000$$

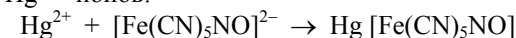
где T_{NaCl} (г/мл) и N_{NaCl} (моль/л) - титр и нормальность растворов (молярная концентрация эквивалента) хлорида натрия; V_{NaCl} - объем взятой пробы раствора хлорида натрия для титрования раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, мл; $\text{Э}[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ - молярная масса эквивалента нитрата ртути (1/2 M), моль/л; $V[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ - объем титранта в точке эквивалентности, мл.

VI.4.4. Определение ионов хлора в воде меркуриметрическим методом

Определение ионов хлора меркуриметрическим методом основано на том же принципе, что и установка титра раствора нитрата ртути по хлориду натрия (см. "Установка титра раствора нитрата ртути"). Титрование ведут в присутствии индикатора *нитропрусида натрия* или *дифенилкарбазона*:



При избытке Hg^{2+} - ионов:



Для выполнения определения отбирают в титровальную коническую колбу 100 мл предназначенной для анализа воды, прибавляют 10 мл 2н. раствора химически чистой азотной кислоты и 1 мл 2%-ного раствора дифенилкарбазона. Полученную смесь титруют раствором нитрата ртути до появления сине-фиолетового окрашивания.

Расчеты

Количество хлорида в 100 мл анализируемой воды:

$$g_{\text{Cl}^-} = \{\text{Э}_{\text{Cl}^-} \cdot N[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] / 1000\} \cdot V[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2], \text{ г}$$

$$g_{\text{Cl}^-} = \{\text{Э}_{\text{Cl}^-} \cdot T[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]\} \cdot V[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] / \text{Э}[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$$

где Э_{Cl^-} и $\text{Э}[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ - молярные массы эквивалентов хлорида и нитрата ртути, г/моль; $N[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ и $T[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ - нормальность (молярная концентрация эквивалента) (моль/л) и титр (г/мл) титранта; $V[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ - объем титранта в точке эквивалентности, мл.

VI.4.4.1. Определение хлоридов в природных водах титрованием нитратом ртути (II)

При пользовании данным методом хлориды также могут быть определены в кислой среде нитратом ртути в присутствии дифенилкарбазона в качестве индикатора.

Выполнение работы. В коническую титровальную колбу помещают 50 мл анализируемой, предварительно отфильтрованной, воды. Добавить 10 капель индикатора бромфенолового синего (0.005%-ный спиртовой раствор бромфенолового синего) и прилить 0.5н. раствор азотной кислоты до изменения окраски раствора в желтый цвет, при этом величина pH достигает 3-4 (объем раствора азотной кислоты при этом Vмл).

Повторить то же самое для 49 мл дистиллированной воды, налитой в другую колбу, в которую приливают 1 мл эталонного (стандартного) 0.02н. раствора хлорида натрия и приступают к титрованию 0.5н. раствором азотной кислоты до желтой окраски. Допустим, что объем израсходованного титранта - азотной кислоты равен V_1 (мл).

В дальнейшем в 2 конические колбы вместимостью 250 мл, в которые прилиты раствор свидетеля и анализируемая проба воды, еще приливают:

№	Реактивы	Свидетель	Проба
1.	0.02н. раствор NaCl, мл	1	0
2.	Анализируемая вода, мл	0	50
3.	Дистиллированная вода, , мл	49	0
4.	0.5н. раствор HNO ₃ (с учетом объема кислоты в предварительных опытах), мл	$V_1 + 1$ мл	$V+1$ мл
5.	Спиртовый (1%-ный) раствор дифенилкарбазона	10 капель	10 капель

Провести титрование в колбе со свидетелем 0.02н. раствором нитрата ртути из микробюретки (полумикробюретки) до фиолетовой окраски.

Второе титрование 0.02н. раствором нитрата ртути осуществляют в колбе с анализируемой пробой. По эквивалентным объемам титранта в каждой из колб (V_2 и V_3 , мл) можно рассчитать содержание хлорид-ионов в мг в 1 л анализируемой воды:

$$g(Cl^-) = 35.5 \cdot N[Hg(NO_3)_2] \cdot V_3 \cdot 1000 / V_2 \cdot V_4$$

где V_4 – объем анализируемой воды, мл.

VII. МЕТОДЫ МАСКИРОВАНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

В практике химических методов анализа иногда выбранный метод определения веществ не обеспечивает достоверных результатов в присутствии мешающих компонентов (особенно в многокомпонентных смесях). Устранение мешающих компонентов в таком случае осуществляется, как правило, двумя способами: маскированием (переводом мешающих составных в форму, уже не оказывающую побочного влияния), которое проводят непосредственно в анализируемой системе, оставляя в том же растворе или в системе маскированные мешающие компоненты, и разделением (или концентрированием) веществ.

VII.1. Метод маскирования

Метод полного подавления химической реакции в присутствии мешающих веществ, способных изменить ее направление или скорость, называется маскированием. Реакция не сопровождается образованием новой фазы и является значительным преимуществом перед разделением, маскирование не связано с затратами времени на фильтрование и промывание осадков, разделение фаз и т.д.

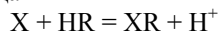
Маскирование является эффективным приемом повышения селективности аналитических реакций. При этом методе различают маскируемое вещество Y, препятствующее определению, аналитический реагент R, определяемое вещество X и маскирующий агент M, реагирующий с Y, предупреждая его взаимодействие с реагентом R. Маскирующий агент M не должен реагировать с X или эта реакция должна протекать в такой незначительной степени, чтобы это не отражалось на реакции X с реагентом R.

Отметим два вида маскирования: термодинамическое, т.е. равновесное, и кинетическое (неравновесное. В первом случае константа реакции понижается до того, что реакция протекает незначительно. При этом концентрация маскируемого вещества недостаточна для получения аналитического сигнала. Кинетическое же маскирование заключается в увеличении разницы между скоростями реакции маскируемого и определяемого веществ при добавлении одного и того же реагента.

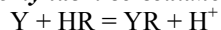
VII.1.1. Способы маскирования веществ

Изменение pH раствора. Обычно этим способом пользуются в случае, когда реагент является слабой кислотой HR (или слабым осно-

ванием). Его взаимодействие с X сопровождается выделением (или поглощением) ионов водорода

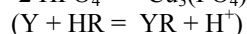
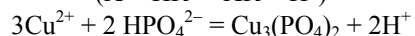
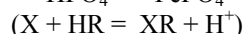
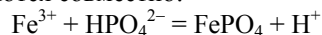


Если реагент HR вступает во взаимодействие также и с Y



эта реакция может быть предотвращена путем увеличения концентрации ионов водорода до такого предела, чтобы состояние равновесия второй реакции практически полностью было сдвинуто влево, в то время как первая реакция идет еще слева направо. В качестве маскирующего агента будут ионы водорода.

Известно, что фосфаты многих металлов нерастворимы (или плохо растворимы) в воде. Например, фосфаты железа и меди из нейтрального раствора осаждаются совместно:



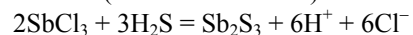
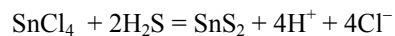
Образование осадка $Cu_3(PO_4)_2$ можно «замаскировать» при pH = 4...5 (в присутствии ацетатно-буферного раствора). Таким способом можно отделить ионы железа от ионов меди и целого ряда других двухзарядных катионов.

1. Связывание мешающего определению вещества Y в комплексное соединение с M. Реагент R не должен образовывать комплексное соединение с продуктом реакции между Y и M, т.е. продукт реакции между маскируемым и маскирующим веществами не должен взаимодействовать с реагентом на определяемое вещество X.

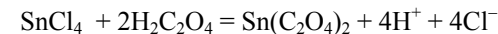
Маскирование по этому способу - наиболее распространенный и к тому же универсальный прием. Маскирующий агент M - это лиганд, способный образовывать устойчивое комплексное соединение с Y.

Приведем некоторые примеры маскирования:

Сероводород из кислого раствора осаждает смесь сульфидов олова и сурьмы:

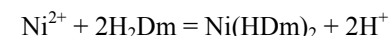


Как видно, сурьму от олова не отделить осаждением сероводородом. Поскольку олово образует достаточно прочный комплекс с щавелевой кислотой, его можно замаскировать

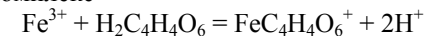


Предварительное введение маскирующего агента щавелевой кислоты связывает олово, предотвращая его реакцию с сероводородом, что приводит к разделению сурьмы от олова.

2. Для определения никеля пользуются диметилглиоксимом

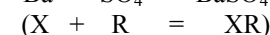
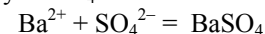


Этому определению мешает присутствие ионов железа (III), поскольку в щелочной среде образуется осадок гидроксида железа $Fe(OH)_3$. Для маскирования (связывания) ионов железа добавляют маскирующий агент (винную кислоту, образующую с ионами железа достаточно прочный комплекс

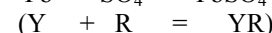
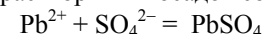


Комплекс $FeC_4H_4O_6^+$ уже не реагирует с водным раствором аммиака и, таким образом, железо оказывается замаскированным, не образуя осадка гидроксида и не мешая в дальнейшем качественному анализу или количественному определению ионов никеля в испытуемом растворе. Подобный же эффект можно получить, связывая (маскируя) ионы Fe^{3+} введением в исходный раствор фторида натрия, образующего прочный бесцветный комплекс FeF_6^{3-} , возможно, даже более устойчивый, чем комплекс вида $FeC_4H_4O_6^+$.

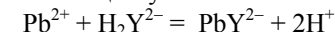
3. Барий обычно определяют весовым методом, получая осаждаемую и весовую форму $BaSO_4$



Такому определению может помешать присутствие ионов свинца, также образующих еще менее растворимый осадок состава



В таком случае ионы свинца маскируют добавлением динатриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты (трилон Б или комплексон III) Na_2H_2Y , образующей со свинцом устойчивый комплекс

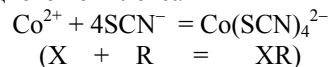


При подходящем значении pH раствора сульфат свинца не осаждается, так как свинец замаскирован трилоном Б.

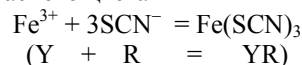
4. Изменение степени окисления постороннего вещества Y. Окисление или восстановление мешающего компонента Y приводит в

большинстве случаев к образованию продукта реакции, который уже не взаимодействует с реагентом R. Маскирующим агентом тогда служит окислитель или восстановитель.

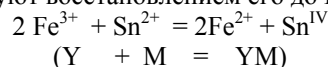
Например, количественный анализ кобальта основан на образовании синего роданидного комплекса



Определению мешает присутствие железа, которое образует с тем же реагентом комплекс красного цвета



Тогда железо маскируют восстановлением его до Fe^{2+}



Восстановленный ион Fe^{2+} не образует окрашенного роданидного комплекса, что приводит к приемлемым условиям для количественного определения ионов кобальта.

Другой пример. При комплексонометрическом титровании ионов алюминия или железа для устранения мешающего влияния ионов Cr^{3+} рекомендуется окисление хрома до Cr^{VI} .

VII.2. Методы разделения и концентрирования

В случаях, когда:

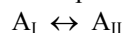
а) анализируемая проба имеет компоненты, мешающие количественному определению (приемы маскирования уже рассмотрены);

б) концентрация определяемого вещества столь незначительна, что она ниже предела обнаружения;

в) анализируемая проба характеризуется высокой токсичностью или радиоактивна и т.д., возникает необходимость применения таких приемов, как разделение (в результате которого компоненты одной смеси отделяются друг от друга) и концентрирование (повышение отношений концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонентов).

VII.2.1. Параметры разделения и концентрирования

Если вещество находится в равновесии между двумя фазами



то отношение концентраций вещества A в обеих рассматриваемых фазах называют коэффициентом распределения D:

$D = C_{II}/C_I$, а эффективность извлечения вещества A из одной фазы в другую выражают степенью извлечения R:

$$R = Q_{II}/(Q_{II} + Q_I),$$

где Q – количество вещества в разных фазах, R – степень извлечения в процентах. Причем для более полного извлечения вещества A значение R должно быть как можно больше и ближе к 100 %.

Количественной характеристикой разделения веществ A и B (при установившемся равновесии между фазами I и II), принят коэффициент разделения $\alpha_{A/B}$

$$\alpha_{A/B} = D_A/D_B$$

Для эффективного разделения смесей значение $\alpha_{A/B}$ должно быть высоким, в то время как произведение $D_A D_B$ (близким к единице).

Предположим, что $\alpha_{A/B} = 10^4$. Тогда при различных заданных соотношениях D_A и D_B можно получить следующие величины R_A и R_B (в процентах):

D_A	D_B	$R_A, \%$	$R_B, \%$
10^5	10	100	90.9
10^2	10^{-2}	99.0	0.99
10^{-1}	10^{-5}	9.1	0.001

Покажем пример расчета R: $D_A = C_A/C_B = 10^5$; $D_B = C_B/C_A = 10$; из величины D_A принимаем $C_A = 10^5 \cdot C_B$; а из величины $D_B = 10$ получаем $C_B = 10 \cdot C_A$. Тогда $R_A = 10^5 \cdot C_B / (10^5 \cdot C_B + C_B) = 0.99999$ или 100%; $R_B = 10 \cdot C_A / (10 \cdot C_A + C_A) = 0.90909$ или 90.9%.

Как видно из приведенных данных, наиболее оптимальное разделение компонентов A и B будет достигнуто при $D_A D_B = 1$, т.е. при значениях $R_A = 99\%$, $R_B = 0.99\%$.

Для оценки же эффективности концентрирования служит коэффициент концентрирования S_K :

$$S_K = (q/Q)/(q_{\text{проба}}/Q_{\text{проба}})$$

где q и $q_{\text{проба}}$ – количество микрокомпонента в концентрате и пробе; Q и $Q_{\text{проба}}$ – количество макрокомпонента в концентрате и пробе.

Добавим, что коэффициент концентрирования показывает, во сколько раз изменяется отношение абсолютных количеств микро- и макрокомпонентов в концентрате по сравнению с этим же отношением в исходной пробе.

VII.2.2. Разделение осаждением и соосаждением

В основе всех разделений методом осаждения лежит различие в растворимости соединений определяемого и мешающего (нежелательного) элементов. Возможность и условия эффективного разделения

главным образом определяются величинами произведений растворимости ПР.

Для количественного разделения неорганических веществ (здесь мы рассматриваем в основном эти соединения) используют множество осадителей.

Известно, что растворимость гидроксидов, гидратированных оксидов и кислот разных элементов заметно различается. Если учесть к тому же, что рН растворов можно изменять на 14 и более единиц (т.е. в более, чем 10^{15} раз) при помощи различных буферных растворов, то разделения, основанные на регулировании величин рН, легко осуществимы. Эти методы можно разделить на три основные группы (в зависимости от рН):

- а) разделения в достаточно концентрированных растворах сильных кислот;
- б) разделения в присутствии буферных растворов в большом контролируемом интервале значений рН;
- в) разделения в относительно концентрированных растворах гидроксидов щелочных металлов (калия, натрия и др.).

VII.2.2.1. Разделение в растворах сильных кислот

Нередко при обработке концентрированными растворами минеральных кислот анализируемые элементы осаждаются в виде малорастворимых гидратированных оксидов и могут быть удалены в начальной стадии анализа. Например, вольфрам (VI), кремний (IV) и другие осаждаются в виде оксидов в концентрированных растворах хлорной, серной, соляной и азотной кислот. Кислотные оксиды сурьмы и олова образуются только в горячей концентрированной хлорной или азотной кислотах. Марганец отделяют в виде диоксида нагреванием хлорноокислого или азотноокислого раствора марганца (II) в присутствии окислителя (например, в присутствии хлората калия).

VII.2.2.2. Осаждение основных оксидов при контролируемой кислотности (из буферных растворов)

В табл. 7.1 представлены значения рН начала осаждения некоторых оксидов из водных растворов. Полное осаждение наблюдается при более высоких рН растворов.

Как видно, регулируя рН с помощью различных буферных растворов, можно осуществить последовательное осаждение большого числа гидроксидов.

Вместе с тем, можно подчеркнуть, что некоторые гидроксиды осаждаются в виде гелей, загрязненных адсорбированными примесями, поэтому требуется ряд переосаждений.

Таблица 7.1

Оптимальные значения рН растворов при осаждении некоторых гидроксидов

Гидроксид	рН начала осаждения
Mg(OH) ₂	11
Mn(OH) ₂ , Hg(OH) ₂	9
Co(OH) ₂ , Ni(OH) ₂	8
Fe(OH) ₂	7
Zn(OH) ₂ , Cu(OH) ₂ , Cr(OH) ₃	6
Al(OH) ₃	5
Fe(OH) ₃	4
Sn(OH) ₂	3

Практикуется отделение железа, хрома, алюминия от марганца (II) и гидроксидов щелочноземельных металлов при помощи аммиачного буферного раствора. Тогда медь, цинк, никель и кобальт остаются в растворе в виде достаточно устойчивых аммиачных комплексов. Но при этом часто образуются студенистые осадки, склонные к присоединению посторонних ионов в результате адсорбции на поверхности агрегированных частиц.

Более эффективные результаты при отделении железа, хрома, алюминия от других двухзарядных ионов получаются при применении ацетатного буферного раствора, т.е. при создании более кислой среды. Вполне применимы и другие буферные растворы, такие как бензойная кислота – бензоат, муравьиная кислота – формиат и др.

VII.2.2.3. Разделение в растворах сильных оснований

Некоторые элементы, проявляющие амфотерный характер, в сильнощелочных растворах в присутствии окислителей (например, пероксида натрия), полностью растворимы (напр., цинк, хром) и могут быть отделены от ионов, осаждающихся в щелочной среде (железо, кобальт, никель).

VII.2.2.4. Разделение соединений в виде сульфидов

Сульфиды большинства металлов (за исключением щелочных и щелочноземельных металлов) трудно растворимы в воде. В табл. 7.2

приведены некоторые условия осаждения сульфидов металлов при контролируемом значении pH растворов и условия, при которых невозможно осаждение.

Таблица 7.2

Примеры осаждения некоторых сульфидов

Сульфид	Условия осаждения	Осадок не образуется
HgS, CuS, Ag ₂ S	1, 2, 3, 4	–
As ₂ S ₅ , As ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₅ , Sb ₂ S ₃	1, 2, 3	4
Bi ₂ S ₃ , CdS, PbS, SnS	2, 3, 4	1
SnS ₂	2, 3	1, 4
ZnS, CoS, NiS	3, 4	1, 2
FeS, MnS	4	1, 2, 3

Примечания: 1 – HCl (3M); 2 – HCl (0.3M); 3 – ацетатная буферная смесь с pH = 6; 4 – буферная смесь NH₄OH и NH₄Cl с pH = 9.

VII.2.2.5. Соосаждение

Соосаждение – это процесс распределения микрокомпонента между раствором (жидкая фаза) и осадком (твердая фаза) без образования собственной твердой фазы.

Различают несколько видов соосаждения: адсорбцию, окклюзию, образование твердого раствора (изоморфное соосаждение).

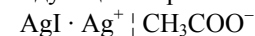
VII.2.2.5.1. Адсорбция

Причиной адсорбции принято считать нескомпенсированность заряда ионов на поверхности кристаллов. Это экзотермический процесс, т.е. в данном случае повышение температуры снижает степень загрязненности осадка.

При рассмотрении данного процесса следует учитывать ряд правил, регулирующих предпочтение (очередность) адсорбции ионов.

1. Если в растворе присутствуют различные ионы, которые могут адсорбироваться, то согласно правилу Паннета – Фаянса – Хана из двух одинаково заряженных ионов равной концентрации преимущественно адсорбируется тот, который сильнее притягивается ионами кристалла. Сила ионного притяжения тем больше, чем ниже растворимость соединения, образуемого этим ионом с ионом решетки, чем больше поляризуемость аниона и поляризующая сила катиона. Сильнее притягиваются собственные ионы осадка. В результате поверхность частиц заряжается

положительно или отрицательно и из раствора адсорбируются противоионы. Например, на поверхности иодида серебра в присутствии нитрата серебра и ацетат(ионов адсорбируются ионы серебра, а в качестве противоионов (ацетат-ионы, поскольку растворимость ацетата серебра ниже, а степень ковалентности выше, чем у нитрата серебра. Схематически это можно записать следующим образом:



Разберем правило Паннета –Фаянса –Хана на примере. Если в растворе, из которого происходит осаждение бария (хлорида бария) в виде сульфата бария (при взаимодействии с серной кислотой), кроме ионов хлора присутствуют ионы NO₃[–], BrO₃[–], F[–] и C₂O₄^{2–} в приблизительно равных количествах, то в первую очередь будут адсорбироваться оксалат – ионы. Далее по способности к адсорбции ионы располагаются в следующем порядке: BrO₃[–], F[–] и NO₃[–], так как растворимость соответствующих солей на 1000 мл воды равна: для BaC₂O₄ – 3.65·10^{–6} моль, для Ba(BrO₃) – 3.8·10^{–3}, для BaF₂ – 4.6·10^{–3} и для Ba(NO₃)₂ – 1.95·10^{–1} моль.

Подбирая состав промывной жидкости, можно изменить состав вещества, адсорбирующегося на поверхности осадка. Так, если осадок сульфата бария, полученный осаждением из раствора, где в качестве примеси присутствуют ионы F[–], и в результате этого на своей поверхности имеющий примеси BaF₂, промывать раствором KNO₃, то происходит замещение ионов F[–] на ионы NO₃[–]. Как видно, в этой операции используется влияние концентрации на вторичную адсорбцию. В промывной жидкости концентрация фторид – ионов практически равна нулю, в то время как концентрация нитрат – ионов велика. Поэтому, даже несмотря на то, что растворимость BaF₂ меньше растворимости Ba(NO₃)₂, происходит замещение ионов F[–] на ионы NO₃[–].

Приведенными закономерностями при соосаждении за счет адсорбции часто пользуются в аналитической химии. Так, гидроксид железа можно осаждать из раствора KOH или же из раствора NH₄OH. В обоих случаях можно достичь полноты осаждения железа. Однако, при использовании реагентом KOH на поверхности осадка адсорбируется также KOH. После фильтрования, промывания водой, высушивания и прокаливания гидроксид железа будет загрязнен KOH. Если же осаждение железа вести раствором аммиака, то адсорбированным будет гидроксид аммония, легко удаляемый при высушивании и тем более при прокаливании. Следовательно, осадок Fe(OH)₃ получится гораздо чистым.

2. При других равных условиях адсорбируется ион, концентрация которого больше. Правда, может оказаться, что посторонний ион адсорбируется предпочтительнее собственного (осаждаемого для анализа).

Но в гравиметрическом анализе всегда имеются в избытке ионы осадка: до осаждения – ионы осаждаемого вещества, после формирования осадка – ионы осадителя. Поэтому осадок сначала адсорбирует собственные ионы.

3. Многозарядные ионы адсорбируются сильнее, чем однозарядные.

4. Главным образом адсорбируются ионы примерно тех же размеров, что и ионы решетки.

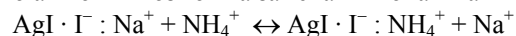
Адсорбция может быть описана уравнениями, вид которых зависит от типа адсорбции. Адсорбция собственных ионов определяется уравнением:

$$a/m = k(\ln(C_i/C_0)),$$

где a – количество адсорбированного иона; m – масса осадка; k – константа; C_i – концентрация ионов в растворе; C_0 – концентрация ионов в изоэлектрической точке, т.е. при $a = 0$ (все массы и количества должны быть выражены в одних единицах – граммах или молях).

Помимо рассмотренного механизма возможна адсорбция путем ионного обмена (обменная адсорбция) и адсорбция молекул и ионных пар (молекулярная адсорбция).

При обменной адсорбции ранее присоединенные противоионы замещаются на другие. Например, при осаждении иодида серебра избытком иодида натрия поверхность осадка загрязнена ионами натрия. При промывании солью аммония возможна замена их ионами аммония:



Тогда

$$K = \frac{[\text{Na}^+]_p \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{осадок}}}{[\text{Na}^+]_{\text{осадок}} \cdot [\text{NH}_4^+]_p}$$

$$a/m = K' [\text{Na}^+]_p / [\text{NH}_4^+]_p$$

Чем больше концентрация ионов аммония в промывной жидкости, тем меньше величина a (количество Na^+ в осадке) и ионы NH_4^+ улетучиваются при высушивании осадка.

Адсорбция подчиняется уравнению Лэнгмюра

$$a/m = k_1 C / (1 + k_2 C)$$

Графически это уравнение выражается кривой, называемой изотермой адсорбции Лэнгмюра (рис.7.1).

При малых концентрациях постороннего вещества произведение $k_2 C \ll 1$ и $a/m = k_1 C$. Это сопровождается прямолинейной зависимостью a от C (изотерма Генри). При больших концентрациях вещества количество адсорбированных молекул не зависит от C (наступает насыщение поверхности, так как $k_2 C \gg 1$ и $a/m = k_1/k_2$).

Из рис.6.1 можно сделать вывод о том, что при повышении температуры адсорбция уменьшается, поскольку этот процесс, как ранее

отмечалось, экзотермический. Кроме температуры и концентрации на величину адсорбции оказывает влияние и величина поверхности осадка: чем больше поверхность, тем больше адсорбция.

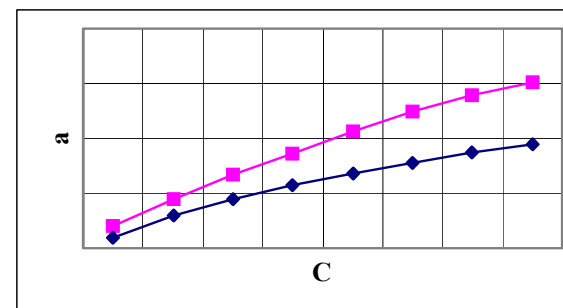


Рис.7.1. Изотермы адсорбции при 80°C (нижняя кривая) и 20°C (верхняя кривая).

На соосаждение микропримесей оказывают влияние также состояние мешающего компонента в растворе, кристаллохимические свойства осадка (структура, поверхность и др.), процесс старения осадка, кислотность раствора, время и даже порядок добавления реагентов и т.д. Микрокомпонент соосаждается на коллекторе.

Коллекторы (носители) – это малорастворимые неорганические или органические соединения, которые должны полностью захватывать нужные и не захватывать мешающие микрокомпоненты. В качестве неорганических коллекторов используют гидроксиды, сульфиды, фосфаты и др., одним словом, соединения, образующие аморфные осадки с большой активной поверхностью. Среди органических коллекторов различают в основном три вида: малорастворимые ассоциаты, состоящие из большого органического катиона и аниона (например, катион кристаллического фиолетового или метиленового синего и тиоцианат или иодид), хелаты (дитиокарбаминаты, дитизонаты и др.) и индифферентные органические соединения, не содержащие комплексообразующих группировок.

VII.2.2.5.2. Окклюзия

Следующим типом соосаждения является окклюзия – захват посторонних ионов в процессе образования осадков, который может осуществляться вследствие адсорбции ионов на поверхности растущих кристаллов, в процессе роста кристаллов примеси оказываются внутри

осадка (внутренняя адсорбция), а также в результате захвата маточного раствора, попадающего в трещины и полости в осадке (инклюзия).

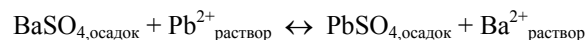
Окклюзия – основной вид загрязнения осадков. Вид и количество примесей в осадке зависит от скорости его формирования и порядка сливания растворов. Например, сульфат бария можно получить, приливая серную кислоту к раствору соли хлорида бария, и наоборот. В первом случае образующиеся кристаллы сульфата бария будут адсорбировать в процессе роста ионы бария и в качестве противоионов Cl^- , т.е. осадок будет преимущественно окклюдировать хлорид бария (возможна небольшая окклюзия и серной кислоты). При осаждении BaSO_4 путем добавления к раствору серной кислоты раствора хлорида бария кристаллы сульфата бария адсорбируют сульфат-ионы и в качестве противоионов – H_3O^+ , осадок окклюдировывает преимущественно серную кислоту (при этом возможна некоторая окклюзия хлорида бария).

Общее правило окклюзии: в осадке преобладают окклюдированные посторонние анионы, когда в растворе во время осаждения в избытке содержится осаждаемый катион, и в осадке будут преобладать окклюдированные посторонние катионы, когда в растворе при осаждении в избытке находится осаждаемый анион.

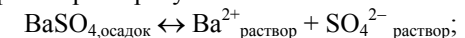
VII.2.2.5.3. Образование твердых растворов (изоморфизм)

При образовании твердого раствора (раствора одного твердого вещества в другом) один из ионов замещается в кристаллической решетке другим ионом, если заряд их одинаков, размеры достаточно близки, а строение кристаллической решетки (сингония) обоих соединений одинаково. Например, изоморфно осаждаются тетрагидраты: Zn^{2+} ($r_i = 0.83 \cdot 10^{-8} \text{ см}$), Co^{2+} ($r_i = 0.82 \cdot 10^{-8} \text{ см}$), Cu^{2+} ($r_i = 0.80 \cdot 10^{-8} \text{ см}$), Fe^{2+} ($r_i = 0.78 \cdot 10^{-8} \text{ см}$) и Ni^{2+} ($r_i = 0.78 \cdot 10^{-8} \text{ см}$). Вот почему при осаждении $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ белого цвета в присутствии даже малых количеств этих ионов получаются смешанные кристаллы. Небольшая разница в размерах ионов приводит к деформации решетки и вследствие этого к изменению окраски осадка (например, осадок голубой в присутствии ионов кобальта, фиолетовый – в присутствии ионов меди, серо-зеленый – в присутствии ионов никеля), что используется для обнаружения тех или иных ионов. Также изоморфно соосажаются BaSO_4 и RaSO_4 [$r(\text{Ba}^{2+}) = 1.43 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $r(\text{Ra}^{2+}) = 1.52 \cdot 10^{-8} \text{ см}$].

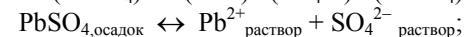
Изоморфное соосаждение описывается законами распределения. Между твердым раствором и жидкостью над ним устанавливается равновесие



Этот обратимый процесс можно представить в виде двух равновесий, каждое из которых характеризуется своей константой:



$$\text{IP}(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) / a(\text{BaSO}_4)$$



$$\text{IP}(\text{PbSO}_4) = a(\text{Pb}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) / a(\text{PbSO}_4)$$

Эти константы являются произведениями активности, но активности твердых BaSO_4 и PbSO_4 не равны единице. Разделив одну константу на другую, приходим к выражению

$$\text{IP}(\text{BaSO}_4) / \text{IP}(\text{PbSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{PbSO}_4) / a(\text{Pb}^{2+}) \cdot a(\text{BaSO}_4)$$

Учитывая, что коэффициенты активности ионов примерно равны единице, подставляя концентрации, получаем коэффициент распределения

$$D = [\text{Ba}^{2+}] \cdot a(\text{PbSO}_4) / [\text{Pb}^{2+}] \cdot a(\text{BaSO}_4)$$

Принимая твердый раствор идеальным, т.е. коэффициент активности молекул осадка равным также единице, активность каждого компонента приравняем его молярной доле α :

$$\alpha(\text{BaSO}_4) = n(\text{BaSO}_4) / [n(\text{BaSO}_4) + n(\text{PbSO}_4)]$$

$$\alpha(\text{PbSO}_4) = n(\text{PbSO}_4) / [n(\text{BaSO}_4) + n(\text{PbSO}_4)]$$

где n – число молей компонента.

Отсюда получаем

$$n(\text{PbSO}_4) / n(\text{BaSO}_4) = D \cdot ([\text{Pb}^{2+}] / [\text{Ba}^{2+}])$$

Последнее выражение в общем виде для ионов А (примесь) и В (основной), осаждаемых изоморфно в виде твердого раствора веществ АС и ВС может быть представлено так:

$$n(\text{AC}) / n(\text{BC}) = D \cdot ([\text{A}] / [\text{B}]) \quad (7.1)$$

где $D = \text{IP}(\text{BC}) / \text{IP}(\text{AC})$.

Соотношение (7.1) может быть представлено и через концентрации А и В в осадке и растворе

$$(\text{C}_\text{A}^0 - [\text{A}]) / (\text{C}_\text{B}^0 - [\text{B}]) = D \cdot ([\text{A}] / [\text{B}]) \quad (7.2)$$

В зависимости от скорости получения осадков и значений D изоморфно – соосажающаяся примесь будет распределяться по осадку равномерно или неравномерно.

Если в процессе соосаждения после добавления каждой порции осадителя равновесие между осадком и раствором устанавливается быстро, то состав осадка более или менее однороден и примесь распределена по всему объему осадка равномерно (гомогенное распределение). В рассмотренном примере при изоморфном соосаждении примеси свинца с сульфатом бария наблюдается гомогенное распределение, которое описывается уравнениями (7.1) и (7.2). Если перекристаллизация протекает очень медленно, то обычно состав получающегося осадка

изменяется и примесь распределяется в осадке неравномерно (гетерогенное распределение).

Из рис.7.2. видно, чем меньше величина D , тем меньшее количество изоморфно – сосаждающейся примеси окажется в осадке, а для концентрирования примеси значение D должно быть больше единицы. Такой прием позволяет концентрировать Ra^{2+} из очень разбавленных растворов на осадке $BaSO_4$.

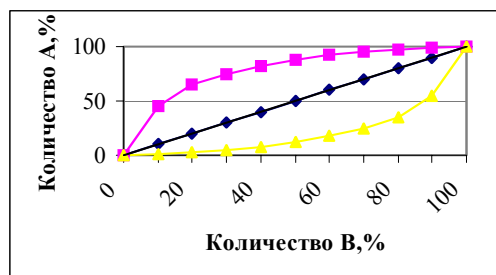


Рис.7.2. Изоморфное сосаждение вещества A с веществом B при гомогенном распределении (верхняя кривая: $D = 10$; средняя линия: $D = 1$ и нижняя линия: $D = 0.1$)

VII.2.2.5.4. Уменьшение сосаждения

Одними из эффективных способов уменьшения сосаждения являются увеличение среднего размера частиц, повышение температуры и промывание осадка промывными жидкостями. Так, при промывании осадка $AgCl$, загрязненного ионами Na^+ , азотной кислотой поверхность осадка обычно загрязняется летучей HCl .

При выборе промывной жидкости принимают во внимание характер примесей и свойства осадка. Например, малорастворимый кристаллический осадок $BaSO_4$ промывают одной водой. Если какой – нибудь осадок незначительно растворяется, то осадок промывают разбавленными растворами, содержащими ионы осадителя.

Аморфные осадки, способные к пептизации, промывают раствором летучего электролита. Так, малорастворимые гидраты оксидов железа (III) и алюминия промывают, как известно, раствором NH_4NO_3 с небольшим количеством аммиака для поддержания необходимого значения pH.

Одним из приемов устранения образования окклюдированных примесей является переосаждение. Для этого осадок растворяют в соот-

ветствующем растворителе и снова осаждают, хотя полностью освободиться от окклюдированных изоморфно – сосажденных примесей невозможно. Но проводя переосаждение несколько раз можно добиться снижения примесей. При осаждении органическими осадителями осадки получаются более чистыми, чем при использовании неорганических осадителей. Но не следует исключать то, что сами органические соединения труднее очищаются, менее доступны и дороги.

VII.3. Экстракция

Экстракция – это распределение вещества между двумя обычно несмешивающимися фазами (обычно между водой и каким-нибудь органическим растворителем). Экстракция – это также метод выделения, разделения и концентрирования веществ.

При экстракции одновременно протекает несколько процессов:

- а) образование экстрагируемых соединений;
- б) распределение экстрагируемых соединений между водной и органической фазами;
- в) реакции в органической фазе (диссоциация, ассоциация, полимеризация).

Вещество (обычно в органической фазе), образующее экстрагируемое соединение, называют экстрагентом, а инертные органические растворители, применяемые для улучшения физических и экстракционных свойств экстрагента, называют разбавителями (обычно это хлороформ, тетрагидрид углерода, бензол и др.). Органическая фаза, отделенная от водной фазы, содержащая экстрагированные соединения, называется экстрактом. Можно еще добавить, что обратный перевод вещества из органической фазы в водную называют реэкстракцией.

Экстракционные методы выделения веществ нашли широкое применение при анализе компонентов некоторых промышленных и природных объектов. Экстракция выполняется достаточно быстро, при этом достигается высокая эффективность разделения и концентрирования, пожалуй, легко совместима с разнообразными методами анализа. Многие аналитически важные методы экстракции стали прообразами важных технологических экстракционных процессов, особенно в атомной энергетике.

VII.3.1. Условия выполнения экстракции вещества

- а) Обычно в растворах содержатся ионы металлов или заряженные частицы и чтобы перевести их в органическую фазу, необходимо

локализовать этот заряд, формируя незаряженный комплекс. Заряженные же комплексы можно экстрагировать в форме ионных ассоциатов (ионных двойников, тройников и т.д.).

б) Если растворимость экстрагирующегося соединения в органическом растворителе выше, нежели в воде (или энергия сольватации соединения больше энергии гидратации), то степень извлечения значительна и возможна экстракция.

в) Гидрофобные соединения лучше растворимы в органическом растворителе, поэтому в экстрагируемом соединении нежелательно присутствие гидрофильных групп, таких как, например, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и т.д. Причем внешняя органическая часть полученного хелата должна блокировать гидрофильную группу молекулы.

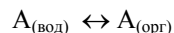
г) Так как крупные молекулы нарушают структуру воды более интенсивно, то степень извлечения повышается с увеличением размеров экстрагирующегося вещества.

д) Взаимодействие экстрагента с экстрагируемым веществом, сопровождающееся образованием сольватной оболочки, усиливает процесс экстракции. Так, ионы кадмия, кобальта, цинка экстрагируются 8-оксихинолином в среде хлороформа более интенсивно.

е) Известно, что с увеличением заряда и уменьшением размера ионов экстракция соединений ухудшается и лучше экстрагируются однозарядные ионы, несколько хуже - двухзарядные, еще хуже экстрагируются трехзарядные ионы. Чем более устойчиво комплексное экстрагируемое соединение, тем лучше экстракция.

VII.3.2. Основные уравнения экстракции

Вещество А распределяется в равновесной системе из двух ограниченно смешивающихся жидких фаз, что может быть представлено следующим образом



Для данного гетерогенного равновесия изменение энергии Гиббса представим в виде

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln[(a_A)_{(\text{орг})}/(a_A)_{(\text{вод})}]$$

Так как в условиях равновесия имеем $\Delta G^0 = 0$, то

$$[(a_A)_{(\text{орг})}/(a_A)_{(\text{вод})}] = \exp(-\Delta G/RT) = K_D^0$$

где K_D^0 - константа распределения.

Тогда при постоянной температуре и давлении отношение активностей растворенного вещества в обеих фазах будет величиной постоянной (закон распределения Нернста). На практике коэффициенты активности в органической фазе редко бывают известны и из-за трудно-

стей с оценкой этого коэффициента активности часто используют реальную константу распределения:

$$K_D = [A]_{(\text{орг})}/[A]_{(\text{вод})}$$

В пределе, когда ионная сила $I = 0$, реальная константа распределения K_D приближается к величине истинной константы распределения. В случае, когда обе фазы являются растворами, насыщенными относительно твердой фазы, а экстрагируемое соединение одно и то же, при равновесии константу распределения выражают через растворимости в органической $[s(\text{орг})]$ и водной $[s(\text{вод})]$ фазах:

$$K_D = [s(\text{орг})]/[s(\text{вод})]$$

Иногда экстрагируемое вещество находится в растворе в разных формах. В таком случае коэффициент распределения D представляет отношение суммарных концентраций всех форм вещества в двух фазах:

$$D = C_{(\text{орг})}/C_{(\text{вод})}$$

Значение D зависит от условий проведения экстракции, в частности, от pH, концентрации экстрагента, в то время как константа распределения - величина постоянная при постоянной ионной силе ($I = \text{const}$).

В таком случае количество вещества в каждой из рассматриваемых фаз равно

$$Q_{(\text{вод})} = C_{(\text{вод})} V_{(\text{вод})}$$

$$Q_{(\text{орг})} = C_{(\text{орг})} V_{(\text{орг})}$$

Здесь $C_{(\text{вод})}$ и $C_{(\text{орг})}$ - концентрации в фазах; $V_{(\text{вод})}$ и $V_{(\text{орг})}$ - объемы фаз.

Ранее было показано, что

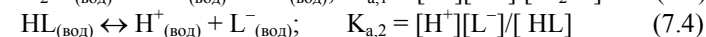
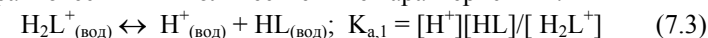
$$R = Q_{\text{II}}/(Q_{\text{II}} + Q_{\text{I}}),$$

тогда можно показать связь коэффициента распределения D со степенью извлечения R следующим образом:

$$R, \% = [C_{(\text{орг})} V_{(\text{орг})} \cdot 100] / [C_{(\text{вод})} V_{(\text{вод})} + C_{(\text{орг})} V_{(\text{орг})}] = D(100/[D + V_{(\text{вод})}/V_{(\text{орг})}])$$

Если коэффициент распределения D , выражая соотношение концентраций вещества в обеих фазах, зависит от условий распределения и не зависит от объемов фаз, то степень извлечения R , определяющая долю проэкстрагированного вещества от общего его количества, зависит от соотношения объемов фаз и при одном и том же D вещество при постоянном объеме водной фазы $V_{(\text{вод})}$ извлекается тем полнее, чем больше объем органической фазы $V_{(\text{орг})}$.

Проиллюстрируем сказанное на примере распределения 8-оксихинолина в системе вода - хлороформ. Представим соответствующие равновесия и их количественные характеристики:



Исходя из этого, коэффициент распределения можно представить следующим уравнением:

$$D = [\text{HL}]_{(\text{орг})} / \{[\text{L}^-]_{(\text{вод})} + [\text{HL}]_{(\text{вод})} + [\text{H}_2\text{L}^+]_{(\text{вод})}\} \quad (7.6)$$

Комбинируя уравнения (7.3) – (7.6), для коэффициента распределения получим

$$D = K_D^{\text{HL}} \cdot K_{a,1} \cdot [\text{H}^+] / \{[\text{H}^+]^2 + K_{a,1} \cdot [\text{H}^+] + K_{a,1} \cdot K_{a,2}\} \quad (7.7)$$

Графическое выражение уравнения (7.7) представлено на рис. 7.3 в логарифмических координатах. График имеет три практически прямолинейных участка:

а) первая линия до $\text{pH} < 6$ описывается соотношением

$$\lg D = \lg K_D K_{a,1} - \lg ([\text{H}^+] + K_{a,1})$$

так как в этой области $[\text{H}^+] > K_{a,1}$ и форма HOx не диссоциирована;

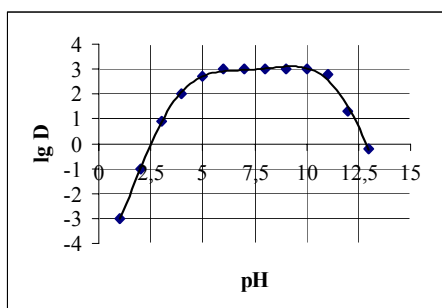


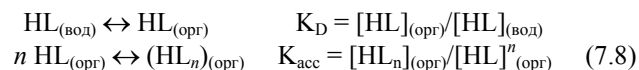
Рис.7.3. Зависимость коэффициента распределения 8-оксихинолина от pH в системе вода-хлороформ: $K_D = 460$; $\text{p}K_{a,1} = 5.19$; $\text{p}K_{a,2} = 9.82$.

б) во второй области ($6 < \text{pH} < 9$) соединение 8-оксихинолин (HOx) в обеих фазах существует только в молекулярной форме HOx , значит, можно предполагать, что имеется равенство $D = K_D$;

в) в третьей области ($\text{pH} > 9$) имеется следующее неравенство $[\text{H}^+] \ll K_{a,1}$. При этом будет диссоциация молекулярной формы HOx и для этого случая может иметь место

$$\lg D = \lg K_D - \lg (1 + K_{a,2}/[\text{H}^+])$$

Как только соединение ассоциирует или агрегирует в одной из фаз по равновесию



то получим

$$D = \{[\text{HL}]_{(\text{орг})} + n[\text{HL}_n]_{(\text{орг})}\} / [\text{HL}]_{(\text{вод})} \quad (7.9)$$

Комбинируя выражения (7.5), (7.8) и (7.9), после подстановок и упро-

щений, приходим к соотношению

$$D = K_D + n \cdot K_{\text{acc}} \cdot K_D^n \cdot [\text{HL}]_{(\text{вод})}^{(n-1)}$$

Видно, что коэффициент распределения зависит от концентрации HL в водной фазе. Если представить зависимость концентрации в органической фазе от таковой в водной фазе, называемую изотермой распределения, то прямая линия на графике (рис. 7.4) описывает систему при $D = \text{const}$, в то время как кривая линия соответствует ассоциации вещества в органической фазе.

Если в водной фазе экстрагируется незаряженный комплекс ML_m , то помимо образования такого комплекса возможно получение комплексов с числом лигандов больше или меньше m , т.е.

$$D = [\text{ML}_m]_{(\text{орг})} / \{[\text{M}^{m+}]_{(\text{вод})} + [\text{ML}^{(m-1)+}]_{(\text{вод})} + \dots + [\text{ML}_m]_{(\text{вод})} + \dots + [\text{ML}_{(m+i)}]_{(\text{вод})}\} \quad (7.10)$$

Константой распределения будет отношение равновесных концентраций комплекса $[\text{ML}_m]$ в этих фазах:

$$K_D^{(\text{ML}_m)} = [\text{ML}_m]_{(\text{орг})} / [\text{ML}_m]_{(\text{вод})}$$

После введения значений общих констант устойчивости комплексов в водной фазе

$$\beta_1 = [\text{ML}] / [\text{M}] \cdot [\text{L}], \dots, \beta_{(m+i)} = [\text{ML}_{(m+i)}] / [\text{M}] \cdot [\text{L}]^{(m+i)}$$

и констант $K_D^{(\text{ML}_m)}$, K_a и K_D^{HL} лиганда в уравнение (6.10), путем соответствующих преобразований получаем

$$D = K_D \beta_m \cdot C_{\text{HL}}^m \cdot \alpha^m / [1 + \sum \beta_n (\alpha \cdot C_{\text{HL}})^n] \quad (7.11)$$

где $\alpha = [\text{L}]_{(\text{вод})} / C_{\text{HL}} = K_a / \{K_D^{\text{HL}} \cdot [\text{H}^+] + K_a + [\text{H}^+]\}$.

Видно, что уравнение (7.11) представляет взаимозависимость коэффициента распределения D от постоянных величин $K_D^{(\text{ML}_m)}$, K_D^{ML} , β_n и K_a , определяющих свойства растворителя и экстрагирующихся компонентов, и переменных величин $[\text{H}^+]$, C_{HL} .

Рассмотрим следующий пример. Какова величина коэффициента распределения D , если известно, что к 10,0 мл водного раствора, содержащего $1.0 \cdot 10^{-5} \text{M}$ Cu(II) , прилили 10.0 мл $4.0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ раствора дитизона в среде четыреххлористого углерода CCl_4 .

Экстракцию проводили: а) в 1.0 М HCl и б) в 0.1 М HCl . Величины констант следующие: $K_D^{\text{HL}} = 1.1 \cdot 10^{-4}$, $K_D(\text{ML}_2) = 7 \cdot 10^{-4}$, $K_a = 3 \cdot 10^{-5}$, $\beta_2 = 5 \cdot 10^{22}$ и $m = 2$.

Как видно из величин констант, $K_D^{\text{HL}} \gg K_a$. Тогда образованием комплекса ML^+ в водной фазе можно пренебречь и записать

$$D = K_D(\text{ML}_2) / [1 + (K_D^{\text{HL}})^2 \cdot [\text{H}^+]^2 / \beta_2 \cdot K_a^2 (C_{\text{HL}}^2)]$$

а) при $\text{pH} = 0$ (т.е. в 1.0 М HCl) $D = 3.9 \cdot 10^3$;

б) при $\text{pH} = 1$ (0.1 М HCl) величина $D = 6.0 \cdot 10^4$.

При экстракции внутрикомплексных соединений ML_m равновесие можно представить следующим уравнением (так как хелатообразующий реагент в большей степени переходит в органическую фазу):

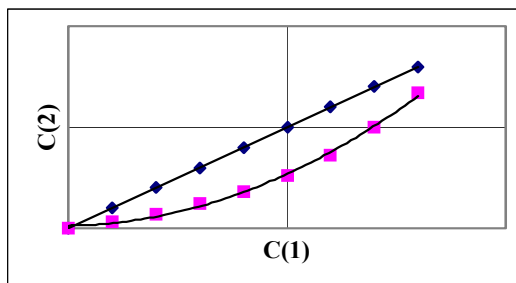
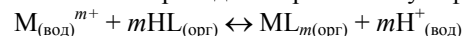


Рис. 7.4. Изотермы распределения: прямая линия – при $D = const$, кривая линия - образование ассоциата.

Константа последнего уравнения называется **константой экстракции** K_{ex} и выражается уравнением

$$K_{ex} = [ML_m]_{(орг)} \cdot [H^+]_{(вод)}^m / [M^{m+}]_{(вод)} \cdot [HL]_{(орг)}^m$$

Таким образом, экстракцию почти всегда можно рассматривать как двухфазную химическую реакцию.

Если концентрация различных форм комплексов иона металла в водной среде мала по сравнению с $[M^{m+}]$, то

$$\begin{aligned} C_{(вод)} &= [M^{m+}], \\ D &= [ML_m]_{(орг)} / [M^{m+}]_{(вод)}, \\ K_{ex} &= D \{ [H^+]_{(вод)} / [HL]_{(орг)} \}^m \end{aligned} \quad (7.12)$$

Логарифмируя последнее уравнение, приходим к виду:

$$\lg D = \lg K_{ex} + m \lg [HL]_{(орг)} + m \text{pH}$$

Если $[HL]_{(орг)} = const$, то имеет место линейная зависимость логарифма коэффициента распределения от pH с наклоном, равным m , а при $\text{pH} = const$ такую же зависимость получим для равновесной концентрации реагента (рис.7.5).

Приравняв равновесную концентрацию реагента к его исходной концентрации (так как для количественного извлечения ионов металла используют большой избыток реагента), можно получить выражение

$$K_{ex} = K_D(ML_m) \cdot \beta_m \cdot (K_a^{HL} / K_D^{HL})^m \quad (7.13)$$

Объединив уравнения (7.12) и (7.13), после соответствующего логарифмирования, представим

$$\lg D = \lg K_D(ML_m) + \lg \beta_m - m \lg K_D^{HL} + m \lg K_a^{HL} + m \lg C_{HL} + m \text{pH} \quad (7.14)$$

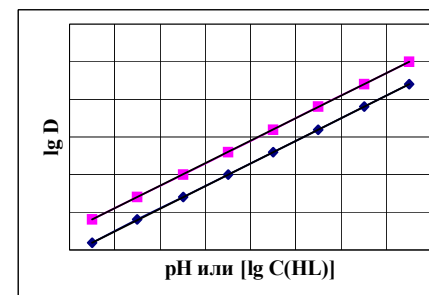
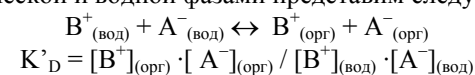


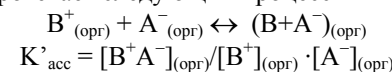
Рис.7.5. Зависимость коэффициента распределения иона металла, экстрагирующегося в виде внутрикомплексного соединения, от равновесного pH водной фазы (верхняя линия) и концентрации хелатообразующего реагента (нижняя линия).

Из уравнения (7.14) можно сделать **следующий важный вывод**: экстракция внутрикомплексного соединения протекает лучше, когда комплекс более устойчив, чем константа распределения больше и чем более сильной кислотой является реагент и чем меньше он переходит в органическую фазу [т.е. чем меньше разность $(m \lg K_a^{HL} - m \lg K_D)$].

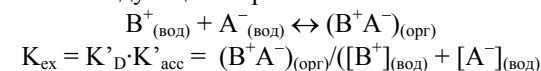
При экстракции ионных ассоциатов типа B^+A^- распределение между органической и водной фазами представим следующим образом:



В последующем протекает следующий процесс



Таким образом, экстракция ионного ассоциата в общем виде будет представлена нижеследующим образом:



VII.3.3. Влияние различных факторов на скорость экстракции

Как известно, экстракцией можно назвать процесс массопереноса, сопровождающийся химическими реакциями. При этом скорость

массопереноса может определяться скоростью самого медленного процесса – либо скоростью образования экстрагируемых соединений (т.е. скоростью химической реакции), либо скоростью переноса соединений из одной фазы в другую (скоростью массопереноса), либо скоростью экстракции, осуществляемой в смешанном режиме (когда скорости реакции и массопереноса сопоставимы).

Как правило, скорость переноса сравнительно высока и составляет несколько секунд. Скорость достижения экстракционного равновесия большей частью зависит от скоростей химических реакций:

- а) образования экстракционного реагента;
- б) замещения лигандов (например, молекул воды в аквакомплексе на лиганд);
- в) разрушения продуктов гидролиза и полимеризации;
- г) образования экстрагируемого комплекса;
- д) диссоциации или ассоциации соединений в органической фазе.

Если разделяют кинетически инертные комплексы, например, кобальта (III), то образование экстрагируемых соединений протекает медленно, что сопровождается малой скоростью экстракции.

Для выражения скорости достижения равновесия при проведении экстракции внутрикомплексных соединений Ирвинг предложил эмпирическое уравнение

$$V = k \cdot [M] \cdot [L]^N = k \cdot [M] \cdot \{K_a^{HL} \cdot [HL]_{(орг)} / [H^+] K_D^{HL}\}^N,$$

где k – постоянная, зависящая от природы иона металла и лиганда.

Уравнение Ирвинга позволяет проследить влияние различных факторов на скорость экстракции.

1. Концентрация реагента. Чем выше концентрация реагента, тем меньше времени требуется для достижения равновесия. Например, равновесие при использовании чистого ацетилацетона достигается в сотни раз быстрее, чем при использовании раствора ацетилацетона в бензоле.

2. Константы диссоциации K_a^{HL} и распределения K_D^{HL} реагента. Для близких по свойствам реагентов скорость экстракции будет выше при небольших величинах K_a^{HL} , хотя чем выше значение K_D^{HL} , тем больше время для установления равновесия. Так, при одинаковых условиях равновесие экстракции при использовании ацетилацетона в бензоле ($\lg K_D = 0.76$) устанавливается за несколько минут, при использовании бензоилацетона ($\lg K_D = 3.14$) – за час, в то время как применение дибензоилметана ($\lg K_D = 5.35$) – за несколько часов.

3. pH и маскирующие вещества. Величина pH определяет равновесные концентрации реакционноспособных форм реагента и иона металла. При образовании устойчивых комплексов маскирующих веществ с экстрагируемым ионом металла (например, ЭДТА образует устойчи-

вые комплексы с трех- и четырехзарядными ионами) для установления равновесия требуется длительное время.

Исследование кинетики экстракции позволяет сделать вывод о механизме экстракции, т.е. в какой из двух фаз образуется экстрагируемый комплекс: если при замене растворителя KD реагента увеличивается и процесс замедляется, то можно сделать вывод о том, что экстрагируемый комплекс образуется в водной фазе.

Для установления времени достижения равновесия при экстракции и реэкстракции получают кинетические кривые зависимости коэффициента распределения от времени контакта фаз (рис. 7.6.).

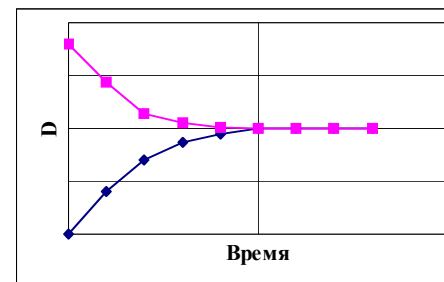


Рис.7.6. Зависимость коэффициента распределения от времени контакта фаз при экстракции (нижняя ветвь) и реэкстракции (верхняя ветвь кривой).

Используя различия в скорости экстракции, удастся разделить ионы металлов. Так, в кислой среде дитизонаты ионов Hg(II) и Au(III) экстрагируются в течение нескольких минут, а экстракция дитизоната Cu(II) происходит с гораздо меньшей скоростью и длительное время. Реэкстракцией возможно отделение ионов кобальта (III) и хрома (III), которые образуют практически инертные внутрикомплексные соединения, от других ионов металлов, извлеченных на стадии экстракции вместе с ионами кобальта и хрома, достаточно быстро и легко реэкстрагирующихся.

VII.3.4. Признаки классификации процессов экстракции

Экстракционные процессы можно классифицировать по следующим признакам:

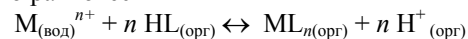
- по природе и свойствам экстрагентов;
- по природе экстрагируемого соединения;

– по способам выполнения экстракции.

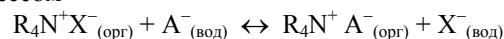
VII.3.4.1. Экстрагенты и растворители

Экстракцию проводят кислотными (катионообменными), основными (анионообменными) и нейтральными экстрагентами.

В качестве кислотных экстрагентов чаще всего применяют хелатообразующие реагенты и фосфорорганические кислоты. Реакцию данных экстрагентов с ионами металлов упрощенно можно представить в виде следующего равновесия



Экстракцию с основными экстрагентами принято представлять ионообменным процессом



Нейтральные экстрагенты, которые обладают высокой донорной способностью, применяются для экстракции незаряженных комплексных ионов металлов с лигандами Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- . В качестве примера можно представить экстракцию ионов циркония (IV) из хлоридных растворов:



где ТБФ – трибутилфосфат.

Экстрагенты применяются в виде их растворов в органическом растворителе, который в качестве разбавителя улучшает экстракционные и некоторые физические свойства органической фазы. К ним предъявляется ряд требований:

- плотность относительно воды должна быть гораздо меньше или, наоборот, больше единицы, чтобы фазы хорошо расслаивались (например, такие растворители, как тетрахлорид углерода CCl_4 , ($\rho = 1.59$; хлороформ $CHCl_3$, ($\rho = 1.49$; бензол C_6H_6 , ($\rho = 0.88$; толуол $C_6H_5CH_3$, ($\rho = 0.87$; и др);
- слабая растворимость в воде;
- малая токсичность;
- относительная дешевизна.

VII.3.4.2. Экстрагируемые соединения

Экстрагируемые соединения могут быть разделены на два типа:

- 1) неионизованные (однородно- и смешанно лигандные) комплексы;
- 2) ионные ассоциаты.

Отметим, что каждый из двух типов включает в себя соединения, отличающиеся строением, природой связи и характером взаимодействия с экстрагентом (табл.7.3).

Таблица 7.3.

Типы соединений	Группы соединений
I. Неионизованные	<p>1. Координационно-несольватированные соединения с ковалентной связью (I_2; хлориды - $HgCl_2$, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $GeCl_4$; бромиды - $HgBr_2$, $AsBr_3$, $SbBr_3$, $GeBr_4$, $SeBr_4$; иодиды – HgI_2, AsI_3, SbI_3, SnI_4; оксиды – RuO_4, OsO_4).</p> <p>2. Внутриклеточные соединения (8-оксихинолинаты; диэтилдитиокарбаминаты и др.).</p> <p>3. Координационно-сольватированные нейтральные комплексы: например, хлориды состава MCl_nL_y, где $M = Sc(III)$, $Zr(IV)$, $Au(III)$ и т.д.; нитраты $M(NO_3)_nL_y$, где $M = UO_2^{2+}$, $Zr(IV)$ и др.; L – во всех случаях - нейтральные экстрагенты</p>
II. Ионные ассоциаты	<p>4. Координационно-несольватированные ионные ассоциаты строения $[B^+][A^-]$, где B^+ - основные экстрагенты, A^-: ClO_4^-, ReO_4^-, MnO_4^-, IO_4^- и др.</p> <p>5. Комплексные кислоты: $H_{(p-q)}MX_p$, например, $HFeCl_4$, H_2CdI_4, $HSbCl_6$ и др. Экстрагенты в этих случаях могут быть и основными и нейтральными.</p>

1. Координационно-несольватированные нейтральные соединения. К этой группе можно отнести соединения с преимущественно ковалентной связью, поэтому они слабо гидратируются или вообще не сольватируются. Распределение рассматриваемого класса соединений обычно описывается законом распределения. Если такие соединения неплохо экстрагируются растворителями различной природы, то инертными растворителями (например, бензол) они экстрагируются весьма избирательно. График распределения соединений (координационно-несольватированных нейтральных) в зависимости от концентрации кислоты определяется природой соединений и их способностью образовывать катионные или анионные комплексы с анионом кислоты.

В качестве примера рассмотрим образование комплекса $AsCl_3$. Оно проходит ступенчато: в среде сильной кислоты HCl малой концентрации образуется координационно-насыщенный комплекс $AsCl_3$, дальнейшее увеличение концентрации кислоты не приводит к росту экстракции (рис. 7.7).

Ионы ртути (II) с HCl образуют соединения переменного состава: катионы $HgCl^+$, нейтральные $HgCl_2$ и анионные комплексы – $HgCl_3^-$ и

HgCl_4^{2-} . Это приводит к появлению максимума на зависимости $D - C(\text{HCl})$.

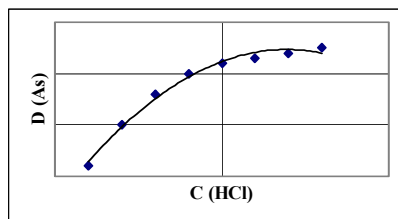


Рис.7.7. Зависимость коэффициента распределения AsCl_3 от концентрации соляной кислоты при извлечении инертными органическими растворителями.

2. Внутрикислотные соединения (ВКС). Это соединения клещевидной формы (хелаты). В отличие от обычных комплексов ВКС образуются при вытеснении одного или нескольких ионов водорода. Образование незаряженных ВКС возможно при использовании всех валентных связей, но при этом координационные связи могут быть исчерпаны не полностью.

ВКС бывают координационно-насыщенными (внутренняя координационная сфера иона металла полностью заполнена молекулами органического лиганда) и смешанолигандные (координационно-ненасыщенные по отношению к экстракционному реагенту). В состав ВКС могут входить не только органические лиганды, но и другие монодентатные. При этом, если координационно-ненасыщенное ВКС образуется в водных растворах, то обычно свободные координационные места заполняются молекулами воды. При экстракции таких ВКС необходимо вытеснить воду из координационной сферы либо связать молекулы воды активными в координационном отношении молекулами органического соединения.

Пример. Координационно-насыщенный комплекс 8-оксихинолят алюминия состава $\text{Al}(\text{Ox})_3$, хорошо экстрагируется хлороформом при $\text{pH} = 4.5 \dots 11$. Координационное число алюминия равно 6, поэтому три бидентатных лиганда 8-оксихинолина полностью образуют внутреннюю координационную сферу иона алюминия. Комплексы других ионов, в частности, кальция с 8-оксихинолином образуют соединения состава $\text{Ca}(\text{Ox})_2$, в координационной сфере остаются вакансии, заполняемые молекулами либо воды, либо другого реагента. Комплексы состава $\text{MeL}_2(\text{HL})_2$ хорошо экстрагируются хлороформом, а состава $\text{MeL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ обычно экстрагируются более активными в координационном отноше-

нии растворителями, способными вытеснить воду из внутренней сферы: например, метилизобутилкетон или трибутилфосфат (ТБФ).

Наряду с незаряженными ВКС имеются положительно и отрицательно заряженные комплексы (катионные или анионные ВКС). Для экстракции катионных ВКС применяют крупные гидрофобные анионы, а при экстракции анионных ВКС вводят крупные гидрофобные катионы.

Пример. Индий (III) с 1-(2пиридилазо)-2-нафтолом образует комплексы состава InL_2^+ , InL_2^{2+} . Для осуществления экстракции такого сложного комплекса применяют гидрофобные анионы: анионы кислотных красителей, нафталинсульфоната, тетрафенилбората, которые обеспечивают экстракцию этих комплексов.

3. Координационно-сольватированные нейтральные комплексы. Комплекс образует ион металла с неорганическим лигандом (Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- и др.) и экстрагент, например, $\text{ScCl}_3(\text{ТБФ})_3$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4(\text{ТБФ})_2$ и другие. При образовании и экстракции таких комплексов желательно присутствие экстрагентов, имеющих электронодонорные атомы (например, атомы азота, кислорода или серы). Это — нейтральные экстрагенты.

4. Координационно-несольватированные ионные ассоциаты. К этой группе комплексных соединений относятся крупные гидрофобные катионы (тетрафениларсоний или тетрафенилфосфоний) с анионами ClO_4^- , MnO_4^- , IO_4^- и другими крупными несольватированными или почти не сольватированными анионами. В качестве крупных органических катионов могут быть использованы основные красители: трифенилметановые, ксантеновые, а также дифенилгуанидин и др.

Катионные красители применяют для концентрирования и экстракционно-фотометрического определения таких анионов, как AuCl_4^- , AuBr_4^- , SbCl_4^- , FeCl_4^- .

Наиболее часто применяемые крупные анионы: нафталинсульфокислоты, тетрафенилборат. Для извлечения тяжелых щелочных металлов (например, цезия) применяют тетрафенилборат и пикрат.

Экстракция таких ассоциатов увеличивается с увеличением размера катиона и аниона, входящих в состав комплекса, гидрофобности этих крупных ионов, а также с ростом диэлектрической проницаемости растворителя.

5. Комплексные кислоты общей формулы $\text{H}_n\text{MX}_{(m+n)}$, где m — заряд иона металла, а n обычно равно 1 или 2. Например, HFeCl_4 , HSbCl_6 экстрагируются реагентами, способными к протонированию в кислой среде, а также солями четвертичных аммониевых оснований. Комплексные кислоты экстрагируются не только в микроколичествах, но и в значительно больших количествах. Экстракция кислородсодержащи-

ми реагентами протекает в большинстве случаев по гидратно-сольватному механизму: гидратированный протон в процессе выделения сольватируется, образуя ассоциат крупного органического катиона с анионом кислоты состава $[H_3O(H_2O)_pS_b]_n^+ [MX_{(m+n)}]^-$.

Экстракция комплексных кислот выполняется высокоосновными кислородсодержащими экстрагентами (диэтиловый эфир, метилизобутилкетон, ТБФ и др.) и аминами (RNH_2 , R_2NH , R_3N) и зависит от факторов, приведенных ниже:

- 1) чем меньше заряд аниона, тем меньше гидратация и тем лучше комплексные кислоты извлекаются кислородсодержащими растворителями; хуже экстрагируются трехзарядные анионы;
- 2) увеличение размера комплексного аниона способствует экстракции;
- 3) с увеличением устойчивости комплексного аниона увеличивается интервал изменения концентрации неорганического лиганда и ионов водорода;
- 4) увеличение электроотрицательности периферийных атомов комплекса способствует образованию водородных связей с молекулами воды, другими словами, усиливается гидратация комплекса, что приводит к понижению экстракции;
- 5) ослабление сольватирующей способности экстрагента по отношению к гидроксоний-иону приводит к низкой эффективности экстракции; экстракция будет достаточной, если вместо линейного радикала используется разветвленный радикал экстрагента.

VII.3.4.3. Способы выполнения экстракции

Периодическая экстракция – экстракция из водной фазы отдельными порциями свежего экстрагента. Количественно извлечь вещество однократной экстракцией в органическую фазу можно при больших значениях коэффициента распределения. Эффективность однократной экстракции можно выразить следующей степенью извлечения:

$$R, \% = D \cdot 100 / [D + (V_{(вод)} / V_{(орг)})],$$

если однократная экстракция не достаточна для извлечения, то R можно повысить за счет увеличения $V_{(орг)}$, либо многократной экстракцией.

Доля извлеченных веществ, оставшаяся в исходной водной фазе после первой экстракции, равна:

$$(1 - R) = C_{(вод)} V_{(вод)} / (C_{(вод)} V_{(вод)} + C_{(орг)} V_{(орг)}) = 1 / [D \cdot (V_{(орг)} / V_{(вод)}) + 1]$$

После n -кратной экстракции оставшуюся часть вещества в водной фазе рассчитывают по формуле:

$$(1 - R) = C_{(вод)} V_{(вод)} / (C_{(вод)} V_{(вод)} + C_{(орг)} V_{(орг)}) = 1 / [D \cdot (V_{(орг)} / V_{(вод)}) + 1]^n$$

Тогда степень извлечения веществ после n -кратной экстракции равна

$$R, \% = 100 - \{1 / [D \cdot (V_{(орг)} / V_{(вод)}) + 1]^n\}$$

Расчеты распределения вещества в зависимости от числа экстракций обычно показывают, что для достижения максимальной степени экстракции число последовательных экстракций не должно быть менее 5-6.

Пример. Предположим, что коэффициент распределения D замещенного фенола в системе вода-бензол равен 9. Объем водной фазы, из которой производится извлечение вещества экстракцией, равен 25 мл. Сравним степень извлечения при:

а) однократной экстракции бензолом объемом 25 мл

$$R, \% = 9 \cdot 100 / (9 + 1) = 90 \%;$$

б) однократной экстракции бензолом объемом 100 мл

$$R, \% = 9 \cdot 100 / (9 + 25/100) = 97 \%;$$

в) 4-кратной экстракции порциями бензола по 25 мл

$$R, \% = 100 \cdot [1 - (1 / (9 + 1)^4)] = 99.9 \%$$

Как видно, действительно, степень извлечения повышается при большем объеме экстрагента и особенно при увеличении числа последовательных экстракций.

Периодическую экстракцию обычно проводят в делительной воронке, в которую вводят водный раствор с экстрагируемым соединением, и органический растворитель, не смешивающийся с водой. Затем воронку энергично встряхивают для хорошего контакта обеих фаз, после чего фазы разделяют.

Непрерывная экстракция (проводится непрерывном или относительно перемещении двух фаз. Одна из фаз (как правило, водная) остается неподвижной.

Противоточная экстракция. Верхняя фаза (обычно органическая) переносится последовательно через серию экстракционных трубок, в каждой из которых контактирует со свежими порциями нижней водной фазы до установления равновесия. На каждой стадии экстракции устанавливается равновесное распределение веществ между фазами и процесс переноса при этом повторяют n раз.

Отметим, что эффективность метода противоточной экстракции достаточно высока: при небольшой разнице в значениях коэффициентов распределения разделяемых веществ путем увеличения числа равновесий и переносов можно достичь их количественного разделения и выделения. Например, полное количественное разделение 2 веществ со значениями $D = 2.0$ и $D = 0.1$ достигается всего за 10 стадий. Для наиболее

эффективного разделения веществ необходимо, чтобы коэффициенты распределения разделяемых веществ были не слишком велики и не очень малы. Если коэффициенты распределения веществ слишком малы, то это требует большого числа переносов, так как количество переносимого за один раз вещества слишком мало и такое разделение, конечно же, неэффективно. При больших значениях коэффициентов распределения вещества плохо удерживаются в водной фазе и требуется большое число ступеней.

Противоточную экстракцию можно применять для разделения сложных смесей, а также для выделения малых количеств компонентов из больших порций исходного материала.

Вопросы для самоконтроля:

1. Каким образом проводится маскирование мешающих компонентов?
2. Изменением каких параметров можно провести маскирование?
3. Каков принцип разделения и концентрирования? В каких случаях прибегают к выполнению этих методов?
4. Какими способами можно выполнить разделение и концентрирование?
5. Почему для осаждения гидроксида магния требуется более высокое значение pH, чем для осаждения гидроксида олова?
6. Почему осаждение сульфидов железа и марганца проводят в слабощелочной среде, а сульфидов мышьяка и сурьмы – в кислой среде?
7. Что подразумевается под соосаждением, адсорбцией, окклюзией, экстракцией?
8. Какие факторы влияют на величину адсорбции и на соосаждение?
9. Что представляет собой изоморфное соосаждение?
10. какими приемами можно уменьшить соосаждение?
11. Что представляет собой экстракция?
12. Каковы условия выполнения экстракции вещества?
13. Что такое константа распределения, коэффициент распределения, константа экстракции?
14. какие факторы влияют на скорость экстракции?
15. По каким признакам можно классифицировать экстракционные процессы?
16. Что такое экстрагенты и какой природы они бывают?
17. На какие типы могут быть разделены экстрагируемые соединения?

После изучения теории главы VII, Вы должны знать:

1. Приемы маскирования, соосаждения, концентрирования и выделения веществ.
2. Основные понятия и уравнения экстракции веществ.
3. Экстрагенты и экстрагируемые вещества, их природу.

Уметь:

1. Проводить маскирование, концентрирование и выделение веществ из их смесей.
2. Пользоваться основными уравнениями экстракции.
3. Диагностировать явления ассоциации веществ на основании зависимостей между концентрациями в органической и водной фазах.
4. С учетом практических занятий (лабораторных работ) определять числа гидратации, термодинамические характеристики при экстракции.

VII.4. ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ

VII.4.1. Определение константы распределения масляной кислоты в воде и изобутаноле

Для определения константы распределения готовят раствор известной концентрации исследуемого вещества в воде или в органическом растворителе. В частности, готовят серию растворов по 50 см³ масляной кислоты в воде: 0.35; 0.52, 1.70, 2.10, 3.50, 7.50 моль/дм³. В шесть делительных воронок с притертыми пробками переносят содержимое каждой колбы и добавляют в каждую из них по 50 см³ изобутилового спирта. Раствор тщательно взбалтывают до установления равновесия между двумя несмешивающимися фазами. Скорость экстракции зависит от природы экстрагируемого вещества, от характера экстрагента, интенсивности и скорости взбалтывания. Нижний слой жидкости (масляная кислота в изобутаноле) отделяют от верхнего слоя с водным раствором масляной кислоты.

После полного разделения фаз в них находят равновесные концентрации исследуемого вещества в органической ($C_{(орг)}$) и водной ($C_{(вод)}$) фазах любым аналитическим методом: умеренные и большие равновесные концентрации можно определить титриметрическими методами, малые концентрации и ультраколичества – физико-химическими методами. Например, водный раствор масляной кислоты, полученный из верхней части раствора в каждой делительной воронке объемом по 10 см³, титруют 0.1 н. водным раствором NaOH с индикатором фенолфталеин до появления слабо-розовой окраски. По объему раствора NaOH в точке эквивалентности можно определить количество молей масляной кислоты в водной фазе $C_{(вод)} \cdot V_{(вод)}$ каждой делительной воронки:

$$C_{(вод)} \cdot V_{(вод)} = C_{NaOH} \cdot 50 \cdot V_{NaOH} / 10 = 0.5 \cdot V_{NaOH},$$

где C_{NaOH} - нормальная концентрация титранта, моль/дм³; 50 - объем всего раствора масляной кислоты в водной фазе, V_(вод) (см³); V_{NaOH} - объем титранта в точке эквивалентности, см³; 10 - объем раствора масляной кислоты, взятый после экстракции для титрования раствором щелочи из водной фазы, объем которой составлял 50 см³.

Можно определить концентрации вещества в обеих фазах, но достаточно хорошие результаты можно получить и при анализе только одной фазы, если известна начальная концентрация вещества в этой фазе, например, $C_{(вод)}$. Как показано выше, концентрацию же в другой фазе можно найти по формуле:

$$C \cdot V_{(вод)} = C_{(орг)} \cdot V_{(орг)} + C_{(вод)} \cdot V_{(вод)}$$

которая приводит к концентрации в органической фазе $C_{(орг)}$:

$$C_{(орг)} = (C - C_{(вод)}) \cdot r,$$

где C – начальная (исходная) концентрация вещества в водной фазе, моль/л; r – отношение объемов водной и органической фаз $V_{(вод)} / V_{(орг)}$.

Для нахождения коэффициента распределения D по полученным экспериментальным данным строят график зависимости $C_{(орг)}$ от $C_{(вод)}$.

Известно три типа зависимости $C_{(орг)}$ от $C_{(вод)}$.

1. Экстрагируемое вещество в пределах исследованных равновесных концентраций не образует ассоциатов ни в водной, ни в органической фазах. В этих случаях зависимость $C_{(орг)}$ от $C_{(вод)}$ представляет прямую, проходящую через начало координат (рис.7.8, средняя линия). Такой тип зависимости получен в нашем примере.

Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен константе распределения

$$C_{(орг)} / C_{(вод)} = D = \operatorname{tg} \alpha \quad \text{или} \quad C_{(орг)} = D \cdot C_{(вод)}$$

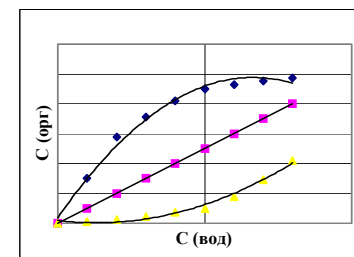


Рис.7.8. Изотермы экстракции: верхняя линия – ассоциаты образуются в органической фазе; средняя линия – ассоциаты не образуются; нижняя линия – ассоциаты образуются в водной фазе.

Это есть не что иное, как уравнение изотермы экстракции. Логарифмируя последнее выражение получаем уравнение прямой, не проходящей через начало координат и имеющей начало координат и наклоненной к оси абсцисс под углом 45°:

$$\lg C_{(орг)} = \lg D + \lg C_{(вод)}$$

При делении любого значения $C_{(орг)}$ на соответствующее значение $C_{(вод)}$ всегда получается одно и то же значение, равное D . Если представить график в координатах $C_{(орг)} / C_{(вод)}$ (абсцисса) - $C_{(вод)}$ (ордината), то получим прямую, параллельную оси абсцисс (рис.7.9, средняя линия). Следовательно, константа распределения (коэффициент распределения)

D не зависит от равновесных концентраций. Пример такого процесса представлен в табл.7.4.

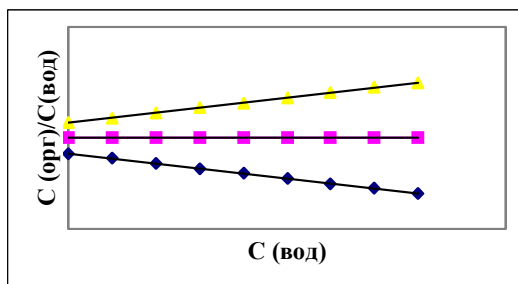


Рис.7.9. Зависимость $C_{(орг)}/C_{(вод)}$ от $C_{(вод)}$: верхняя линия – ассоциация в органической фазе; средняя линия – ассоциация не наблюдается; нижняя линия – ассоциация в водной фазе.

2. Экстрагируемое вещество образует ассоциат (димер) в органическом растворителе. В этом случае график зависимости $C_{(орг)}$ от $C_{(вод)}$ представляет собой кривую с выпуклостью, обращенной от оси абсцисс (рис.7.8, верхняя линия).

Таблица 7.4

Распределение масляной кислоты между изобутиловым спиртом и водой при 25°C

$C_{(орг)}$, моль/л	$C_{(вод)}$, моль/л	$-\lg C_{(орг)}$	$-\lg C_{(вод)}$	$C_{(орг)}/C_{(вод)}$
0.14	0.015	0.86	1.83	9.33
0.24	0.026	0.62	1.59	9.23
0.74	0.090	0.13	1.05	8.22
0.90	0.110	0.05	0.96	8.18
1.50	0.210	-0.17	0.68	7.14
2.10	0.310	-0.32	0.51	6.77
3.08	0.500	-0.48	0.30	6.16

Ассоциация происходит при относительно больших концентрациях распределяемого вещества. При малых концентрациях ассоциаты не образуются. Поэтому константу распределения K_D^0 находят экстраполяцией зависимости $C_{(орг)}/C_{(вод)}$ от $C_{(вод)}$ к нулевому значению $C_{(вод)}$.

3. Экстрагируемое вещество образует ассоциат в воде:



следовательно,

$$K_D = [A]_{(орг)}^n / [A_n]_{(вод)} = C_{(орг)}^n / C_{(вод)} \quad (7.15)$$

График зависимости $C_{(орг)}$ от $C_{(вод)}$ представляет собой кривую с выпуклостью, обращенной к оси абсцисс (рис.7.8, нижняя кривая). Константу распределения находят также экстраполяцией зависимости $C_{(орг)}/C_{(вод)}$ от $C_{(вод)}$ к нулевому значению $C_{(вод)}$ (рис.7.9., нижняя линия). В качестве примера в табл.7.4 приведены данные о распределении масляной кислоты между изобутиловым спиртом и водой.

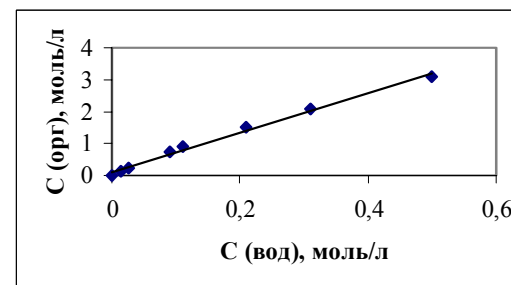


Рис.7.10. Взаимосвязь между концентрациями масляной кислоты в органической и водной фазах при экстракции ее изобутиловым спиртом (25°C).

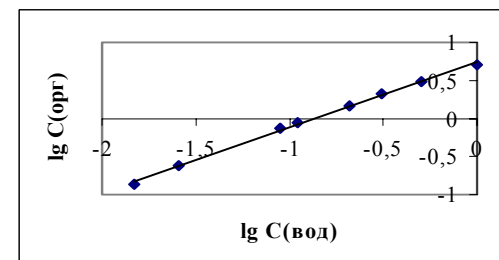


Рис.7.11. Графическое определение константы распределения и степени ассоциации n по данным экстракции масляной кислоты изобутиловым спиртом: $\lg \alpha = 1/n = 0.83$; $n = 1.2$; $\lg (K_D/n) = 0.71$; $\lg K_D = 0.71 \cdot 1.2 = 0.85$; $K_D = 7$.

Для определения констант в уравнении изотермы экстракции видоизменим уравнение (7.15)

$$\lg C_{(орг)} = (\lg K_D)/n + (\lg C_{(вод)})/n$$

По экспериментальным данным (табл.7.4) строят графики зави-

симостей $C_{(\text{орг})}$ от $C_{(\text{вод})}$ (рис. 7.10) или $\lg C_{(\text{орг})}$ от $\lg C_{(\text{вод})}$ (рис. 7.11), которые позволяют оценить константу распределения масляной кислоты изобутиловым спиртом K_D и степень ассоциации n .

Из рис. 7.11 очевидно, что пересечение прямой с осью ординат 0.71 соответствует величине $(\lg K_D)/n$ и тангенс угла наклона этой зависимости относительно оси абсцисс дает величину $1/n$. Дальнейшие расчеты приводят к величинам: $n = 1.2$ и $K_D = 7$.

VII.4.2. Определение константы гидратации

При экстракции из водного раствора в фазу экстрагента кроме распределяющегося вещества переходит и некоторое количество воды. С увеличением концентрации экстрагируемого вещества, например, органической кислоты НА, увеличивается и содержание воды в органической фазе, т.е. экстрагируемое вещество в органической фазе может находиться в виде гидрата $\text{НА} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Константа гидратации кислоты НА в органическом растворителе может быть определено соотношением:

$$K_e = [\text{НА} \cdot \text{H}_2\text{O}]_{(\text{орг})} / [\text{НА}]_{(\text{орг})} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{(\text{орг})}$$

При малой концентрации кислоты НА содержание несвязанной воды $[\text{H}_2\text{O}]_{(\text{орг})}$ практически равно растворимости воды $S(\text{H}_2\text{O})$ в данном экстрагенте, поэтому:

$$[\text{НА} \cdot \text{H}_2\text{O}]_{(\text{орг})} = K_e \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{(\text{орг})} \cdot S(\text{H}_2\text{O})$$

Коэффициент распределения кислоты НА можно записать так:

$$D = C_{(\text{орг})} / C_{(\text{вод})} = \{ [\text{НА}]_{(\text{орг})} + [\text{НА} \cdot \text{H}_2\text{O}]_{(\text{орг})} + 2[(\text{НА})_2]_{(\text{орг})} \} / C_{(\text{вод})} \quad (7.16)$$

Заменяя все слагаемые их значениями:

$$\begin{aligned} [\text{НА}]_{(\text{орг})} &= D_0' \cdot C_{(\text{орг})}; \\ [(\text{НА})_2]_{(\text{орг})} &= [(\text{НА})_2]_{(\text{орг})}^2 / K_2' = (D_0')^2 \cdot C_{(\text{вод})}^2 / K_2'; \\ [\text{НА} \cdot \text{H}_2\text{O}]_{(\text{орг})} &= K_e \cdot [\text{НА}]_{(\text{орг})} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{(\text{орг})} = K_e \cdot D_0' \cdot C_{(\text{вод})} \cdot S(\text{H}_2\text{O}), \end{aligned}$$

(где D_0' и K_2' – константы распределения и димеризации, вычисленные с учетом гидратации органической кислоты НА), и после преобразований получаем:

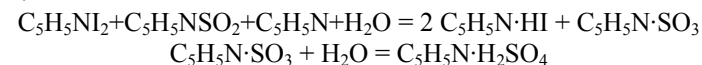
$$C_{(\text{орг})} / C_{(\text{вод})} = D_0' + D_0' \cdot K_e' \cdot S(\text{H}_2\text{O}) + 2(D_0')^2 \cdot C_{(\text{вод})} / K_2' \quad (7.17)$$

Общее содержание воды в органической фазе определяют по методу Фишера.

Определение воды в органических растворителях модифицированным методом Фишера было частично описано в Главе IV, «Иодометрия». Модификация автором данного пособия метода К.Фишера состояла в использовании в качестве растворителя реактива хлороформа, свободного от недостатков, присущих метанолу и диметилформамиду. Так, метанол, содержащийся в стандартном реактиве Фишера, является

не только растворителем, но и активно вступает в реакцию с растворителями, в которых определяют содержание влаги, с образованием новых молекул воды.

Реакция связывания воды реактивом Фишера протекает в две стадии:



Таким образом, во второй стадии $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_3$ реагирует не с растворителем – метанолом, а с водой, вследствие чего реактив на хлороформе взаимодействует с двойным количеством воды.

Реактив Фишера выражен в мг воды, оттитрованной 1 мл этого реактива. Его устанавливают, главным образом, по этиловому спирту, лимонной кислоте, содержащей молекулу воды, по алюмокалиевым квасцам и др. Нами при установлении титра использован тригидрат ацетата натрия, т.к. этот препарат достаточно чист, негигроскопичен, хорошо растворим в изучаемых растворителях и реактиве Фишера.

Установка для биамперометрического титрования состояла из плоской батареи, реохорда, милливольтметра М-1106, микроамперметра М1201 с шунтом, двух одинаковых платиновых электродов длиной 5 мм с диаметром 0.6 мм на расстоянии 1 см друг от друга, полумикробюретки с ценой деления 0.02 мл и магнитной мешалки ММ-2 для перемешивания раствора. Титровальная установка была собрана так, что обеспечивалась надежная изоляция реактива Фишера и проб для анализа от влаги и углекислоты воздуха. В боковой тубус титровальной колбы на 50 мл, снабженной нормальными шлифами, вводится электродная система, в другой тубус при установлении титра реактива вносится полая пробка с микробюксом и навеской тригидрата ацетата натрия. Затем в колбу вносят размешиватель магнитной мешалки, устанавливают скорость перемешивания. При предварительном электрометрическом титровании по току титранта израсходовано 0.59 мл реактива Фишера, а по окончании титрования пробы 12.42 мг тригидрата ацетата натрия отсчет по полумикробюретке равен 5.26 мл. Таким образом, на титрование образца израсходовано 4.67 мл титранта.

Титр реактива Фишера (T_Φ):

$$T_\Phi = K \cdot g / V = 0.4 \cdot 12.42 / 4.67 = 1.064 \text{ мг/мл}$$

где: $K = 0.4$ – доля воды в кристаллогидрате $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; g – навеска кристаллогидрата, мг; V – объем реактива Фишера, израсходованного на биамперометрическое титрование навески g , мл.

Пример. В сухую титровальную колбу через боковое ответвление микропипеткой вводили 1 мл хлороформа. Воду, содержащуюся в хлороформе и воздухе колбы, оттитровывали биамперометрически при по-

стоянном перемешивании магнитной мешалкой. При этом вначале ток практически равен 0 мкА, в точке эквивалентности ток резко возрастает. Затем в колбу вносят анализируемую пробу (0.5 мл или 395 мг ацетона) и титруют с двумя индикаторными электродами от 0 мкА до резкого увеличения тока. Объем реактива Фишера, пошедшего на оттитровывание воды в ацетоне, равен $V = 0.28$ мл. Содержание влаги (W) в ацетоне равно:

$$W = V \cdot T_{\text{Ф}} \cdot 100 / g_1 = 0.28 \cdot 1.064 \cdot 100 / 396 = 0.075\%$$

здесь g_1 - навеска пробы (ацетона), мг].

Найденное рассмотренным модифицированным методом общее содержание воды в органической фазе равно:

$$C(\text{H}_2\text{O}_{(\text{орг})}) = S(\text{H}_2\text{O}) + [\text{HA} \cdot \text{H}_2\text{O}]_{(\text{орг})}$$

Значение $[\text{HA} \cdot \text{H}_2\text{O}]_{(\text{орг})}$ введем в уравнение для расчета D (ур.7.16):

$$C_{(\text{орг})} / C_{(\text{вод})} = [C(\text{H}_2\text{O}_{(\text{орг})}) - (S(\text{H}_2\text{O})) / C_{(\text{вод})} + \{[\text{HA}]_{(\text{орг})} + 2[(\text{HA})_2]_{(\text{орг})}\} / C_{(\text{вод})}]$$

Отсюда получим

$$[C_{(\text{орг})} - C(\text{H}_2\text{O}_{(\text{орг})}) + S(\text{H}_2\text{O})] / C_{(\text{вод})} = \{[\text{HA}]_{(\text{орг})} + 2[(\text{HA})_2]_{(\text{орг})}\} / C_{(\text{вод})}$$

Преобразуем данное уравнение:

$$[C_{(\text{орг})} - C(\text{H}_2\text{O}_{(\text{орг})}) + S(\text{H}_2\text{O})] / C_{(\text{вод})} = D_0 + [2(D_0)^2 / K_2] \cdot C_{(\text{вод})} \quad (7.18)$$

В уравнениях (7.17) и (7.18) левые части равны, что приводит к выражению

$$D_0 + [2(D_0)^2 / K_2] \cdot C_{(\text{вод})} = D_0' + D_0' \cdot K_2 \cdot S(\text{H}_2\text{O}) + [2(D_0')^2 / K_2] \cdot C_{(\text{вод})} \quad (7.19)$$

Уравнения (7.17) и (7.18) соответствуют одному и тому же соотношению, поэтому

$$\text{tg } \alpha = 2(D_0)^2 / K_2 = 2(D_0')^2 / K_2'$$

С учетом этого соотношения из (7.19) получим:

$$D_0 = D_0' + D_0' \cdot K_2 \cdot S(\text{H}_2\text{O})$$

или

$$K_2 = (D_0 - D_0') \cdot [D_0' \cdot S(\text{H}_2\text{O})] \quad (7.20)$$

По экспериментальным данным обычно строят график зависимости $C_{(\text{орг})} / C_{(\text{вод})} = D$ от $C_{(\text{вод})}$. Затем в величину $C_{(\text{орг})}$ вносят поправку на $C(\text{H}_2\text{O}_{(\text{орг})})$ и $S(\text{H}_2\text{O})$ и строят график зависимости $[C_{(\text{орг})} - C(\text{H}_2\text{O}_{(\text{орг})}) + S(\text{H}_2\text{O})] / C_{(\text{вод})}$. Полученные графики позволяют определить константу гидратации.

В табл.7.5 представлены экспериментальные данные о распределении н-масляной кислоты между бензолом и водой, а на рис.7.12 показан пример графического определения по этим данным параметров экстракции этой кислоты и константы ее гидратации.

Как видно из рисунка 7.12, Y в точке пересечения верхней линии

с осью ординат $D_0 = 0.2$; точка пересечения нижней линии с осью ординат D: $D_0' = 0.11$; При растворимости воды в бензоле 0.0355 моль/л получим $K_2 = (0.20 - 0.11) / 0.11 \cdot 0.0355 = 24.4$.

Таблица 7.5

Распределение н-масляной кислоты между бензолом и водой при 25°C

$C_{(\text{вод})}$, моль/л	$C_{(\text{орг})}$, моль/л	$C(\text{H}_2\text{O}_{(\text{орг})})$, моль/л	$C_{(\text{орг})} - (\text{H}_2\text{O}_{(\text{орг})}) + S(\text{H}_2\text{O})$	D	Y
0.0106	0.0033	0.0345	0.0023	0.31	0.217
0.0200	0.0075	0.0356	0.0054	0.38	0.270
0.0300	0.0140	0.0357	0.0118	0.47	0.390
0.0560	0.0410	0.0390	0.0355	0.73	0.630
0.0670	0.0560	0.0400	0.0495	0.83	0.740
0.0790	0.0760	0.0410	0.0685	0.95	0.870
0.0950	0.1060	0.0440	0.0955	1.11	1.010

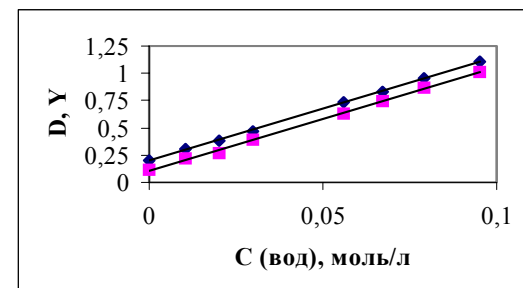


Рис.7.12. Определение константы гидратации K_2 н-масляной кислоты по данным экстракции ее бензолом: $\text{tg } \alpha = 2D_0'^2 / K_2 = 2(D_0')^2 / K_2 = 9.47$.

VII.4.3. Определение константы ионизации

Экспериментальные данные о распределении между двумя фазами позволяют вычислить константы ионизации электролита.

Для определения константы ионизации слабой кислоты или слабого основания должны быть известны некоторые величины:

а) константа распределения, найденная рассмотренными методами по данным об экстракции слабой кислоты из подкисленного раствора (или слабого основания из подщелоченного раствора);

б) объемы обеих фаз, т.е. величины r известны;

Таблица 7.6

**Определение константы ионизации 2-нафтиламина
экстракцией бензолом ($D_0 = 280$, $r = 10$)**

pH	R, %	$K_b \cdot 10^{10}$
1.1	3	1.12
1.9	12	1.63
2.3	30	1.30
2.7	56	1.05
3.4	80.5	1.50
3.7	86.9	2.00

Примечание: Среднее значение $K_b = 1.5 \cdot 10^{-10}$. Другими способами получена величина $K_b = 1.3 \cdot 10^{-10}$.

в) степень экстракции или коэффициент распределения, определяемая экспериментально (см. примеры выше);

г) pH в равновесном водном растворе (определяется экспериментально).

В табл. 7.6 приводится пример определения константы ионизации 2-нафтиламина расчетным способом.

Константа ионизации ионного ассоциата в органической фазе. Экстракционные данные позволяют вычислять константу ионизации δ ионного ассоциата в органической фазе:

$$(KA)_{(орг)} \leftrightarrow (K^+)_{(орг)} + (A^-)_{(орг)}$$

$$\delta = [K^+]_{(орг)} \cdot [A^-]_{(орг)} \cdot \gamma^2_{(орг)} / [KA]_{(орг)}$$

где $\gamma_{(орг)}$ - коэффициент активности ассоциата в органической фазе.

Коэффициент распределения D ассоциата может быть представлено уравнением:

$$D = \{[KA]_{(орг)} + [K^+]_{(орг)}\} / [K^+]_{(вод)}$$

Вводя в данное уравнение значение $[K^+]_{(вод)}$ из выражения для константы ионизации, а $[KA]_{(орг)} \} / [K^+]_{(вод)}$ из уравнения для константы экстракции

$$K_3 = [K^+A^-]_{(орг)} / \{[K^+]_{(вод)} \cdot [A^-]_{(вод)}\}$$

получим

$$D = K_3 \cdot [A^-]_{(вод)} \cdot \gamma^2_{(вод)} \cdot \{1 + \delta / ([A^-]_{(орг)} \cdot \gamma^2_{(орг)})\},$$

где K_3 – константа экстракции; $\gamma_{(вод)}$ – коэффициент активности ассоциата в водной фазе.

В зависимости от характера экстрагента может быть применено два варианта вычислений коэффициента распределения.

1. Диэлектрическая проницаемость экстрагента (органического растворителя) мала ($\epsilon = 3 \dots 5$). В таких растворителях соединение диссоциирует, как отмечалось нами ранее, очень плохо и константа иони-

зации составляет $\leq 10^{-11}$. Поэтому слагаемое $\{1 + \delta / ([A^-]_{(орг)} \cdot \gamma^2_{(орг)})\}$ будет практически равно единице. Тогда выражение для коэффициента распределения значительно упростится:

$$D = K_3 \cdot [A^-]_{(вод)} \cdot \gamma^2_{(вод)}$$

и D зависит от концентрации аниона в водной фазе. Если же эта концентрация постоянна, то и коэффициент распределения не изменяется при изменении концентрации катиона.

2. Диэлектрическая проницаемость экстрагента достаточно высока ($\epsilon = 10$ и более). Электролит при этом неплохо диссоциирует, константа диссоциации составляет $10^{-2} \dots 10^{-4}$. Будем иметь в виду, что при значительной диссоциации $\gamma_{(орг)} = 1$, а также $[A^-]_{(орг)} \cdot \gamma^2_{(орг)} \approx C_{(орг)}$ (где $C_{(орг)}$ – общая концентрация ассоциата в органической фазе). При $C_{(орг)} \rightarrow \infty$ имеем $K_3 \cdot [A^-]_{(вод)} \cdot \gamma^2_{(вод)} = \lim D \rightarrow D_\infty$, где D_∞ – предельное значение коэффициента распределения. Учитывая эти соображения, выражение для D можно записать в несколько иной форме:

$$D = D_\infty + D_\infty \cdot \delta / C_{(орг)}$$

Коэффициент D изменяется с изменением $C_{(орг)}$ даже при постоянной концентрации аниона в водной фазе.

Это по существу уравнение прямой и оно позволяет найти D_∞ и δ : для нахождения константы ионизации ассоциата определяют D при разных концентрациях одного из ионов, формирующих ассоциат, и при постоянной концентрации другого иона.

Таблица 7.7

Данные об экстракции хлорида бриллиантового зеленого изоамиловым спиртом при 25°C (водная фаза – 0.1 моль/л хлорида калия)

$C_{(орг)} \cdot 10^2$, моль/л	$1/C_{(орг)}$	$C_{(вод)} \cdot 10^5$, моль/л	D
0.89	112	0.55	1620
1.26	80	0.86	1460
1.43	70	1.02	1400
1.58	63	1.13	1390
1.76	56	1.31	1340
1.96	51	1.51	1300

В табл. 7.7 и на рис. 7.13 представлены данные об экстракции хлорида бриллиантового зеленого изоамиловым спиртом при 25°C. Концентрацию хлорид-ионов поддерживали постоянной: во всех опытах водный раствор содержал 0.1 моль/л хлорида калия.

С увеличением равновесных концентраций красителя коэффициент распределения закономерно уменьшается, что и следует из последнего уравнения. Графический анализ и обработка полученных результа-

тов методом наименьших квадратов (Прил. II) показывает, что в данном случае $D_{\infty} = 1050$ и $\delta = 4.8 \cdot 10^{-3}$.

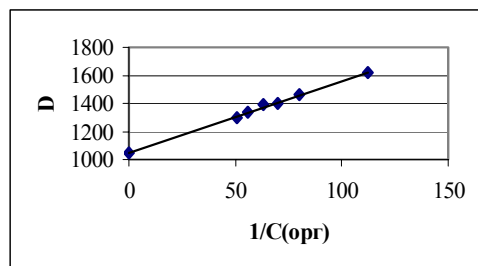
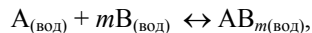


Рис.7.13. Определение константы ионизации δ хлорида бриллиантового зеленого по данным экстракции его изоамиловым спиртом.

VII.4.4. Определение константы образования молекулярных комплексов

Образование молекулярных комплексов, хорошо растворимых в воде и мало – в применяемых экстрагентах, представим следующим образом:



где A – экстрагируемое вещество; B – легко растворимое в воде органическое вещество, вводимое в водную фазу.

Константа образования комплекса AB_m ($K_{\text{обр}}$), коэффициент и константа распределения вещества A (D и K_D^0) могут быть представлены следующими уравнениями:

$$K_{\text{обр}} = [AB_{m(\text{вод})}] / [A]_{(\text{вод})} \cdot [B]_{(\text{вод})}^m \quad (7.21)$$

$$D = [A]_{(\text{орг})} / \{ [A]_{(\text{вод})} + [AB_{m(\text{вод})}] \}, \quad (7.22)$$

$$K_D^0 = [A]_{(\text{орг})} / [A]_{(\text{вод})} \quad (7.23)$$

Вводя в уравнение (7.22) вместо концентрации $[AB_{m(\text{вод})}]$ ее значение из (7.21) и после преобразований с учетом уравнения (7.23) приходим к виду:

$$D = K_D^0 / \{ 1 + K_{\text{обр}} \cdot [B]_{(\text{вод})}^m \},$$

откуда получим

$$\lg (K_D^0/D - 1) = \lg K_{\text{обр}} + m \lg [B]_{(\text{вод})}$$

Полученное уравнение прямой позволяет вычислить как m , так и $K_{\text{обр}}$ следующим образом. При малых концентрациях вещества A и достаточно больших концентрациях вещества B экспериментально находят значения коэффициента распределения D .

Таблица 7.8

Данные об экстракции 2-нафтиламина н-гексаном в присутствии диэтиленгликоля при 25°C ($K_D^0 = 10.8$)

С _{дэг} , моль/л	lg С _{дэг}	D	(K_D^0/D) – 1	lg [(K_D^0/D) – 1]
1	0	6.3	0.71	–0.15
2	0.30	3.7	1.92	0.28
3	0.48	2.3	3.70	0.57
4	0.60	1.4	6.71	0.83

При этом равновесная концентрация вещества B в водной фазе практически равна известной начальной концентрации. Константу K_D^0 находят как отношение равновесных концентраций A и в отсутствие B (см. уравнение 7.23).

В подтверждение сказанному в табл.7.8 приводятся данные экстракции 2-нафтиламина н-гексаном в присутствии диэтиленгликоля (ДЭГ).

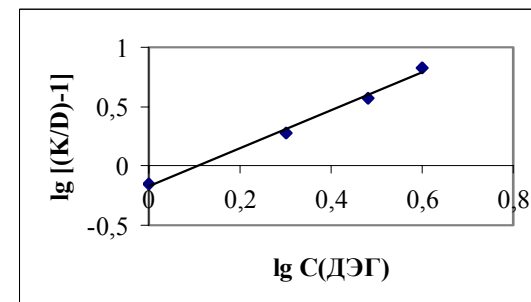


Рис.7.14. Графическое определение константы образования $K_{\text{обр}}$ молекулярного комплекса 2-нафтиламина с диэтиленгликолем по данным экстракции 2-нафтиламина н-гексаном ($\lg \alpha = m = 1.54$; $K_{\text{обр}} = \text{antilog } (-0.15) = 0.7$).

График, построенный в координатах $\lg [(K_D^0/D) - 1] - \lg C(\text{ДЭГ})$ (рис.7.14), дает возможность оценки $K_{\text{обр}} = 0.7$. Это свидетельствует об образовании ассоциата состава $C_{10}H_7NH_2 \cdot 1.5[O(CH_2CH_2OH)_2] \cdot qH_2O$.

Величина $\lg [(K_D^0/D) - 1]$ в точке пересечения графической зависимости с осью ординат составляет -0.15 , что приводит к значению $K_{\text{обр}} = 0.7$, а тангенс угла наклона графической зависимости к оси $\lg C_{\text{дэг}}$, равный $m = 1.54$, свидетельствует о составе комплекса (вернее, о числе

молекул диэтиленгликоля).

VII.4.5. Определение чисел гидратации (сольватации) хлорида калия

В главе I данного пособия отмечалось, что числа гидратации могут быть определены методом высаливания (определение суммарного количества моль воды при гидратации NaCl после растворения соли и фенола). Отметим в связи с этим, что высаливание заключается в уменьшении количества свободной воды, не участвующей в гидратации соли. По уменьшению растворимости неэлектролита или слабого электролита в солевых растворах можно найти количество воды, образующей гидраты, а, значит, и вычислить числа гидратации, т.е. число молей воды, гидратирующих 1 моль соли.

1. Число гидратации ионов калия и хлорида в соединении хлорид калия можно оценить теоретически, применяя уравнения для сольватных чисел (см. Главу I).

2. Для определения чисел гидратации можно воспользоваться экспериментальными данными о распределении неэлектролита между экстрагентом и водой или соевым раствором.

По аналогии с методом определения чисел гидратации KCl (метод высаливания) по растворимости фенола в воде, можно определять числа гидратации указанных ионов по растворимости о-нитрофенола в воде и в 1М растворе хлорида калия. Например, растворимость о-нитрофенола в воде составляет 0.21 г на 100 г воды, а в 50 мл (50 г) составляет 0.105 г. Экспериментально установлено, что растворимость о-нитрофенола в 1М растворе хлорида калия составляет 0.055 г в 50 мл раствора ($\rho = 1044$ г/л).

Исходя из этих данных можно определить суммарное число гидратации ионов калия и хлорида в воде (расчеты приведены в п.3).

3. Пусть отношение между количествами растворенного вещества и воды в насыщенном растворе этого вещества представлено отношением $S_{(вод)}/W$, где $S_{(вод)}$ - растворимость вещества в воде, моль/л, W - содержание воды в растворе, моль/л, а растворимость вещества в растворе, содержащем C моль/л соли, обозначим через S_c моль/л.

Число гидратации n , тогда в гидрате связано $n \cdot C$ моль воды. Если 1 л солевого раствора содержит W_c моль воды, то в растворении неэлектролита участвует $(W_c - n \cdot C)$ моль воды. Если принять во внимание, что отношение между количествами неэлектролита и несвязанной воды не изменяется в присутствии солей, то можно записать соотношение:

$$S_{(вод)}/W = S_c/(W_c - n \cdot C)$$

Количество воды, содержащейся в солевом растворе, можно найти следующим образом:

$$W_c = (\rho_c - M_c \cdot C)/M_b \text{ (моль/л)}$$

Здесь ρ_c - плотность раствора соли, г/л; M_c и M_b - соответственно масса 1 моль соли и воды, г/моль.

Комбинируя последние два уравнения и учитывая, что $W = \rho_b/M_b$, а величина S_c/S_b согласно уравнений Сеченова

$$\lg(S_b/S_c) = k \cdot C$$

$$\lg(D/K_D^0) = k \cdot C$$

(где S_b и S_c - растворимость вещества в воде и в растворе соли, моль/л; k - константа, характеризующая высаливающее действие соли по отношению к данному веществу - константа высаливания) равна:

$$n = (\rho_c - \rho_b \cdot K_D^0/D)/M_b \cdot C - M_c/M_b$$

В данном уравнении ρ_b - плотность воды (998.2 г/л при 20°C).

Приведем некоторые данные опытов.

Растворимость о-нитрофенола в воде равна $m_1 = 0.21$ г/100г, в 100 г 1М раствора хлорида калия равна $m_2 = 0.1526$ г. Тогда

$$S_b = m_1 \cdot 1000/M \cdot 100 = 0.21 \cdot 1000/139.11 \cdot 100 = 0.01509 \text{ моль/л}$$

$$S_c = m_2 \cdot 1000/M \cdot 100 = 0.1526 \cdot 1000/139.11 \cdot 100 = 0.01097 \text{ моль/л}$$

$$W_c = (1044 - 74.5 \cdot 1)/18 = 53.86 \text{ моль/л}$$

$$S_b/W = S_c/(W_c - n \cdot C)$$

$$n \cdot C \cdot S_b = S_b \cdot W_c - W \cdot S_c$$

$$n = (0.01509 \cdot 53.86 - 55.5 \cdot 0.01097)/1 \cdot 0.01509 = 13.5.$$

Это один из способов определения гидратного числа. Второй способ заключается в следующем.

$$\lg(S_b/S_c) = \lg(0.01509/0.01097) = k \cdot C = k \cdot 1,$$

$$k = 0.138.$$

$$\lg(D/K_D^0) = 0.138 \text{ или } D/K_D^0 = 1.3755,$$

$$n = (1044 - 998.2 \cdot 1/1.3755)/18 \cdot 1 = 13.5.$$

В табл.7.9 приведены экспериментальные данные для вычисления числа гидратации KCl по экстракции о-нитрофенола изобутанолом из водных растворов.

Таблица 7.9

Определение чисел гидратации KCl при 20°C

C_{KCl} , моль/л	K_D^0/D	ρ_{KCl} , г/л	$\rho_b \cdot K_D^0/D$	$\rho_{KCl} -$ $\rho_b \cdot K_D^0/D$	n
1.0	0.728	1044	725.7	318.3	13.5
2.0	0.530	1088	528.7	559.3	11.4
2.5	0.452	1109	451.0	658.0	10.5
3.7	0.309	1160	308.1	851.9	8.6

Как видно, с увеличением концентрации хлорида калия его гидратация уменьшается. Найденные числа гидратации в школе И.М.Коренмана, хотя и выражают несколько завышенное суммарное количество воды для гидратации KCl, находятся в соответствии со значениями других исследователей, вычисленными разными методами.

VII.4.6. Термодинамические параметры экстракции растворенного вещества

Любая константа равновесия, в том числе и константа распределения в методе экстракции, связана с термодинамическими параметрами процесса, в нашем случае – экстракции:

$$\ln K_D^0 = \Delta H/RT + \Delta S/R$$

где ΔH – изменение энтальпии (теплота экстракции), Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(К·моль)); T – температура по шкале Кельвина, К; ΔS – изменение энтропии, Дж/(К·моль).

При экзотермическом процессе теплота экстракции имеет отрицательное значение, при эндотермическом – положительное.

С учетом констант и десятичного логарифма, можно записать:

$$\lg K_D^0 = (\Delta H/(2.303 \cdot 8.314 \cdot T) + \Delta S/(2.303 \cdot 8.314)) = \Delta H/(19.15 \cdot T) + \Delta S/19.15$$

В ходе эксперимента определяют константы распределения вещества между экстрагентом и водой при различных температурах и по полученным результатам строят график зависимости $\lg K_D^0$ от $10^3/T$. По углу наклона прямой ($\operatorname{tg} \alpha = \Delta H/19.15$) можно определить величину ΔH процесса, а затем вычислить изменение энергии Гиббса при экстракции ΔG (Дж/моль):

$$\Delta G = -RT \ln K_D^0 = -19.15 \cdot T \cdot \lg K_D^0$$

и изменение энтропии:

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$$

В табл. 7.10 и рис. 7.15 представлены данные об эндотермическом процессе экстракции салициловой кислоты циклогексаном из водных растворов при различных температурах. Из рис. 7.15 видно, что тангенс угла наклона зависимости к оси абсцисс и предпоследнее уравнение дадут возможность определения термодинамических характеристик процесса экстракции салициловой кислоты циклогексаном.

Так, $\operatorname{tg} \alpha = \Delta H/19.15 = -2.3 \cdot 10^3$, тогда $\Delta H = -2.3 \cdot 10^3 \cdot 19.15 = -4.4 \cdot 10^4$ Дж/моль (или $\Delta H = -440$ кДж/моль), а рассчитанные величины $\Delta G = -19.15 \cdot T \cdot \lg K_D^0$ и $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$ при соответствующих температурах даны в табл. 6.8.

Таблица 7.10

Термодинамические параметры экстракции салициловой кислоты циклогексаном из водных растворов

T, K	$10^3/T$	K_D^0	$\lg K_D^0$	ΔG , Дж/моль	ΔS , Дж/моль
297	3.36	0.096	-1.02	5678	129
302.5	3.31	0.138	-0.86	4974	129
305	3.26	0.156	-0.81	4723	129
309	3.23	0.200	-0.70	4136	129
313	3.19	0.250	-0.60	3590	129
320	3.12	0.360	-0.44	2691	129
328	3.05	0.540	-0.27	1696	129

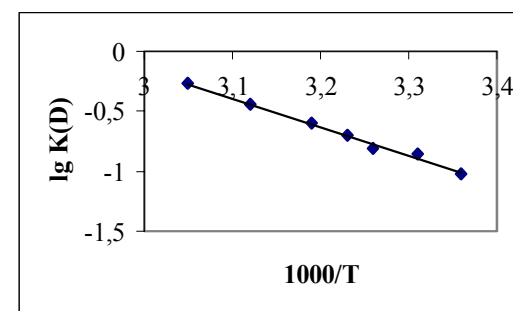


Рис. 7.15. Температурная зависимость $\lg K_D^0$ при экстракции салициловой кислоты циклогексаном.

VIII. ВЕСОВОЙ АНАЛИЗ

VIII.1. Общая характеристика весового анализа

Казалось бы, что после рассмотрения осадительного титрования можно без лишних объяснений перейти к выполнению практической части весового метода анализа. Как будет показано впоследствии, рассматриваемый метод, в принципе отличный от волюмометрических (объемных) методов, обладает рядом отличительных признаков и нюансов, не вполне адекватных объемному осадительному титрованию.

Весовым анализом называют метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений точно известного постоянного состава.

Непосредственное выделение из анализируемого продукта определяемого вещества или его составных частей в химически чистом состоянии представляет во многих случаях трудную, а порой неосуществимую задачу. Поэтому очень часто определяемое вещество выделяют в осадок в виде соединения определенного состава. Для этого взвешенное количество (навеску) анализируемого вещества переводят в раствор, к полученному раствору прибавляют соответствующий реактив, вступающий во взаимодействие с одним из компонентов анализируемой смеси с образованием малорастворимого соединения. При этом определяемая составная часть анализируемого вещества (катионы или анионы) выделяется из раствора в виде практически нерастворимого осадка. Выделившийся осадок отделяют от раствора фильтрованием через соответствующий фильтр (с красной, синей или белой лентой) или центрифугированием, промывают с целью удаления всех растворимых в данном растворителе примесей, высушивают или прокаливают до постоянной массы и взвешивают на аналитических весах, затем определяют массу или количество определяемого вещества.

VIII.2. Классификация методов весового анализа

Все известные многочисленные весовые определения можно разделить на три большие группы методов, а именно: **методы выделения, осаждения и отгонки**, значительно отличающиеся по процедуре выполнения и по другим признакам.

VIII.2.1. Методы выделения

В методах выделения определяемый компонент с помощью ряда процессов или операций количественно выделяют в свободном состоянии из анализируемого вещества и взвешивают на аналитических весах. Так, например, количественно определяют золото и медь в сплаве.

При растворении определенной навески сплава золота и меди, содержащего другие примеси в разных соотношениях, в царской водке (к водке – смеси спирта с водой никакого отношения не имеющей), получают раствор, содержащий ионы золота и меди. [Интересно, что название царской водки имеет лирический оттенок: как известно, при выезде за границу царь – впрочем, как любой отъезжающий, – хотел прожить там безбедно, обеспечив всем необходимым многочисленную челядь и высокопоставленную свиту, желая активно участвовать во всех тусовках, говоря современным языком. Для достижения этой цели, как обычно, не хватает небольшого количества золота или других драгоценных металлов. Поэтому необходимое количество презренного металла растворялось в смеси азотной (1 часть) и соляной (3 части) кислот, а на таможене солидная емкость выдавалась за содержимое с водкой. Ну а там, далеко за пределами малой родины какой-нибудь химик, вроде нас с вами (господа студенты, бакалавры, магистры, аспиранты, преподаватели), восстанавливал слиток, как мы увидим позже, раствором пероксида водорода и цель оправдывала средства. Вот почему мы теперь говорим о царской **водке**, как отмечалось выше, ничего общего не имеющей с благородным напитком и представляющей собой, упаси боже, смесь сильных минеральных кислот]. При добавлении к полученному раствору пероксида водорода, восстанавливающего ионы золота до элементарного золота и не взаимодействующего с ионами меди, все золото выделяется в элементарном состоянии. Затем выделившееся золото отфильтровывают, промывают разбавленным раствором хлороводородной кислоты от посторонних примесей (вернее растворяют примеси), помещают вместе с фильтром в предварительно взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, прокаливают для удаления летучих примесей и после охлаждения взвешивают. По массе выделившегося золота судят о его содержании в анализируемом сплаве.

Для определения меди поступают в дальнейшем следующим образом. Через промывные воды и фильтрат, оставшийся после отделения золота, пропускают электролизер с системой электродов постоянный электрический ток. Тогда на предварительно взвешенном, инертном по отношению к анализируемому раствору платиновом катоде количест-

венно выделяется металлическая медь. По увеличению массы катода судят о содержании меди в сплаве.

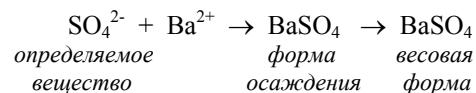
Таким образом, если описанный метод определения золота в сплаве называется **весовым**, то определение меди рассмотренным методом называется **электровесовым**. Применяя комбинированные методы (весовой и физико-химические) можно анализировать не только указанный сплав, но и любой другой.

Другим примером является определение процентного содержания золы в твердом топливе, основанное на сжигании и прокаливании до постоянной массы навески топлива в предварительно подготовленном и взвешенном тигле. Оставшуюся в тигле золу взвешивают. По массе этой золы вычисляют ее процентное содержание в данном образце твердого топлива.

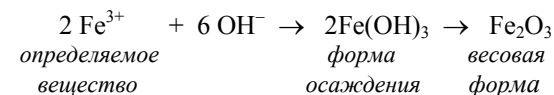
VIII.2.2. Методы осаждения

В методах осаждения определяемый компонент количественно осаждают химическими способами в виде малорастворимого соединения строго определенного состава. Выделившийся осадок промывают, проверяют полноту осаждения, отфильтровывают, высушивают и прокаливают. При этом осадок большей частью превращается в новое вещество точно известного состава, которое после предварительной подготовки взвешивают на аналитических весах. В весовом анализе различают: **форму осаждения**, т.е. форму, в виде которой осаждают определяемое вещество, и **весовую форму** - форму, в виде которой определяют вещество взвешивают. Весовая форма может иметь ту же формулу, что и форма осаждения, а иногда и другую.

Например, при определении сульфат-ионов весовым методом путем осаждения их ионами бария, формула осаждаемой формы (осадка) и формула весовой формы при соблюдении всех требуемых условий анализа одна и та же. Схему такого определения представим следующим образом:



В некоторых случаях при весовом методе определения путем осаждения формула весовой формы, как отмечалось выше, отличается от формулы осадка. Например, при определении ионов железа, осаждаемых в виде гидроксида железа при повышенной температуре и последующем прокаливании, схема определения будет следующая:

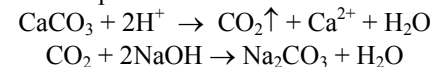


VIII.2.3. Методы отгонки

В методах же отгонки определяемый компонент количественно отгоняют в виде летучего соединения. Отделение определяемой части осуществляется путем нагревания анализируемого вещества или летучих продуктов. Методы отгонки бывают прямые и косвенные.

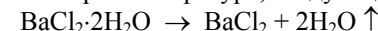
Прямые методы отгонки. Определяемый летучий компонент поглощают специфическим поглотителем и по увеличению массы последнего вычисляют количество определяемого компонента.

Примером прямого весового определения летучего вещества является определение CO_2 в карбонатных породах, основанное на разложении при нагревании карбонатов кислотами:



Образец карбоната разлагают в специальных закрытых для контакта с внешней средой приборах, позволяющих улавливать выделяющийся диоксид углерода. Содержание CO_2 вычисляют по увеличению массы поглотительной трубки с предварительно подготовленной и взвешенной до постоянного веса натронной известью ($\text{CaO} + \text{NaOH}$). Несложные вычисления дадут результат количественного анализа карбонатной породы.

Косвенные методы отгонки. В косвенных методах определения узнают массу остатка вещества после полного удаления определяемого вещества при разложении его различными методами. Разность в массе до и после отгонки определяемого вещества дает возможность вычислить количество определяемого компонента. Схема подобного определения, осуществляемого при температуре, следующая:



Косвенные способы весовых определений применяют при установлении влажности тех или иных материалов, кристаллизационной воды в кристаллогидратах, как было показано несколько выше, потерь при прокаливании и т.п.

VIII.3. Преимущества и недостатки весового анализа

Весовые методы анализа считаются достаточно чувствительными и позволяют с относительно большой точностью определять в данном

образце анализируемого вещества количественное содержание отдельных компонентов или (если дан раствор) концентрацию их в растворе. Весовой анализ пригоден для определения очень многих металлов в виде катионов и неметаллов (в виде анионов), составных частей сплавов, руд, силикатов, органических соединений и т.д.

Существенным недостатком весового метода анализа является большая длительность выполнения определения, намного превосходящая длительность определений, осуществляемых посредством объемных методов анализа. Не будем забывать о чувствительном расходе электрической энергии, что по-прежнему является актуальным.

По этой причине методы весового анализа начинают утрачивать свое прежнее значение. В последнее время их заменяют современными прецизионными экспрессными химическими и физико-химическими методами анализа.

Однако весовые методы, отличающиеся большой точностью, по-прежнему полностью сохраняют свое значение при арбитражных (спорных) анализах и широко применяются при выполнении научно-исследовательских работ для сравнения аналитических данных, полученных разными методами, так как любой метод характеризуется неодинаковой чувствительностью, воспроизводимостью и точностью. При помощи весового анализа ведут определения с точностью до 0.01-0.005%, что зачастую превосходит точность некоторых объемных методов. Поэтому классический весовой метод анализа, наряду с другими известными методами, остается предметом изучения и применения в количественном анализе.

VIII.4. Техника весового анализа

VIII.4.1. Взятие и растворение навески

Величина навески вещества, подвергаемого исследованию, влияет на точность анализа. ***Чем больше величина навески анализируемого вещества, как будет показано несколько позже, тем выше относительная точность результатов анализа.***

Зная приблизительное содержание компонентов в исследуемой пробе анализируемого вещества или его формулу, можно варьировать навеской. Так как кристаллические и аморфные осадки обладают разным объемом (кристаллические осадки занимают меньший объем, но вероятность заполнения пор фильтровальной бумаги или любого фильтра, в том числе стеклянного, выше, что отрицательно сказывается на скорости отделения осадка от фильтрата, в то время как аморфные

осадки отличаются большим объемом), то и величина навески должна быть различной. Получаемый в ходе анализа ***осадок не должен быть большим, так как при этом возникают экспериментальные трудности и требуется больше времени для анализа. В то же время величина осадка должна быть достаточной для того, чтобы было удобно с ней оперировать. Кроме того, применение слишком малых навесок приводит к появлению значительных относительных ошибок при работе с весами. В практической работе следует учитывать все эти факторы.***

Примем, что в весовом анализе допустимая ошибка при взвешивании не должна превышать 0.1%. Обычно аналитические весы дают возможность взвешивать с точностью до 0.0001 г, тогда при относительной ошибке $\pm 0.1\%$ минимальная навеска должна быть рассчитана следующим образом. При взвешивании 1 г с ошибкой ± 0.0001 г ошибка составляет $0.0001 \cdot 100/1 = \pm 0.01\%$, но при взвешивании 0.1 г ошибка достигает предельной величины, т.е. $0.0001 \cdot 100/0.1 = \pm 0.1\%$. Приведенный пример замечательным образом иллюстрирует увеличение относительной ошибки при небольшой навеске.

Следовательно, минимальная навеска, которую можно взвешивать на обычных аналитических весах, применяемых в аналитических лабораториях высших учебных заведений, лабораториях научных учреждений и промышленных предприятий, не должна быть меньше 0.1 г. ***Отметим, что чем меньше процентное содержание (массовая или весовая доли) определяемого компонента в пробе, тем больше должна быть навеска анализируемого вещества в весовом анализе.***

VIII.4.2. Взятие навески для анализа

Излишне напоминать, что от точности, с которой взята навеска анализируемого вещества, зависит точность, правильность в некоторых случаях и достоверность результатов анализа.

При взятии навески особые затруднения вызывают гигроскопические и тем более летучие вещества и это требует дополнительных навыков и соблюдения специальных условий при отборе проб путем взвешивания. В частности, при взятии навесок легколетучих веществ применяют тонкостенные ампулы, из которых перед их заполнением тщательно удаляют воздух, что, согласитесь, вызывает еще одну трудность.

Для взятия точных навесок твердых веществ, особенно при взвешивании анализируемого вещества на конечной стадии, как правило, применяют часовые стекла, специальные пробирки и бюксы, а для жид-

ких веществ - капельницы, маленькие колбы вместимостью 1-2 мл и др. Сказанное свидетельствует о тщательной подготовке к опыту и проведению весового анализа.

VIII.4.3. Перенесение навески твердого вещества

При этом возможен следующий сценарий событий.

а) Тщательно взвешенный на аналитических весах бюкс с навеской осторожно берут с чашки весов и содержимое аккуратно высыпают в стакан для дальнейшей работы с пробой. Затем несильно и осторожно постукивают по стенкам бюкса стеклянной палочкой. После перенесения навески в стакан бюкс с неизбежным остатком навески (пыльцой) снова взвешивают на аналитических весах. Тогда величину взятой навески образца для анализа определяют как разность между массой бюкса с навеской и массой бюкса после высыпания навески.

б) В предварительно взвешенный на аналитических весах пустой бюкс помещают пробу с анализируемым веществом и взвешивают его, после этого бюкс с навеской осторожно (чтобы не сбить равновесие весов) берут с чашки весов и не менее осторожно опрокидывают над стаканом. Затем остаток навески (пыльцу) смывают в стакан (с перенесенной пробой) дистиллированной водой из промывалки. В этом случае величина навески определяется как разность между массой бюкса с навеской и массой чистого бюкса, определенными на аналитических весах.

При перенесении навески в стакан следует тщательно следить за тем, чтобы не были потеряны даже незначительные количества анализируемого вещества.

VIII.4.4. Растворение навески

Вещества, плохо растворимые или вовсе нерастворимые в холодной воде, растворяют при слабом нагревании на водяной или воздушной бане в химических стаканах (колбах). Стакан закрывают часовым стеклом выпуклой поверхностью вниз, а если растворение проводят в колбе, то в нее вставляют стеклянную воронку для конденсирования паров в жидкость.

Иногда же растворение лучше вести в фарфоровых чашках, накрытых часовым стеклом поверх стеклянного или армированного треугольника также выпуклой стороной вниз. *Такого рода предосторожности значительно облегчают подготовку к анализу пробы, а рас-*

творение в разбавленных или концентрированных кислотах обычно выполняют под тягой.

VIII.4.5. Техника осаждения

Количество растворителя. Когда из раствора взятой пробы осаждают кристаллический осадок, пробу разбавляют водой с таким расчетом, чтобы получить примерно 0.1н. раствор. В этом случае объем раствора, содержащего 0.1 моль основной части анализируемого вещества, равен 1000 мл, то из следующей пропорции

$$\begin{aligned} 0.1 \cdot \mathcal{E} &= 1000 \text{ мл} \\ a &= V \text{ мл} \end{aligned}$$

находим V - объем полученного 0.1 н. раствора вещества

$$V = 1000 \cdot a / 0.1 \cdot \mathcal{E} \text{ (мл)}$$

В данном случае не требуется большой точности объема и обычно объем воды, взятой для растворения пробы, приравнивают к объему раствора, полученного после растворения пробы, хотя для более точных оценок потребовалось бы учитывать плотность раствора, перевод его в объем и т.д., но вполне приемлемо приведенное допущение, которое не может сказаться на точности выполнения анализа, потому что количество или масса пробы при этом не изменяется.

Если из раствора осаждают аморфный осадок, то навеску растворяют в минимальном количестве воды, чтобы получить достаточно концентрированный раствор.

Количество осадителя. Для осаждения кристаллических и аморфных осадков (суть которого будет изложена позже) количество раствора осадителя должно быть примерно в 1.5 раза больше рассчитанного.

Если имеется готовый раствор осадителя с определенной концентрацией, то рассчитанный объем раствора осадителя отмеривают с точностью 0.1-0.2 мл. Если же готового осадителя нет, то его готовят с учетом навески сухого вещества, взятого для анализа.

Для получения кристаллических осадков нужно пользоваться разбавленными растворами осадителя, поэтому раствор осадителя разбавляют примерно до 50...60 мл, а для осаждения аморфных осадков пользуются достаточно концентрированными растворами осадителя из расчета, что отмеренный объем осадителя должен быть не более 5-7 мл.

Осаждение. Как правило, осаждение ведут при нагревании в том же сосуде, в котором была растворена проба. Так как техника осаждения аморфных и кристаллических осадков неодинакова, то более под-

робно остановимся на каждом из осадении, тем более, что при этом получаются осадки различных размеров.

Осаждение кристаллических осадков. Кристаллические осадки осаждают при нагревании на водяной или воздушной бане, не доводя раствор до кипения. Дело в том, что добавление осадителя к кипящему раствору с определяемым веществом может вызвать резкое выделение пара и разбрызгивание, что может привести к значительной потере анализируемого вещества, а если осадитель имеет летучую форму, как раствор аммиака, то результаты анализа могут быть искажены в связи с испарением осадителя при высокой температуре, большей $60...70^{\circ}\text{C}$. Раствор осадителя приливают медленно по каплям и по стенкам стакана, лучше капли направлять на стеклянную палочку, находящуюся в стакане, при непрерывном (или периодическом – во втором случае) помешивании раствора стеклянной палочкой, обычно имеющей на конце кусочек резиновой трубки для предохранения стакана от царапин и появления трещин при неосторожной работе. В конце осаждения стеклянную палочку следует промывать дистиллированной водой над тем же стаканом. После того, как осадок выпадет и соберется на дне стакана, а жидкость над осадком станет достаточно прозрачной, к ней приливают несколько капель реактива, т.е. осадителя для полноты осаждения. При этом не должно появляться помутнения раствора над осадком. Полученный кристаллический осадок отфильтровывают не сразу, а после отстаивания на водяной бане в течение одного или нескольких часов в накрытом часовым стеклом стакане. Эта процедура называется *созреванием осадка*.

Осаждение аморфных осадков. Обычно аморфные осадки получают из горячих концентрированных растворов и концентрированными растворами осадителя при его быстром приливании. Это приводит к получению осадков с минимальной поверхностью.

Во избежание пептизации аморфного осадка к нему добавляют 100-150 мл горячей дистиллированной воды и быстро фильтруют через соответствующий фильтр.

VIII.4.6. Фильтрация и промывание осадков

Фильтрация. В весовом анализе обычно пользуются беззольными фильтрами, сгорающими почти полностью и без остатка. При этом масса получающейся золы составляет в зависимости от размеров применяемого фильтра 0.00005-0.00009 г. Учитывая незначительность такой массы и чувствительность аналитических весов (обычно не превышающей ± 0.0001 г), массой золы можно пренебречь. Если имеются

аналитические весы с большей чувствительностью, то необходимо учитывать при дальнейших расчетах массу золы, указанную на обертке пачки фильтров. В большинстве случаев массу золы от прокалывания бумажного фильтра не учитывают.

Отметим, что в зависимости от размеров частиц полученного осадка применяют бумажные фильтры разной степени пористости. В России выпускают три сорта беззольных фильтров:

1) **синяя лента** – медленнофильтрующий для мелкозернистых осадков типа BaSO_4 , скорость фильтрации не более 10 мл/мин (если диаметр фильтра 9 см и фильтруется дистиллированная вода при температуре 20°C и давлении 500 мм.вод.ст.);

2) **белая лента** – среднефильтрующий для осадков средней зернистости со скоростью фильтрации не более 20 мл/мин;

3) **красная лента** – быстрофильтрующий для крупнозернистых и аморфных осадков типа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ со скоростью фильтрования не более 40 мл/мин.

Средний диаметр *пор фильтров* составляет: для обыкновенной фильтровальной бумаги 3.5...10 мкм, для уплотненной – 1...2.5 мкм.

Размер фильтра определяется величиной осадка, а не объемом фильтруемой жидкости. При фильтровании следует иметь в виду, что осадком заполняется не более одной трети фильтра, а размер воронки подбирают таким образом, чтобы края фильтра были на 0.5-1 см ниже края воронки.

При сливании жидкости на выбранный фильтр нужно пользоваться стеклянной палочкой для перемешивания раствора в процессе осаждения. Эту палочку обычно держат левой рукой в вертикальном положении над воронкой с фильтром, не касаясь ею бумаги, чтобы не проткнуть фильтровальную бумагу, но достаточно близко к осадку над фильтром. Правой рукой берут стакан с фильтруемой жидкостью, прикладывают носик стакана к палочке и осторожно начинают сливать жидкость на фильтр до тех пор, пока он не будет заполнен примерно на 2/3. Подождав, пока жидкость через воронку не стечет в стакан для фильтрования, снова наливают фильтруемую жидкость и эту операцию повторяют несколько раз. Остающийся на дне стакана осадок промывают декантацией так называемой промывной жидкостью, содержащей одну-две капли раствора, обычно NH_4NO_3 , в соответствующей среде и несколько миллилитров дистиллированной воды. Закончив фильтрование, осадок количественно переносят на фильтр, внутреннюю поверхность стакана ополаскивают и жидкость аккуратно выливают на фильтр, а частицы осадка на стенках и дне стакана протирают стеклянной палочкой с резиновым наконечником и маленькими кусочками беззольной

фильтровальной бумаги, которые затем помещаются в фильтр. Стакан и палочку ополаскивают промывной жидкостью и выливают ее в воронку с осадком, затем осадок на фильтре должен быть промыт. При промывании осадка на фильтре струю жидкости из промывалки направляют в воронку так, чтобы жидкость стекала сверху вниз и осадок заполнял внизу вершину конуса фильтра. Промывание проводят несколько раз, не забывая, что жидкость должна заполнять пространство фильтра не выше 1 см от его верхнего края.

Для получения весовой формы осадок рекомендуется высушить в сушильном шкафу, затем приступают к прокаливанию (иногда без высушивания в шкафу) обычно в фарфоровых тиглях, предварительно промытых, высушенных и прокаленных до постоянной массы в муфельной печи в тех же условиях, в которых затем будет прокаливаться осадок (при этом осаждаемая форма осадка переходит в весовую).

Сжигание и прокаливание фильтра с осадком. Обычно сжигают фильтр с осадком после высушивания, но иногда сжигают влажный фильтр. Для этого фильтр с осадком осторожно заворачивают в форме конверта и помещают в предварительно взвешенный тигель, который переносят в муфельную печь с помощью щипцов. После сжигания и прокаливания в муфельной печи в течение примерно одного часа при температуре, указанной в методике весового определения вещества, печь выключают и минут через 15-20 тигель *осторожно* вынимают из печи подогретыми тигельными щипцами и ставят в эксикатор. Эксикатор закрывают пришлифованной стеклянной крышкой и через 40-50 мин, иногда гораздо позже, остывший тигель взвешивают на аналитических весах с точностью до 0.0002 г. Для достижения точности результата прокаливание тигля с весовой формой проводят не менее двух раз. Если разность результатов двух параллельных взвешиваний не более 0.0002 г, то прокаливание считают завершенным и приступают к обработке полученных результатов для вычисления массы анализируемой пробы.

VIII.5. Теоретические основы выделения осадков из растворов

Одной из основополагающих операций в теории и практике весового метода анализа является операция образования осадка, так как от качества, структуры и степени чистоты полученного осадка, от тщательности и аккуратности при выполнении анализа зависит точность, надежность результатов эксперимента. При небрежной работе, при несоблюдении всех мер предосторожности иногда может получиться результат, далеко выходящий за пределы допускаемых границ по массе.

Параметры полученного осадка, т.е. форма, структура, степень чистоты, а также свойства осадка зависят от условий проведения осаждения: от скорости осаждения, от концентрации осаждаемого вещества, осадителя, времени осаждения (продолжительности), температуры, механического перемешивания, произведения растворимости, pH среды и др. факторов.

VIII.5.1. Влияние различных факторов на параметры осадка

Отметим наиболее важные факторы, влияющие на получение оптимальных результатов.

Влияние скорости осаждения. При прибавлении осадителя в анализируемый раствор, когда произведение концентраций ионов осаждаемого соединения превысит величину ПР, т.е. $[Kt^{n+}]^a \cdot [An^{m-}]^b > ПР(Kt_aAn_b)$, начинает образовываться осадок малорастворимого соединения Kt_aAn_b . Обычно в начале осаждения (особенно при быстром осаждении) образуются частицы малых размеров, подобные частицам коллоидных систем, т.е. с размерами, меньшими 400-700 нм, значительно затрудняет последующее проведение количественного анализа.

При медленном же осаждении образующиеся первичные кристаллы успевают ориентироваться по отношению друг к другу, образуя агрегаты более крупных размеров, в результате чего образуются крупные кристаллы правильной формы. При этом можно отметить, что **чем менее растворимо соединение, тем быстрее образуются осадки и мельче кристаллы, а чем больше скорость образования осадка, тем быстрее нарушается правильная ориентация при кристаллизации.** При быстром осаждении сразу появляется много центров кристаллизации, в результате чего образуется множество центров кристаллизации, а мелкие кристаллы могут собираться в хлопья, в которых кристаллическую структуру можно различить лишь под микроскопом.

При еще большей скорости осаждения первичные центры кристаллизации не успевают направленно ориентироваться и поэтому располагаются хаотично, что приводит к образованию аморфных (студенистых, желатинообразных и др.) осадков, в которых кристаллическая структура не различима под микроскопом с сильным увеличением и даже при рентгеноструктурном исследовании. Поэтому одним из главных условий является достаточно медленное осаждение.

Влияние концентрации. Осадок выпадает из пересыщенного раствора, когда образуются центры кристаллизации осаждаемого соединения, увеличивающиеся по мере созревания осадка. Установлено, что скорость образования этих центров и их количество зависят от сте-

пени пересыщения. Чем больше пересыщение, тем большее количество центров образуется. **При осаждении из концентрированных растворов получаются мелкокристаллические или аморфные осадки.**

В разбавленных растворах получают **крупнокристаллические осадки.**

Влияние перемешивания раствора. Перемешивание раствора способствует довольно равномерному распределению вещества по всему объему, увеличению скорости растворения. Поэтому количество центров (зародышей) кристаллов уменьшается и это благоприятствует росту и образованию крупных кристаллов. Вот почему осаждение необходимо проводить при непрерывном или хотя бы при периодическом перемешивании раствора.

Влияние температуры. Как правило, увеличение температуры приводит к увеличению растворимости осадков. Это является причиной быстрого образования крупных кристаллов. **Осаждение необходимо проводить из горячих растворов горячими же растворами осадителя.** При нагревании раствора в процессе созревания осадка крупные кристаллы растут за счет более мелких.

Схема образования кристаллических осадков

Процесс осаждения можно представить следующей схемой:

Осаждаемое вещество + Осадитель → Первичный осадок

Первичный осадок → Вторичный (созревающий) осадок

Мелкие частички осадка → Крупные частицы осадка

При этом в пересыщенном растворе одновременно протекают два противоположных процесса: образование осадка и его растворение. Первичный осадок непрерывно растворяется и по достижении границы пересыщения вновь выпадает. Подобный процесс приводит к растворению мелких и росту крупных кристаллов осадка.

Таким образом, между осадком и частью вещества, находящегося в растворе, наступает состояние динамического равновесия (момент насыщения), при котором скорость растворения осадка равняется скорости его образования.

VIII.5.2. Требования к осадкам

В весовом анализе к осадкам предъявляется ряд непреложных требований.

Растворимость. Для количественного определения соединения, выпадающее в осадок, должно быть трудно растворимо.

В весовом количественном анализе можно считать практически нерастворимым соединение с растворимостью меньше 10^{-5} моль/л. Для понижения растворимости осадка, а также для снижения потерь применяют некоторый избыток раствора осадителя.

Состав. Весовая форма осадка должна отвечать точному и постоянному химическому составу, так как малорастворимые соединения переменного состава, который может одним при одной температуре и другим при другой температуре, не пригодны для выполнения весового анализа.

Структура. При образовании осадка протекает несколько, зачастую параллельных, а иногда и конкурирующих, процессов:

- а) пересыщение;
- б) формирование центров кристаллизации;
- в) рост кристаллов;
- г) коллоидообразование;
- д) коагуляция;
- е) адсорбция.

По возможности, нужно получать осадки кристаллической структуры, отличающейся наименьшей вероятностью к загрязнению, т.е. свойством не увлекать посторонних примесей из анализируемого раствора, добиваясь образования максимально чистого осадка.

Таким образом, **осадок должен быть практически нерастворимым, иметь постоянный состав и структуру, способствующую операциям фильтрования, промывания и превращения его в строго определенную весовую форму.**

Причины загрязнения осадков

Одной из главных причин загрязнения осадков, во многом искажающих конечный результат, т.е. массу определяемого вещества, принято считать **сопряженное осаждение (соосаждение)**, вызываемое свойством хорошо растворимых в данном растворителе соединений осаждаться совместно с образующимся осадком малорастворимых веществ. Например, хорошо растворимая соль Na_2SO_4 осаждается с BaSO_4 , или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с тем же BaSO_4 .

Сопряженное осаждение может быть вызвано следующими причинами:

1. Образованием химических соединений между осаждаемым веществом и почти всегда присутствующими в растворе примесями.
2. Образованием смешанных кристаллов, состоящих из основного соединения и примесей, кристаллизующихся в одной и той же кристал-

лической форме при сопоставимых размерах основного соединения и примесей (своеобразный изоморфизм).

3. **Окклюзией** или захватом образующимся осадком растворимых в данной среде примесей при быстром росте кристаллических осадков. Окклюзия в принципе отличается от соосаждения, так как происходит не только загрязнение осадков на поверхности, но и по всей массе осадка и даже внутри его кристаллов.

4. Переходом примесей в осадок после его образования при адсорбции, что в значительной степени удлиняет и усложняет проведение анализа.

Адсорбция или поглощение примесей из раствора поверхностью частиц осадка наиболее проявляется у веществ, обладающих относительно большой удельной поверхностью.

К адсорбции более склонны осадки с развитой поверхностью (аморфные осадки), так как *чем больше поверхность (тем сильнее адсорбция примесей), тем больше загрязнение осадка и тем хуже условия проведения эксперимента.*

VIII.5.3. Оптимальные условия осаждения кристаллических осадков

Точность весового анализа зависит в числе других факторов от того, насколько хорошо образовалось осаждаемое соединение, отвечающее предъявляемым к нему требованиям. При этом необходимо снизить влияние разнообразных факторов, рассмотренных в числе прочих и нарушающих процесс выделения твердой фазы.

Как отмечалось выше, одним из таких факторов является соосаждение, приводящее к образованию химических соединений между осаждаемым веществом и неизбежно присутствующими в анализируемом растворе посторонними примесями, к выделению даже смешанных кристаллов изоморфного происхождения, к адсорбции примесей поверхностью осаждаемого вещества, а также к окклюзии.

Для удовлетворительного осаждения и получения кристаллических осадков высокого качества, создания тем самым оптимального режима проведения количественного анализа, необходимо соблюдать ряд условий.

1. Проводить осаждение определяемого соединения разбавленными растворами осадителя из разбавленных же растворов для образования крупнокристаллических осадков.

2. Осадитель необходимо приливать медленно, по каплям, иначе сразу появляется много центров кристаллизации, приводящих к получе-

нию большого количества мелких кристаллов, в конце концов ухудшающих оптимизацию определения.

3. Во избежание локальных перенасыщений и создания условий для роста крупных кристаллов при прибавлении осадителя необходимо постоянно или хотя бы периодически перемешивать раствор стеклянной палочкой.

4. Так как при нагревании увеличивается растворимость мелких кристаллов и в результате этого образуются крупные кристаллы, осаждение нужно проводить из горячего раствора горячим раствором осадителя. Этим приемом обычно пользуются при применении осадителя с летучим компонентом, как, например, при осаждении ионов железа (III) раствором гидроксида аммония, избыток которого не мешает количественному определению.

VIII.5.4. Оптимальные условия осаждения аморфных осадков

Аморфные осадки, характеризующиеся относительно большой поверхностью, отличаются склонностью к образованию коллоидных растворов, поэтому подобные осадки получают из горячих концентрированных растворов и в присутствии коагулирующего электролита. Тогда образуются хорошо свертывающиеся и легко фильтрующиеся осадки, которые также хорошо промываются. К раствору с полученным осадком рекомендуется прилить до 100 мл обычно горячей воды и смесь хорошо перемешать. В результате этого часть адсорбированных ионов переходит в раствор. Осадок необходимо отфильтровать, не оставляя в соприкосновении с раствором продолжительное время во избежание новой адсорбции.

VIII.5.5. Повышение точности весовых определений

Одним из основных методов повышения точности определений, как отмечалось ранее, является понижение растворимости осадка действием одноименного иона. Например, для I-I электролита растворимость равна:

$$P_{KtAn} = [An^-] = PP_{KtAn}/[Kt^+]_{приб}$$

или

$$P_{KtAn} = [Kt^+] = PP_{KtAn}/[An^-]_{приб}$$

Справедливости ради в знаменателе каждого из представлений растворимости требовалось бы дать второе слагаемое в виде концентраций катионов (в первом уравнении) и анионов (во втором уравнении) в

насыщенном растворе, но расчеты показывают, что концентрация одноименных ионов, добавленных для уменьшения растворимости, во всех случаях значительно превышают (иногда на несколько порядков) концентрации ионов в насыщенном растворе, в котором образуется трудно растворимый осадок.

Таким образом, растворимость осадка уменьшается при добавлении избытка осаждающего реактива и зависит от концентрации прибавленного общего с ионом, образующим осадок. Кроме того, зависит также от численного значения произведения растворимости малорастворимого соединения $PR_{K_{Al}}$, причем чем меньше оно, тем меньше растворимость осадка.

Например, для уменьшения растворимости $CaCO_3$ необходимо добавить в раствор или ионы Ca^{2+} , или CO_3^{2-} . Так, при осаждении Ca^{2+} приливают избыток раствора, содержащего ионы CO_3^{2-} , а если осаждают CO_3^{2-} , то прибавляют избыток Ca^{2+} . Этот факт мог бы быть подтвержден расчетами, но это было показано в другой главе (*Осадительное титрование*).

Другим, не менее важным, способом понижения растворимости трудно растворимого осадка является осаждение в среде органических (неводных) растворителей. Например, растворимость того же $CaCO_3$ в среде этилового спирта или другого подходящего растворителя значительно (на несколько порядков) понижается.

Улучшить условия осаждения анализируемого вещества можно с помощью нескольких параллельных определений (которые должны достаточно хорошо сходиться), исключаящих в большинстве случаев грубые ошибки или так называемые промахи.

Реакции, протекающие в весовом анализе, должны также отличаться удовлетворительной специфичностью, которую можно повысить несколькими приемами, в частности:

а) удалением разными способами посторонних ионов, осаждающихся осадителем;

б) созданием с помощью тех или иных буферных растворов определенного значения pH раствора, благоприятного для эффективного выполнения количественного анализа. Так если осаждение ведут в слабокислой среде (pH = 4...5), то наиболее приемлем ацетатно-буферный, а в слабо щелочной среде (pH = 8...10) – аммиачно-буферный растворы;

в) связыванием в некоторых случаях мешающих ионов в прочные комплексные соединения. Здесь хочется привести пример связывания ионов железа (III), мешающих полному осаждению ионов алюминия, добавлением связывающего ионы железа фторида натрия.

Разумеется, известны и другие способы повышения специфичности отдельных реакций, улучшающие условия полного осаждения определяемого вещества. Возможен, как говорится, и несколько иной сценарий событий.

VIII.5.6. Выбор оптимальных условий для весовых определений

Главной задачей любого экспериментатора, в особенности химика-аналитика, специалиста по обсуждаемой проблеме, является получение как можно более точных и воспроизводимых результатов анализа. В свете этого выбор оптимальных условий количественного определения весовым методом актуален. Рассмотрим наиболее значимые, теоретически обоснованные условия.

VIII.5.6.1. Выбор осадителя

В этом случае огромное значение приобретает величина растворимости образующегося в результате реакции осадка. Если имеется ряд соединений с различными величинами растворимости, то нужно выбрать наиболее оптимальный реагент, образующий наименее растворимый осадок.

Например, если известны величины растворимости малорастворимых осадков:

Осадок	$CaCrO_4$	$CaSO_4$	CaC_2O_4
Растворимость, моль/л	$2.66 \cdot 10^{-2}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$4.80 \cdot 10^{-5}$

для количественного определения ионов кальция наиболее оптимальным и пригодным является CaC_2O_4 , т.е. в качестве осадителя предпочтителен раствор оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$, либо другой осадитель, имеющий ион $C_2O_4^{2-}$.

Следует иметь в виду, что не всякое плохо растворимое соединение может быть применено в количественном весовом анализе, так как оно должно отвечать ряду требований, рассмотренных ранее.

VIII.5.6.2. Количество осадителя

Осадок выпадает в том случае, если произведение концентраций соответствующих ионов в растворе больше величины произведения растворимости (обычно табличной величины) осаждаемого соединения при данной температуре. Отметим, что абсолютно нерастворимых в воде веществ нет (даже при небольшом PR осадка наблюдается раство-

рение), тогда ни одно осаждение не будет считаться совершенно полным. Поэтому полнота осаждения главным образом зависит от количества осадителя.

Обычно добавляют некоторый избыток осадителя, но применение большего его избытка может привести к нежелательным результатам, например, к образованию комплексного соединения, приводящему к растворению осадка. А при наличии в растворе сильных электролитов в результате солевого эффекта растворимость осадков также увеличивается.

VIII.5.6.3. Влияние pH на условия (полноту) осаждения

Если окажется, что труднорастворимый осадок состоит из аниона сильной кислоты, то такой осадок не растворяется в кислотах, т.е. не зависит от концентрации ионов водорода в растворе.

В случае, если в состав нерастворимого вещества входит анион слабой кислоты, то растворимость такого соединения в кислой среде (при уменьшении величины pH раствора) резко увеличивается в связи с образованием в воде с ионами водорода слабой кислоты. Например, ионы $C_2H_4^{2-}$ в кислой среде образуют $HC_2H_4^-$, или в некоторых случаях - даже молекулы щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$.

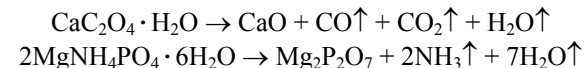
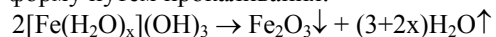
Отметим, что **чем меньше pH и константа диссоциации кислоты, анион которой входит в состав осадка и чем больше ПР, тем растворимость осадков более увеличивается.**

Таким образом, величина pH раствора по-разному влияет на растворимость различных осадков, в одних случаях – увеличивая растворимость, в других – наоборот.

VIII.5.6.4. Весовая форма

Часто осадок (**осаждаемая форма**) имеет неопределенный состав, поэтому перед прокаливанием его иногда предварительно необходимо высушить в сушильном шкафу. При этом полученный остаток с определенной формулой называют **весовой формой**. Вспомним, что некоторые осадки при осаждении образуют не весовую, а осаждаемую форму, которая в дальнейшем, при прокаливании переходит в весовую. Эта форма, полученная при прокаливании, должна характеризоваться повышенной устойчивостью при высоких температурах.

Приведем примеры перевода осадков (вернее, осаждаемой формы) в весовую форму путем прокаливании:



Таким образом, при прокаливании представленных выше осадков весовая форма имеет формулы Fe_2O_3 , CaO и $Mg_2P_2O_7$, в значительной мере отличающаяся от осаждаемой формы.

VIII.6. Расчеты в весовом анализе

Вычисления в весовом анализе желательно проводить по принципам и правилам, изложенным ниже, в полной мере оптимизируя и упрощая, где необходимо, расчеты.

VIII.6.1. Запись результатов анализа

Степень точности. Следует отметить, что вычисление результатов анализа на основании данных измерений точных объемов растворов и точных навесок вещества является неотъемлемой частью любого количественного определения. Поэтому важно не только тщательно выполнить само определение, но и не менее важно с требуемой точностью сделать соответствующие вычисления. Неаккуратность в работе или неточность, а в отдельных случаях - небрежность в вычислении нередко приводят к грубому искажению результатов анализа и к необходимости повторения всего анализа сначала. Согласитесь, что тщательно выполненный продолжительный эксперимент, но небрежный расчет, неоправданное округление до целых цифр ни к чему хорошему не приводят, а если к тому же учесть, что в некоторых случаях выполнение анализа является трудо- и энергоемким процессом (весовой анализ относится к **энергоемкой** процедуре), то выполнение необходимых требований становится важной составной частью всей работы.

Вычисления проводят с точностью, соответствующей методу определения и измерительных приборов и посуды, применяемых для анализа.

Окончательные результаты анализов записывают так, чтобы только одна последняя цифра в них была не вполне достоверной, это (как показано в разделе “Математические методы в аналитической химии”) позволяет отразить степень точности полученных цифровых данных.

Например, запись “3.5 г” показывает, что масса определена с точностью до 0.1 г. Запись же “3.5423 г” указывает, что масса определена с точностью до 0.0001 г. Последняя цифра, лишь приблизительно выражающая результат определения, называется **недостоверной**.

Выражение результатов анализа. При вычислении результатов анализа необходимо иметь в виду, что точный и достоверный результат вычислений получают лишь в том случае, если имеют дело только с точными цифрами.

С другой стороны, так как при вычислении результатов анализа пользуются результатами измерений, т.е. приближенными величинами, то и результаты этих вычислений получают приближенными. Поэтому нет никакого смысла вычислять результаты анализа, стремясь получить большое число цифр, превышающих одну недостоверную цифру.

Если для анализа взята навеска вещества с точностью до 0.1г, то бессмысленно давать окончательный результат анализа в виде, например, четырехзначного числа, так как лишь первая цифра является достоверной, а все стоящие справа - недостоверны. Согласно сформулированному выше правилу, окончательный результат анализа должен быть записан так, чтобы только одна последняя цифра была не вполне достоверной. Поэтому в данном рассматриваемом примере окончательный результат записывают с точностью до 0.1г.

Исходя из этого, не нужно писать большое число цифр, наивно полагая, что это приводит к более точным результатам. Таким образом, неоправданное огрубление или, наоборот, представление многозначной цифры после запятой при точности, не превышающей одну-две цифры, улучшения результатов количественного анализа не даст.

Отметим, что искомый результат не может быть более точным, чем точность применяемого метода анализа или наименее точное число, использованное в процессе данного вычисления.

Добавим также, что для получения более точных результатов необходимо использовать более точные методы анализа и тщательно выполняя само определение, пользоваться наиболее точными измерительными приборами и с требуемой точностью проводить соответствующие вычисления.

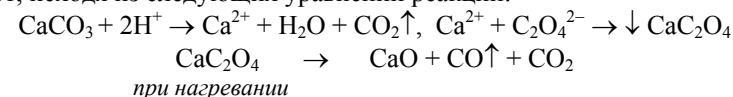
Таким образом, при правильном выполнении всех аналитических операций весового анализа ошибка опыта определяется **точностью взвешивания**. При одинаковой абсолютной ошибке взвешивания большая навеска исходного вещества приводит к большей относительной точности результата анализа, выражаемой в процентах. Например, если берутся навески 0.1 и 0.001 г определяемого вещества, то, как было показано ранее, относительная ошибка взятия пробы при точности взвешивания $\pm 0,0001$ г будет больше для второй навески.

Наряду с этим применение больших навесок тоже связано с некоторыми неудобствами, обусловленными необходимостью затраты на их обработку большого количества времени (добавим - и реактивов).

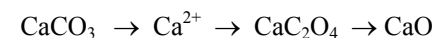
VIII.6.2. Расчет навески анализируемого вещества

Для расчета навески (*a*) анализируемого вещества составляют пропорцию, исходя из уравнения реакций. Следует также учесть и то, что если анализируемое вещество содержит значительное количество посторонних примесей, то навеска должна соответствовать содержанию определяемого вещества в исследуемом образце и будет несколько большей, чем для чистого вещества.

a) Для кристаллических осадков. Например, для определения в CaCO_3 кальция в виде CaC_2O_4 навеску определяемого вещества вычисляют, исходя из следующих уравнений реакций:



т.е.



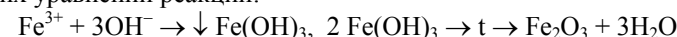
Следовательно,

$$\begin{aligned} &M(\text{CaCO}_3) - M(\text{CaO}) \\ &a \quad - 0.5g \end{aligned}$$

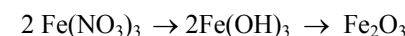
$$a = M(\text{CaCO}_3) \cdot 0.5 / M(\text{CaO}) = 100.1 \cdot 0.5 / 56.1 = 0.9g$$

где 0.5 - рекомендуемая масса весовой формы определяемого вещества (в граммах) для кристаллических осадков.

б) Для аморфных осадков. Например, если анализируемым веществом является $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, то навеску вычисляют, исходя из следующих уравнений реакций:



т.е.



Следовательно,

$$\begin{aligned} &2M[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] - M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \\ &a[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] - 0.1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] &= 2M[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.1 / M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \\ &= 808.0 \cdot 0.1 / 159.7 \approx 0.5g \end{aligned}$$

где 0.1 - рекомендуемая масса весовой формы (в граммах) определяемого вещества для аморфных осадков.

В общем виде при расчете навесок анализируемых веществ можно воспользоваться следующими формулами:

а) при осаждении кристаллических осадков

$$a = m \cdot M_{\text{в}} \cdot 0.5 / n \cdot M_{\text{вф}}$$

б) при осаждении аморфных осадков

$$a = m \cdot M_{\text{в}} \cdot 0.1 / n \cdot M_{\text{вф}}$$

где a - навеска образца анализируемого вещества, г;

M_b - молекулярный вес определяемого вещества;

$M_{вф}$ - молекулярный вес весовой формы;

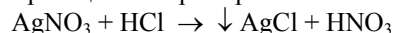
0.5 - оптимальная масса весовой формы определяемого вещества для кристаллических осадков (найдена опытным путем), г;

0.1 - оптимальная масса весовой формы определяемого вещества для аморфных осадков (найдена опытным путем), г;

m , n - коэффициенты [в примере (а) $m = n = 1$, а в примере (б): $m = 2$, $n = 1$].

VIII.6.3. Расчет объема раствора осадителя

Для расчета объема раствора осадителя составляют пропорцию, исходя из уравнения реакции. Например:



Количество осадителя (хлороводородной кислоты) в граммах, необходимое для осаждения Ag^+ -ионов из образца нитрата серебра, вычисляют из пропорции:

$$M(\text{HCl}) - M(\text{AgNO}_3)$$

$$g(\text{HCl}) - a(\text{AgNO}_3)$$

$$g(\text{HCl}) = M(\text{HCl}) \cdot a(\text{AgNO}_3) / M(\text{AgNO}_3)$$

Для определения объема раствора осадителя необходимо знать его концентрацию и плотность.

Практически количество приливаемого осадителя должно превышать теоретически рассчитанное в полтора раза (в основном, для полноты осаждения).

В общем виде при расчете объема раствора осадителя пользуются следующей формулой:

$$V_{\text{ос}} = 1.5 \cdot m \cdot M_b \cdot a \cdot 100 / n \cdot M_{\text{ос}} \cdot C \cdot \rho$$

где a - навеска образца анализируемого вещества, г;

M_b - молекулярный вес определяемого вещества;

$M_{\text{ос}}$ - молекулярный вес осадителя;

$V_{\text{ос}}$ - объем раствора осадителя, мл;

ρ - плотность раствора осадителя, г/мл;

C - концентрация раствора осадителя, %;

1.5 - практически найденный коэффициент;

m , n - коэффициенты, определяемые из уравнений реакций.

VIII.6.4. Расчет результатов определения при анализе по методу осаждения

Содержание определяемого вещества обычно вычисляют или в граммах или в процентах.

Расчет массы определяемого вещества. Массу определяемого вещества (g_b) в граммах находят по формуле:

$$g_b = a_{\text{вф}} \cdot F$$

где $a_{\text{вф}}$ - масса весовой формы определяемого вещества, г;

F - аналитический множитель весового анализа (фактор пересчета).

Величину F находят по справочным таблицам или рассчитывают самостоятельно из значений молекулярных весов определяемого вещества и весовой формы. Фактор пересчета представляет соотношение:

$$F = m \cdot M_b / n \cdot M_{\text{вф}}$$

где M_b - молекулярный вес определяемого вещества;

$M_{\text{вф}}$ - молекулярный вес весовой формы определяемого вещества;

m , n - стехиометрические коэффициенты.

Например, если нужно определить содержание железа в анализируемом растворе по массе выделенного триоксида железа Fe_2O_3 , то аналитический множитель (F) выражают отношением (при $m = 2$, $n = 1$)

$$F = 2M(\text{Fe}) / M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.6994.$$

Аналитический множитель весового анализа (фактор пересчета весового анализа) в данном случае обозначают $F(\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$. Это означает, что аналитический множитель пригоден для расчета содержания железа по массе весовой формы Fe_2O_3 .

Следовательно, при выражении аналитического множителя (фактора пересчета) весового анализа в числителе указывают формулу определяемого вещества, а в знаменателе - формулу его весовой формы.

VIII.6.5. Расчет процентного содержания определяемого вещества

Для вычисления процентного содержания анализируемого вещества исходят из соответствующих пропорций. Например, если необходимо определить процентное содержание железа в анализируемом образце $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ по массе выделенной весовой формы Fe_2O_3 , то

$$g(\text{Fe}) = a(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot F(\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

Тогда

$$\frac{a [\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] - g(\text{Fe})}{100 - x}$$

$$x = g(\text{Fe}) \cdot 100\% / a[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$$

Подставив в данную формулу значение $g(\text{Fe})$, получим:

$$x = a(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot F(\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 100 / a[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] \%$$

В общем виде при расчете процентного содержания определяемого вещества применяют следующую формулу:

$$x = a \cdot F \cdot 100 / a_{\text{ав}}, \%$$

где $a_{\text{ав}}$ - навеска образца анализируемого вещества, г;

a - масса весовой формы определяемого вещества, г;

F - аналитический множитель весового анализа.

VIII.6.6. Расчет результатов определения при анализе по методу выделения

Процентное содержание определяемого вещества, выделенного в свободном виде, вычисляют, исходя из соответствующих пропорций. Например, если необходимо вычислить процентное содержание (массовую долю) CaO в анализируемом образце известняка, то

$$\frac{a(\text{известняка})}{100} = \frac{g(\text{CaO})}{x}$$

$$x = g(\text{CaO}) \cdot 100\% / a(\text{известняка})$$

и так как формула весовой формы та же, что и формула определяемого вещества, то $F = 1$ и $a(\text{CaO}) = g(\text{CaO})$.

Тогда:

$$x = a(\text{CaO}) \cdot 100\% / a(\text{известняка})$$

В общем виде при расчете массовой доли определяемого вещества, выделенного в свободном виде, пользуются формулой:

$$x = g(A) \cdot 100 / a = g(A_1) \cdot 100 / a, \%$$

VIII.6.7. Расчет результатов анализа при прямом весовом определении по методу отгонки

При прямых определениях летучие продукты обычно выделяют в форме летучих соединений определенного состава. Кристаллогидраты при этом разлагаются с выделением воды, карбонаты - с образованием диоксида углерода CO_2 , и т.д. Поэтому количество определяемого вещества вычисляют по увеличению массы поглотительного прибора (хотя утверждение, что анализ может быть проведен по разности масс до и после опыта, вполне жизнеспособно). Массовую долю летучего компонента вычисляют, исходя из соответствующих пропорций.

Например, если необходимо вычислить массовую долю CO_2 в карбонате кальция (в том же известняке) по увеличению массы поглотительного прибора, в котором улавливается выделяющийся диоксид углерода, то:

$$\frac{a(\text{CaCO}_3)}{100} = \frac{a(\text{CO}_2)}{x}$$

$$x = a(\text{CO}_2) \cdot 100\% / a(\text{CaCO}_3)$$

В общем виде при расчете массовой доли определяемого вещества прямым определением по методу отгонки пользуются формулой:

$$x = a(A_1) \cdot 100 / a, \%$$

где $a(A_1)$ - масса весовой формы вещества, определяемого по увеличению массы поглотительного прибора, г;

a - навеска образца анализируемого вещества, г.

VIII.6.8. Расчет результатов анализа при косвенном определении по методу отгонки

При косвенном способе определения летучие продукты удаляют нагреванием или прокаливанием анализируемого образца.

Например, если необходимо определить массовую долю воды в кристаллогидрате $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, пробу нагревают при подходящей температуре и содержание воды определяют по разности массы пробы до и после нагревания.

$$\frac{a(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{100} = \frac{a(\text{H}_2\text{O})}{x}$$

$$x = a(\text{H}_2\text{O}) \cdot 100\% / a(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$$

где $a(\text{H}_2\text{O}) = a(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - a_1$, a_1 - масса остатка, г.

Массовую долю летучего компонента при косвенном определении по методу отгонки вычисляют по формуле:

$$x = (a - a_1) \cdot 100 / a, \%$$

где a - навеска образца анализируемого вещества, г;

a_1 - масса высушенного или прокаленного анализируемого вещества после удаления летучих определяемых компонентов, г.

VIII.6.9. Расчет результатов анализа по разности косвенного определения

Иногда определяемое вещество не выделяется, не осаждается и даже не отгоняется. В таком случае о его содержании судят по разности между массой суммы (в г или %) всех компонентов смеси (находят опытным путем) и экспериментально найденной массой остальных компонентов.

Так обычно устанавливают содержание кислорода в органических веществах, когда известно содержание в них углерода, водорода и азота, а также других элементов.

Вопросы для самоконтроля:

1. Какой метод анализа называют весовым методом анализа?
2. На какие группы можно разделить весовые определения?
3. На чем основаны методы выделения, осаждения и отгонки?
4. каковы преимущества и недостатки весового анализа?
5. Каким образом величина навески для весового анализа влияет на относительную точность результатов анализа?
6. Почему в большинстве случаев осаждение вещества проводят при повышенной температуре?
7. Чем отличаются друг от друга беззольные фильтры синяя лента и красная лента?
8. что такое осаждаемая и весовая формы? Чем они отличаются друг от друга?
9. Какие параметры осадка зависят от условий проведения осаждения?
10. При каких условиях образуются мелкокристаллические или аморфные осадки, а при каких – крупные кристаллы?
11. Какие требования предъявляются к осадкам?
12. каковы оптимальные условия осаждения кристаллических и аморфных осадков?

После изучения теоретической части главы "Весовой анализ", Вы должны знать:

1. Приемы отгонки, осаждения и выделения.
2. Оптимальные условия осаждения крупнокристаллических и аморфных осадков.
3. Технику весового анализа.
4. Количество осадителя.
5. Факторы, влияющие на параметры осадка.
6. Схему образования осадков, требования к осадкам, причины загрязнения осадков.
7. Повышение точности весовых определений.

Уметь:

1. Рассчитывать навеску, выбрать объем осадителя.

2. Проводить расчеты результатов анализа по методу отгонки, выделения и осаждения.

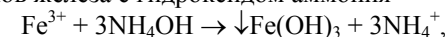
3. Рассчитывать коэффициент (фактор) пересчета.

4. Пользоваться аналитическими весами, муфельной печью для проведения прокаливания.

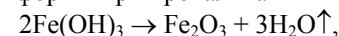
VIII.7. ПРАКТИКА ВЕСОВОГО АНАЛИЗА

VIII.7.1. Определение ионов железа (III)

Рассматриваемый метод количественного определения ионов железа (III) основан на получении осаждаемой формы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при взаимодействии ионов железа с гидроксидом аммония

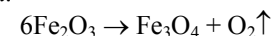


переводе осаждаемой формы при прокаливании в весовую форму Fe_2O_3

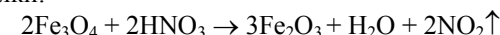


на последующем взвешивании весовой формы и пересчете весовой формы через аналитический множитель в железо.

При длительном прокаливании наблюдается частичное восстановление оксида железа:



Поэтому длительного прокаливания избегают. Но если восстановление все-таки произошло, то для окисления железа к Fe_3O_4 приливают 1-2 капли концентрированной азотной кислоты и нагревают на пламени горелки:



Во избежание гидролиза солей железа осаждение проводят в кислых растворах.

Условия для осаждения

1. Необходимым условием осаждения ионов железа Fe^{3+} раствором гидроксида аммония является обеспечение низкого значения pH раствора ($\text{pH} = 2-3$) и достаточно высокой температуры $80-90^\circ\text{C}$. Иногда растворы готовят из металлического железа растворением в соответствующей кислоте, поэтому раствор уже имеет кислую среду. В конце осаждения pH раствора имеет величину 8-9 (слабый запах аммиака).

2. В ходе работы может образоваться коллоидная система (о которой говорилось ранее), для ее предотвращения, а также для предупреждения коагуляции образующегося аморфного осадка в анализируе-

мый раствор предварительно необходимо добавить коагулянт, обычно NH_4NO_3 .

3. Так как вместе с ионами железа могут соосаждаться другие катионы металлов в виде гидроксидов, то мешающие ионы должны быть предварительно удалены из анализируемого раствора. К соосаждаемым наряду с ионами железа катионам следует отнести катионы меди, кальция, цинка и т.д.

4. Вместе с ионами железа в аммиачной среде могут осаждаться и многие анионы (силикаты, фосфаты, бораты и др.), образующие нерастворимые соли катионов, и приводящие к двусмысленности полученных результатов.

5. Если учесть, что ионы железа (III) легко образуют прочные комплексы с органическими и неорганическими лигандами, то маскирующие таким образом ионы железа комплексообразующие вещества должны отсутствовать.

6. Для того, чтобы избежать возможных потерь железа в виде летучих его соединений при использовании промывной жидкости, содержащей, например, NH_4Cl , рекомендуется промывать осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ промывной жидкостью, содержащей NH_4NO_3 , а в конце осадок промывают небольшим объемом горячей дистиллированной воды.

Методика определения

Обычно для анализа получают раствор, содержащий неизвестное количество (в граммах) ионов железа. Если же для анализа дан концентрированный раствор, то его разбавляют в мерной колбе, далее для анализа пользуются аликвотным раствором. В большинстве случаев раствор бывает достаточно разбавленным, поэтому для осаждения используют весь раствор в химическом стакане вместимостью 150-200 мл.

Если анализируемый раствор свободен от мешающих ионам железа примесей, раствор подкисляют (если это необходимо, т.е. при $\text{pH} \approx 7$) азотной кислотой и нагревают до 80-90°C. К горячему раствору при непрерывном перемешивании осторожно приливают 10%-ный раствор NH_4OH до появления слабого запаха аммиака. Убедившись в полноте осаждения, к раствору с осадком приливают до 100 мл горячей дистиллированной воды и приступают к фильтрованию через беззольный фильтр с маркировкой “красная лента”. После фильтрования промывают жидкостью, содержащей наряду с небольшим количеством (до слабого запаха) аммиака 2%-ный раствор NH_4NO_3 . Промытый осадок рекомендуется подсушить в сушильном шкафу и влажным поместить в предварительно подготовленный и взвешенный тигель, затем присту-

пают к прокаливанию в муфельной печи постепенно увеличивая температуру до 1000-1100°C.

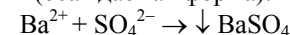
После прокаливании и небольшой выдержки в муфельной печи тигель с весовой формой Fe_2O_3 аккуратно переносят в эксикатор, направленный каким-нибудь осушителем и после доведения температуры эксикатора до комнатной взвешивают тигель с определяемым веществом.

Приступают к расчетам (см.- **Расчеты в весовом анализе**). Для самоконтроля воспользуйтесь Прил. VI.

VIII.7.2. Определение сульфат-ионов

I метод

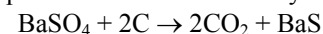
Определение сульфат-ионов основано на их взаимодействии с ионами бария с образованием малорастворимого мелкокристаллического осадка сульфата бария (осаждаемая форма):



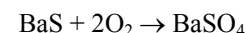
Полученный осадок после фильтрования промывают, прокаливают, взвешивают на аналитических весах весовую форму (BaSO_4) и рассчитывают содержание (массу) сульфат-ионов (иногда - серы). Видно, что весовая форма идентична осаждаемой. Метод позволяет определить свободную или связанную серу в каменных углях, рудах, минералах. Свободную серу необходимо предварительно окислить до SO_4^{2-} .

При озолении фильтра и прокаливании осадка возможны следующие нежелательные процессы:

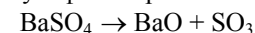
а) озоление - вероятно восстановление сульфата бария:



Для окисления сульфида до SO_4^{2-} требуется длительное нагревание осадка на воздухе:



б) прокалывание при слишком высокой температуре - вероятно термическое разложение сульфата бария:



Рассмотренные нежелательные процессы в последующем могут привести к искаженным результатам. Если все-таки BaS или BaO образовались, то иногда, в случае крайней необходимости, рекомендуется к ним добавить 2-3 капли серной кислоты и осторожно нагреть под тягой до полного разложения избытка кислоты, что обычно контролируется прекращением выделения паров SO_3 . Обработка серной кислотой также зачастую приводит к неверным результатам.

Условия осаждения сульфата бария

1. Реакцию осаждения сульфата бария проводят в кислой среде при $\text{pH} < 2$ при высокой температуре (почти при температуре кипения).

2. Мешающие анионы, выпадающие в осадок при подкислении раствора в виде соответствующих кислот, должны быть предварительно удалены. Это анионы: SiO_3^{2-} , SnO_3^{2-} и другие.

3. В растворе могут находиться ионы, не осаждаемые ионами бария, но соосаждаемые с BaSO_4 (Fe^{3+} , Al^{3+} и другие). Поэтому эти посторонние ионы также должны быть предварительно удалены.

Расчет навески, содержащей сульфат-ионы

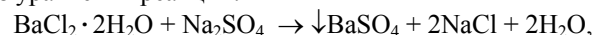
Если для анализа берут готовый раствор, содержащий анализируемые ионы, то его либо разбавляют в мерной колбе (концентрированный раствор) и для анализа в последующем берут аликвотные части, либо (если раствор достаточно разбавлен) работают со всем объемом раствора сразу.

Если для анализа дана некоторая соль, например, в виде Na_2SO_4 , то расчет навески проводят из следующих соображений: масса весовой формы обычно составляет примерно 0.3-0.5 г. Тогда навеска исходного вещества может быть рассчитана по следующей формуле:

$$a(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.3 \cdot 142.0 / 233.4 \approx 0.18-0.20 \text{ г}$$

Расчет количества осадителя при определении сульфат-ионов

Обычно сульфат-ионы осаждают примерно 1 н. раствором $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Поэтому для расчета требуемого количества осадителя исходят из уравнения реакции:



из которой видно, что

$$m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = m(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) / M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.2 \cdot 244.4 / 142 \approx 0.35 \text{ г}$$

В 1000 мл 1 н. раствора хлорида бария содержится 121.1 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, то 0.35 г его содержится в следующем объеме раствора V мл:

$$V = 0.35 \cdot 1000 / 121 \approx 3 \text{ мл}$$

Реальный объем раствора осадителя обычно превышает рассчитанный не менее, чем в 1.5 раза, т.е. ~ 5 мл.

Методика определения сульфат-ионов

Если для анализа берут сухую соль или любое другое соединение с сульфатом, то рассчитанную и взвешенную навеску сульфата (или анализируемый раствор с сульфат-ионами) переносят в стакан вместимостью 150-250 мл и растворяют в 50-100 мл дистиллированной воды и к полученному раствору приливают 2-3 мл 6 н. раствора хлороводородной кислоты. Нагревают содержимое этого стакана до 80-90°C. Исходный раствор осадителя (5 мл) предварительно разбавляют водой до 50 мл, также нагревают почти до кипения и **осторожно** приливают по каплям (непрерывно помешивая раствор стеклянной палочкой) к горячему раствору осаждаемого сульфата. Через некоторое время осадок выпадет на дно, а раствор над осадком просветлеет. Приступают к проверке полноты осаждения, приливая по стеклянной палочке 2-3 капли горячего раствора хлорида бария. Если помутнения раствора нет, то осаждение полное, а если же раствор мутнеет, то рекомендуется прилить еще 0.5-1.0 мл раствора осадителя и при необходимости процедуру повторяют до полноты осаждения.

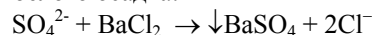
Для созревания осадка стакан с осаждаемой формой ставят на некоторое время на кипящую водяную баню (примерно 1.5-2 часа) или оставляют на несколько часов. После созревания осадка и его охлаждения приступают к фильтрованию через фильтр "синяя лента", сливая раствор по стеклянной палочке, стараясь не взмучивать раствор. После того, как из стакана вылит почти весь раствор, можно приступить к промыванию осадка жидкостью, содержащей примерно 20 мл дистиллированной воды, подкисленной соляной кислотой. Для этого осадок в стакане взмучивают палочкой, немного погодя сливают жидкость с осадка на фильтр. Прием промывания осадка повторяют 2-3 раза. После промывания осадка декантацией несколько раз осадок количественно переносят на фильтр. Частицы осадка, оставшиеся на дне и стенках стакана, удаляют протираанием кусочками фильтровальной бумаги на палочке с резиновым наконечником, а в конце - протираанием палочки. Кусочек фильтровальной бумаги переносят также на фильтр с осадком. Дают жидкости полностью стечь с фильтра и содержимое фильтра вместе с воронкой обычно подсушивают в сушильном шкафу (как правило, в целях экономии учебного времени осадок не подсушивают). Затем фильтр осторожно снимают, складывают и помещают в предварительно подготовленный до постоянной массы и взвешенный тигель, который **осторожно**, с помощью тигельных щипцов, ставят в муфельную печь, нагретую до 700-800°C на 40-50 мин. После озоления и прокаливания в муфельной печи тигель также осторожно, с помощью тигельных же

щипцов переносят в эксикатор и аккуратно его закрывают крышкой для охлаждения до комнатной температуры. Затем приступают к взвешиванию и расчетам количества (массы) сульфат-ионов (см. *Расчеты в весовом анализе*).

VIII.7.3. Определение сульфат-ионов

II метод

Гравиметрическое определение сульфата выполняют, приливая раствор хлорида бария к анализируемому раствору, содержащему сульфат, с образованием белого осадка:



Осадок фильтруют, промывают, прокаливают и взвешивают. При возможны ошибки, вызванные соосаждением. Правильность и точность результатов зависит от различных условий эксперимента:

- а) концентрации реагента;
- б) скорости осаждения;
- в) температуры;
- г) условий созревания осадка;
- д) условий прокаливания осаждаемой формы;
- е) природы неизбежно присутствующих в виде примесей ионов.

Соосаждение мешающих ионов

При соосаждении катионов и анионов в виде загрязнений они накапливаются на поверхности зародышей осадка, что приводит к окклюзии, в результате которой эти посторонние катионы и анионы внедряются в кристаллическую решетку осадка BaSO_4 . Кроме того, туда же адсорбируется и вода, не удаляемая количественно даже при нагревании до 100°C . На поверхности осадка могут также адсорбироваться соли, имеющие общий с сульфатом бария ион. Нужно еще помнить и то, что адсорбированные соединения способны диссоциировать на ионы.

Растворимость сульфата бария незначительна, но при повышении температуры она увеличивается и нужно это учитывать, хотя отметим, что погрешность от использования горячей воды будет небольшой. Обычно осаждение проводят в присутствии разбавленного раствора HCl , в присутствии которой образуется более плотный и потому легко фильтрующийся осадок. Добавим, что присутствие хлороводородной кислоты предотвращает осаждение таких бариевых солей, как карбонаты и фосфаты. Кислотная среда в присутствии соляной кислоты, безус-

ловно, приводит к некоторому увеличению растворимости сульфата бария, но установлено, что значительных потерь осадка не будет при применении даже 0.5 M HCl .

Мешающие катионы соосаждаются с сульфатом бария в виде сульфатов или гидросульфатов. При применении в качестве осадителя раствора соли бария преобладающим будет соосаждение катионов по сравнению с соосаждением анионов, но при осаждении щелочного раствора сульфата подкисленным раствором хлорида бария преобладает процесс осаждения анионов.

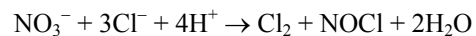
Соосаждение солей щелочных металлов и сульфата аммония увеличивается с повышением их концентраций и уменьшается с увеличением скорости осаждения и времени созревания полученного осадка. Если определению сульфат-ионов мешает присутствие только достаточно больших концентраций ионов натрия, то присутствие даже незначительного количества ионов калия вызывает ошибки определения. Соосаждение сульфата аммония вследствие его разложения при прокаливании осадка при $800-1000^\circ\text{C}$ приводит к заметным отрицательным ошибкам.

Почти все двухвалентные катионы в большей или меньшей мере соосаждаются с сульфатом бария. В присутствии ионов железа (III) из-за гидролиза его солей и образования положительно заряженных и хорошо адсорбируемых на поверхности отрицательно заряженной поверхности сульфата бария основных соединений железа обычно возникают ошибки в определениях. Ионы хрома (III) частично связывают сульфат-ионы в комплексное соединение, что также приводит к незначительным ошибкам из-за неполного осаждения сульфата бария.

Для устранения мешающего действия этих или других ионов обычно предлагается два способа:

- а) двух- и трехвалентные катионы связывают с этилендиаминотетрауксусной кислотой в достаточно прочное комплексное соединение;
- б) анализируемый раствор с мешающими ионами предварительно пропускают через катионообменник.

Некоторые анионы вызывают ошибки из-за окклюзии. Установлено, что большая тенденция к окклюзии наблюдается у тех анионов, которые образуют менее растворимые бариевые соли (правило Панета-Фаянса-Гана). Например, нитрат бария менее растворим, чем хлорид бария, поэтому нитрат сильнее хлорида соосаждается на сульфате бария. В связи с этим, нитрат, хлорат и другие анионы должны быть предварительно удалены тем или иным способом. Так, их можно удалить двух- или трехкратным выпариванием раствора досуха с концентрированной соляной кислотой:



Известны другие методы анализа сульфат-ионов. Например, вместо прокаливания и различных операций предлагалась методика, основанная на высушивании осадка, помещенного в керамический тигель, промывании его этанолом или эфиром. Промытый осадок рекомендуется подсушить воздухом 20-25 мин, затем выдерживают в эксикаторе 5-10 мин и взвешивают. При этом отмечается значительное сокращение продолжительности анализа (большая экспрессность), приводящее к повышению воспроизводимости определений.

Результаты модифицированного выше метода анализа неплохо согласуются с данными классического весового анализа серы: для образца пирита получено среднее содержание серы из нескольких определений 54.1% рассмотренным чуть выше методом и 54.0% - по классическому методу прокаливания осадка.

В общепринятой методике продолжительность анализа составляет несколько часов. Было найдено, что замораживание осадка смесью твердого CO_2 (сухого льда) с ацетоном в течение 15 мин и последующее оттаивание его водой при температуре 60-70°C в течение 15 мин оказывает такое же действие, как и продолжительное созревание осадка (что является, пожалуй, одним из важнейших процессов) при комнатной температуре. Этот метод применим для ускоренного созревания не только сульфата бария, но и MgNH_4PO_4 и оксалатов тяжелых металлов. При этом время анализа сокращается до 2 часов по сравнению с 10-12 часами при гравиметрическом определении.

Большое влияние на скорость образования и роста осадка (кристаллов) BaSO_4 , а также на скорость седиментации оказывает pH раствора, избыток осадителя (соли бария) и концентрация ионов бария и сульфата. Исследованиями было установлено, что кристаллы наиболее оптимальных (максимальных) размеров с наибольшей скоростью образуются при pH = 3.0-3.5.

Было показано, что высокие концентрации солей, образованных галогенидами и нитратами щелочных металлов, существенно мешают росту кристаллов сульфата бария даже при высокой степени пересыщения. Это обстоятельство, безусловно, нужно учитывать при выполнении анализа.

Методика определения

Если мешающие ионы присутствуют, то они могут быть удалены с помощью описанных выше методов. При использовании катионного обмена обычно применяют колонку диаметром 2 см и длиной 10 см с

сильнокислым катионитом, промытым 4-5 М раствором HCl. Анализируемый раствор медленно пропускают через подготовленную колонку с катионитом. Если в анализируемом растворе также присутствуют ионы щелочных металлов, то разбавленный раствор осадителя, например, хлорида бария (10 мл 10%-ного раствора BaCl_2 разбавляют дистиллированной водой до 100 мл), нагревают до кипения и быстро приливают к анализируемому раствору, минимизируя тем самым соосаждение щелочных металлов.

Если анализируемый раствор сульфата был предварительно подкислен соляной кислотой, то раствор должен иметь pH = 1.3-1.5.

Ход анализа. Анализируемый раствор сульфата с содержанием ~0.3 г сульфатов разбавляют до 250 мл и приливают 2 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор нагревают почти до кипения и при медленном помешивании приливают 10 мл 10%-ного раствора хлорида бария. После седиментации проверяют полноту осаждения, добавляя по каплям небольшой объем осадителя, после чего горячий раствор с осадком желательно оставить на 1.5-2 часа на горячей плитке.

Раствор отделяют от осадка фильтрованием через бумажный фильтр, осадок промывают горячей водой, периодически отбирая пробу из фильтрата на присутствие хлорид-ионов реакцией с нитратом серебра. Промывание осадка продолжают до отрицательной реакции на хлорид-ион. Фильтр с осадком переносят в предварительно подготовленный и взвешенный до постоянной массы тигель и приступают к прокаливанию при температуре 800-900°C в течение 1.5-2 часов. Через некоторое время тигель с весовой формой (BaSO_4) осторожно, с помощью тигельных щипцов, переносят в эксикатор и после охлаждения до комнатной температуры взвешивают на аналитических весах и приступают к расчетам (см. **Расчеты в весовом анализе**).

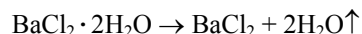
VIII.7.4.Определение кристаллизационной воды в соединении $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Известно, что кристаллизационная вода в соединениях прочно удерживается молекулами соли. Определение кристаллизационной воды в разлагаемых при нагревании кристаллогидратах основано на высушивании или даже прокаливании навески исходного образца до неизменной массы. Кристаллогидрат разлагается, выделяя воду.

Например, разложение кристаллогидрата хлорида бария происходит при температуре 105-125°C, а кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - в температурном режиме 210-220°C. Разность в массе вещества до и после высушивания или прокаливании приходится на массу кристаллизацион-

ной воды, содержащейся в известной навеске определяемого кристаллогидрата.

Уравнение соответствующей реакции для кристаллогидрата хлорида бария:



Для выполнения данной работы нужно подготовить бюкс. Его тщательно моют и выдерживают не менее 30 мин в сушильном шкафу, не закрывая бюкс крышкой, при температуре 105-120°C. Затем бюкс закрывают крышкой и помещают в эксикатор. Минут через 25-30, после остывания бюкса до комнатной температуры или температуры весовой комнаты, приступают к взвешиванию. Процедуру высушивания и взвешивания бюкса с крышкой повторяют до постоянной массы.

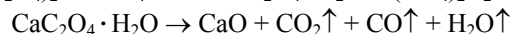
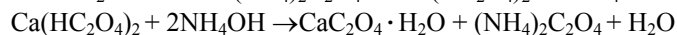
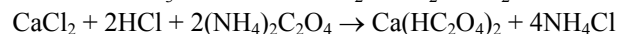
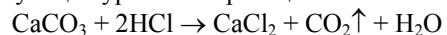
Рассчитанную навеску анализируемого вещества взвешивают на технических весах в бюксе, а затем уточняют на аналитических весах. Бюкс с навеской переносят в сушильный шкаф на 2 ч. При этом бюкс не закрывают крышкой, а ее ставят поперек отверстия. Через 2 ч бюкс с высушенной навеской переносят из сушильного шкафа в эксикатор, охлаждают до температуры весовой комнаты и взвешивают на аналитических весах. Высушивание и взвешивание повторяют, ставя бюкс в сушильный шкаф на 1 ч и охладив его в эксикаторе, до постоянной массы, т.е. до тех пор, пока кристаллизационная вода полностью не испарится. Подчеркнем, что результаты всех взвешиваний должны быть обязательно записаны в лабораторный журнал.

Расчеты приведены в разделе **“Расчеты в весовом анализе. Расчет результатов анализа при косвенном определении по методу отгонки”**.

VIII.7.5. Определение содержания кальция в карбонате кальция

Определение кальция в карбонатных породах (мрамор, известняк, мел и др.) основано на растворении в кислоте определенной навески исходного карбоната, осаждении ионов кальция в виде $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и последующем прокаливании оксалата кальция до постоянной массы (CaO).

Соответствующие уравнения реакций:



Условия проведения реакции осаждения CaC_2O_4

1. Осаждение начинают при $\text{pH} < 7$ в растворе, подкисленном уксусной кислотой, в конце осаждения pH доводят до 6-6.5 или даже несколько больше 7 (слабо-аммиачная среда).

2. Нагревание способствует осаждению, поэтому раствор нагревают почти до температуры кипения.

3. Для получения крупнокристаллического осадка раствор реактива приливают по каплям. После достижения pH 6.5 или несколько больше 7 проверяют полноту осаждения с небольшим избытком осадителя.

4. Ионы бария и стронция также образуют малорастворимые осадки оксалатов, поэтому они должны быть предварительно удалены.

5. Присутствие сильных окислителей, окисляющих оксалат-ионы, нежелательно.

Методика определения

Рассчитанную навеску карбоната кальция переносят в стакан, приливают 5-7 мл дистиллированной воды и **осторожно** приливают небольшими порциями 6 н. раствор соляной кислоты, аккуратно и непрерывно помешивая раствор в стакане. После полного растворения навески содержимое стакана разбавляют 100 мл дистиллированной воды, нагревают до 70-80°C (до температуры горячего чая), приливают 1-2 капли раствора индикатора метилового оранжевого и медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании приливают горячий 0.5 н. раствор оксалата аммония.

Расчет количества осадителя приведен ранее (см. **Расчет объема осадителя**). Приливают рассчитанное количество осадителя, затем по каплям приливают раствор аммиака до перехода розовой окраски раствора, вызываемой раствором индикатора метилового оранжевого в кислой среде, в желтую. После осаждения раствор с осадком оставляют на кипящей водяной бане в течение 1 часа. При этом осадок оседает на дно и можно проверить полноту осаждения добавлением 1-2 капель раствора осадителя. Если полнота достигнута, то прозрачную жидкость над осадком декантируют на фильтр. Для промывания осадка применяют разбавленный в 6-10 раз раствор оксалата аммония. Промывание заканчивают при отрицательной пробе на ионы хлора (отсутствие ионов хлора при добавлении смеси $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$).

Параллельно с этим готовят тигель, для этого его прокалывают и после охлаждения тщательно взвешивают сначала на технических, а

затем на аналитических весах. Осадок с фильтром переносят в тигель, который помещают в муфельную печь и прокаливают при 1100-1200°C до постоянной массы.

Весовая форма СаО интенсивно поглощает влагу и диоксид углерода воздуха, поэтому при взвешивании тигля с СаО необходимо соблюдать ряд предосторожностей. Например, даже рекомендуется взвешивание охлажденного тигля с осадком проводить в предварительно взвешенном бюксе с крышкой.

Расчеты приведены в разделе “*Расчеты в весовом анализе*”.

VIII.7.6. Весовое определение кальция в сточных и природных водах

Содержание кальция в сточных и природных водах может быть определено, как и в предыдущей работе, гравиметрическим методом в форме оксалата в уксуснокислой среде. Осадок оксалата кальция после высушивания и прокаливания взвешивают.

Методика работы

В колбу отбирают 200 мл анализируемой воды, 10 мл насыщенного раствора хлорида аммония и 1 каплю раствора индикатора метилового оранжевого. Затем осторожно, по каплям, приливают концентрированную соляную кислоту до красно-оранжевой окраски и раствор аммиака до желтой окраски. При этом возможно образование осадка ионов железа, который отфильтровывают. К раствору добавляют небольшой избыток уксусной кислоты, затем 25 мл насыщенного раствора оксалата аммония. Содержимое колбы с осадком рекомендуется оставить на несколько часов (если это возможно, то до 24 ч) при комнатной температуре.

После фильтрации осадок промывают кипящей водой до нейтральной среды (или до появления желтой окраски). Воронку с фильтром и осадком подсушивают в сушильном шкафу при 110°C, затем фильтр с сухим осадком переносят в предварительно подготовленный и взвешенный тигель и приступают к прокаливанию осадка в течение не менее 1 ч. После прокаливания тигель *осторожно*, с помощью муфельных щипцов, переносят в эксикатор с водоотнимающим агентом (натронная известь, СаСl₂ плавленый и т.д.), охлаждают до комнатной температуры (до температуры в весовой комнате) и взвешивают на технических, затем - на аналитических весах.

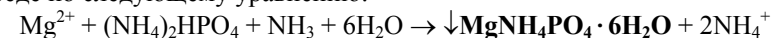
Содержание ионов кальция, выраженное в мг Са в 1 л анализируемой воды, рассчитывают по формуле:

$$g_{Ca} = a \cdot 0.701 \cdot 1000/V$$

где: V - объем анализируемой воды, мл; a - вес осадка (весовой формы) после прокаливания, мг; 0.701 - фактор пересчета СаО в Са.

VIII.7.7. Количественное определение содержания магния

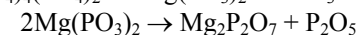
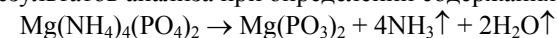
Метод определения магния основан на осаждении ионов магния в результате взаимодействия с гидрофосфатом аммония в слабощелочной среде по следующему уравнению:



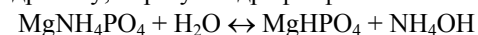
При прокаливании осаждаемой формы соединения $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ образуется весовая форма - пирофосфат магния:



При этом может образоваться $Mg(OH)_2$, поэтому осаждение магний-аммоний фосфата ведут в присутствии солей аммония, хотя большой избыток аммониевых солей зачастую приводит к образованию соединения состава $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$, которое при прокаливании образует наряду с $Mg_2P_2O_7$ пентаоксид фосфора P_2O_5 , приводящий к двусмысленности результатов анализа при определении содержания магния.



Осаждаемая форма $MgNH_4PO_4$ при промывании водой частично подвергается гидролизу, образуя гидрофосфат магния:



Для подавления гидролиза осадок промывают разбавленным раствором аммиака.

Условия осаждения $MgNH_4PO_4$

1. Осаждение рекомендуется проводить при pH >7.
2. Во избежание выпадения в щелочной среде аморфного осадка $Mg(OH)_2$, при осаждении $MgNH_4PO_4$ следует добавлять, как отмечалось выше, небольшой избыток хлорида аммония.
3. Нагревание раствора до 80-90°C, как это обычно бывает, благоприятствует образованию кристаллического осадка.
4. Раствор, содержащий $MgNH_4PO_4$, склонен к пересыщению. Поэтому для ускорения выпадения осадка рекомендуется потереть стеклянной палочкой о стенки колбы.

Методика определения содержания магния

Рассчитанную навеску соли магния или анализируемый раствор, содержащий соли магния, разбавляют в колбе в 100 мл воды, приливают 5 мл 6 н. раствора соляной кислоты, 2 капли индикатора метилового красного и заранее рассчитанное количество 10%-ного раствора гидрофосфата аммония. Затем медленно, по каплям, при постоянном перемешивании приливают концентрированный раствор аммиака до появления желтой окраски, свидетельствующей о величине $\text{pH} = 6.4$. Добавляют еще небольшой избыток (4-5 мл) раствора аммиака и оставляют колбу на несколько часов.

Перед фильтрованием проверяют полноту осаждения магния и осадок отфильтровывают через обеззоленный фильтр “синяя лента” (для фильтрования тонкодисперсных осадков со скоростью примерно 10 мл/мин), промывают 2.5%-ным раствором аммиака. Промывание осадка заканчивают, как в предыдущей работе, при отрицательной пробе на ионы хлора (проба, содержащая смесь $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$).

Воронку с промытым осадком помещают в сушильный шкаф на некоторое время, затем переносят в предварительно подготовленный тигель с постоянной массой и озолотят в муфельной печи при 1000-1100°C. Операцию прокаливания и взвешивания повторяют до постоянной массы.

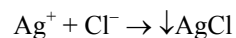
Вычисление результатов анализа проводят по ранее приведенным формулам в разделе “*Расчеты в весовом анализе*”.

VIII.7.8. Количественное определение ионов хлора

Образование труднорастворимого осадка AgCl с ионами серебра положено в основу определения ионов хлора в растворимых хлоридах. Хлорид серебра разлагается на свету с образованием металлического серебра черного цвета, поэтому не рекомендуется проводить осаждение при ярком солнечном освещении в лаборатории. При нагревании AgCl также легко разлагается, в связи с этим рекомендуется получать осаждаемую и весовую форму осадка с соблюдением ряда предосторожностей.

Высушивание при температуре 110°C является оптимальным способом получения весовой формы.

Условия проведения реакции осаждения



1. Реакцию следует проводить при $\text{pH} < 7$, так как в щелочном растворе может образоваться оксид серебра. В аммиачной среде осадок не выделится из-за образования растворимого комплексного соединения аммиаката серебра.

2. Другие комплексообразующие реагенты: цианиды, тиосульфаты, роданиды, нитриты и др., переводящие хлорид серебра в растворимое состояние, должны также отсутствовать.

3. Во избежание образования комплексных ионов $[\text{AgCl}_2]^-$ осаждение рекомендуется проводить разбавленными растворами солей серебра.

4. Коагуляции осадка способствует нагревание.

5. Ионы (Cu^+ , Pb^{2+} и т.п.), образующие с Cl^- малорастворимые соли, должны отсутствовать.

Методика определения хлоридов

Рассчитанную навеску с хлорид-ионами или анализируемый раствор переносят в стакан, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, подкисляют 1 мл концентрированной азотной кислоты и раствор нагревают почти до кипения для лучшей последующей коагуляции осадка. Если же полученный для анализа раствор или смесь после растворения имеют кислую среду, то раствор можно не подкислять.

Во втором стакане 0.1 н. раствор нитрата серебра также нагревают до 80-90°C и осторожно, по каплям, при непрерывном перемешивании приливают раствор осадителя (AgNO_3) до прекращения образования осадка AgCl . Проверив полноту осаждения, стакан с содержимым оставляют в темном месте на 1-2 ч.

Фильтрование осадка. Осадок от раствора отделяют с помощью приемов, описанных в предыдущих работах. После фильтрования осадок промывают жидкостью, содержащей несколько капель концентрированной азотной кислоты на 100 мл воды.

Готовят тигель для прокаливания AgCl . Тигель должен иметь более или менее постоянную массу при параллельных взвешиваниях на аналитических весах. Фильтр с осадком подсушивают в сушильном шкафу, складывают в конверт, переносят в подготовленный тигель и прокаливают в муфельной печи в течение примерно 1 ч при температуре печи 900-1000°C. Затем тигель с весовой формой с помощью тигельных щипцов переносят в эксикатор и выдерживают там до температуры весовой комнаты и приступают к взвешиванию на аналитических весах.

Если в результате прокаливания восстанавливается серебро, то к осадку требуется добавить 1-2 капли концентрированной азотной ки-

слоты для растворения металлического серебра и несколько капель раствора соляной кислоты для получения хлорида серебра и *осторожно* подогреть тигель с осадком.

Результаты определения вычисляют, как это было описано ранее (см. *Расчеты в весовом анализе. Расчет результатов определения при анализе по методу осаждения*). Здесь $F(\text{Cl}/\text{AgCl}) = 0.248$.

VIII.7.9. Анализ силикатов

Некоторые сведения о силикатах

Соли кремниевых кислот называют силикатами. Иногда силикатами называют природные соединения, в состав которых входит диоксид кремния (кремнезем).

Химический состав силикатов можно представить как сочетание различных оксидов металлов и неметаллов с SiO_2 . Например, силикат натрия - натриевая соль кремневой кислоты Na_2SiO_3 (или $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$). Формула полевого шпата:



Все силикаты по отношению к минеральным кислотам и к воде делят на три основные группы:

а) растворимые в воде: силикаты щелочных металлов, отвечающие общей формуле $m\text{Kt}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ (где Kt - катион щелочного металла);

б) разлагаемые кислотами: нефелины, портландцемент, романцемент, гидравлическая известь и некоторые виды шлаков и силикатных минералов;

в) не разлагаемые кислотами. К ним относят:

Естественное сырье. Глины и каолины общей формулы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; полевые шпаты, имеющие следующий состав: ортоклаз - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$; альбит - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$; анортит - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; слюда - $2\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; асбест - $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$; тальк - $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; минералы силикатной группы, имеющие в своем составе оксиды алюминия и кремния - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (с техническим названием: андалузит, силиманит, кианит), муллит - $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и др.

Искусственное сырье. Некоторые шлаки металлургических производств и котельных, отвечающие общим формулам $x\text{KtO} \cdot y\text{Kt}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$; $a\text{KtO} \cdot b\text{SiO}_2$; различные золы и др.

Силикатные материалы - стекла, эмали, глазури, керамика, фарфор, фаянс, шамот, высокоглиноземистые изделия, глиняный (красный) строительный кирпич, клинкерный кирпич, облицовочные материалы.

Анализ силикатов. I метод.

Силикаты и силикатные материалы анализируют на содержание в них:

- 1) гигроскопической влаги;
- 2) потерь при прокаливании ("п.п.п.");
- 3) SiO_2 ;
- 4) Al_2O_3 ;
- 5) Fe_2O_3 ;
- 6) TiO_2 ;
- 7) CaO ;
- 8) MgO ;
- 9) сульфатной серы и др.

Весовой анализ силикатов, а также силикатных материалов обычно выполняют в следующем порядке:

- 1-я навеска - определение гигроскопической влаги;
- 2-я навеска - определение п.п.п.;
- 3-я навеска - определение SiO_2 ; $\text{K}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$; CaO и MgO ;
- 4-я навеска - определение содержания сульфатной серы;
- 5-я навеска - определение содержания K_2O и Na_2O .

VIII.7.9.1. Определение гигроскопической влаги в силикатах

Отобранную исследуемую среднюю пробу силиката измельчают в форфоровой ступке и отвешивают на аналитических весах в бюксе с притертой крышкой около 1 г измельченного силиката и высушивают его в сушильном шкафу при температуре $120-125^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Затем бюкс закрывают крышкой и помещают в эксикатор для охлаждения и минут через 30 взвешивают. Бюкс с навеской снова ставят в сушильный шкаф, сушат 1 ч, охладив в эксикаторе, взвешивают. Повторяют до получения постоянной массы (отклонение должно составлять не более 0.0002 г).

Расчет влажности. Относительную влажность или влажность, отнесенную к влажной навеске, в %% рассчитывают по следующей формуле:

$$W = (a-b) \cdot 100/a$$

где W - содержание воды (влаги), %;

a - исходная навеска, г;

b - масса остатка после высушивания, г.

В последующем содержание составных частей анализируемого силиката (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO и т.д.) пересчитывают на сухую навеску:

$$x_A = g \cdot 100 \cdot 100 / a \cdot (100 - W)$$

где g - содержание определяемого вещества, г;

x_A - масса определяемого компонента, %;

a - исходная навеска анализируемого силиката, г;

W - содержание в силикатном материале воды, %.

VIII.7.9.2. Определение потерь при прокаливании (п.п.п.)

При прокаливании анализируемой навески силикатов гигроскопическая влага, диоксид углерода, образующийся при термическом разложении карбонатов и сгорании органических примесей, а также и другие летучие примеси, улетучиваются.

Для определения п.п.п. исходят либо из навески исходного воздушно-сухого силиката или, что более рационально, из навески после предварительного определения гигроскопической влаги, т.е. из сухой навески.

1. В первом случае примерно 1 г измельченной пробы помещают в предварительно прокаленный и взвешенный тигель и нагревают в муфельной печи при температуре 1000°C в течение 30 мин. Прокаленный с пробой тигель аккуратно переносят в эксикатор для охлаждения до температуры весовой комнаты, после охлаждения взвешивают, затем повторяют эту процедуру до получения более или менее постоянной массы (с разницей ~ 0.0002 г).

Расчет п.п.п. Содержание п.п.п. вычисляют в % по следующей формуле:

$$\text{п.п.п.} = \{[(a - b_1) \cdot 100 / a] - W\}, \%$$

где $(a - b_1) = g_{\text{н.п.п.}}$ - потеря при прокаливании, г;

a - масса исходной навески, г;

b_1 - масса пробы после прокалывания, г;

W - содержание в силикате воды, %.

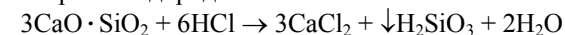
2. При прокаливании пробы после определения гигроскопической влаги в тигле с предварительно определенной постоянной массой, охлаждении в эксикаторе и взвешивании до постоянной массы (после не менее, чем двух прокалываний) содержание п.п.п. рассчитывают следующим образом:

$$\text{п.п.п.} = (b - b_1) \cdot 100 / a, (\%)$$

где b - масса остатка пробы после высушивания, г.

VIII.7.9.3. Определение диоксида кремния в силикатах

1. Если силикат разлагается неорганическими кислотами, его обрабатывают хлористоводородной кислотой:



Как видно, при этом образуется осадок кремневой кислоты.

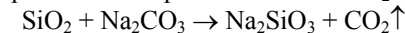
Методика определения. Примерно 0.5 г остатка после определения потерь при прокаливании (п.п.п.) силиката помещают в фарфоровую чашку, а тигель снова взвешивают и по разности взвешиваний определяют точную навеску (массу) взятого вещества для определения диоксида кремния.

В фарфоровую чашку, после смачивания содержимого дистиллированной водой, приливают по каплям 50 мл концентрированной соляной кислоты. Затем выпаривают на водяной бане досуха, снова приливают 30 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты и выпаривают также досуха. Остаток смачивают концентрированной соляной кислотой, приливают 60-70 мл горячей воды и оставляют на водяной бане минут на 15-20.

Осадок кремневой кислоты переносят на фильтр ("красная лента") и приступают к промыванию горячей водой до отрицательной реакции на ионы хлора (по нитрату серебра). Фильтрат с промывными водами собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят водой до метки, тщательно перемешивают и сохраняют **для последующего количественного определения суммы ($\text{K}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$), CaO и MgO** весовым или другими методами, например, методом комплексонометрического титрования железа, алюминия, оксидов кальция и магния (см. "**Комплексонометрическое титрование. Анализ силикатных материалов методом комплексонометрического титрования**").

Фильтр с осадком кремневой кислоты помещают в тигель, подсушивают и прокалывают до постоянной массы (не менее двух раз).

2. Если же силикат не разлагается минеральными кислотами, то его сплавляют с карбонатом натрия или смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3



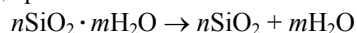
Как видно, неразлагаемые (нерастворимые) кислотами силикаты переходят в растворимую в воде форму (силикаты щелочных металлов).

Для **сплавления** навеску силиката после определения п.п.п. переносят во взвешенный тигель (платиновый), смешивают с 6-8-кратным избытком безводного карбоната натрия и нагревают на горелке сначала осторожно, на небольшом пламени, постепенно увеличивая пламя. При этом выделяются пузырьки газа CO_2 , после прекращения выделения пузырьков - образования сплошной однородной массы, разложение

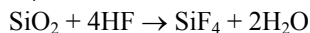
принято считать законченным. Тигель нагревают еще несколько минут, на всю процедуру затрачивается минут 30-40. Полученный плав вместе с тиглем помещают в фарфоровую чашку.

Плав, содержащий одни силикаты, разлагаемые теперь минеральными кислотами, обрабатывают водой в фарфоровой чашке и обрабатывают разбавленной (1:1) соляной кислотой, приливая ее по каплям до прекращения выделения диоксида углерода, а затем еще 25-30 мл избытка кислоты.

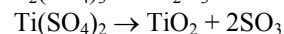
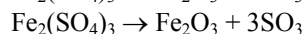
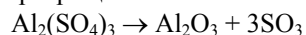
Платиновый тигель выбирают из фарфоровой чашки щипцами и обмывают водой из промывалки дистиллированной водой. Полученный кислый раствор разложенной пробы силиката выпаривают на водяной бане для выделения из него геля кремневой кислоты в виде $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Кремневая кислота (гель) при прокаливании в тигле превращается в диоксид кремния:



Для определения SiO_2 прокаленный и взвешенный осадок кремневой кислоты (масса тигля с осадком g_1) обрабатывают смесью HF и серной кислот (2-3 капли концентрированной серной кислоты + 10 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты). В результате этого кремний улетучивается в виде SiF_4 :



При обработке пробы смесью фтористоводородной и серной кислот наблюдается не только выделение летучего фторида кремния, но и образование сульфатов алюминия, железа и титана, которые при дальнейшем прокаливании превращаются в соответствующие оксиды:



После прокаливании и превращения сульфатов в оксиды, охлаждения в эксикаторе тигель снова взвешивают (масса тигля со смесью оксидов g_2) и по разности результатов взвешивания тигля с прокаленным SiO_2 (первое прокалывание) и тигля с осадком оксидов Fe_2O_3 , Al_2O_3 и TiO_2 после второго прокалывания находят массу диоксида кремния [$g(\text{SiO}_2) = g_1 - g_2$].

Расчет содержания диоксида кремния

Содержание SiO_2 в процентах находят по приведенному ниже уравнению:

$$\omega(\text{SiO}_2) = (g_1 - g_2) \cdot 100/a$$

При пересчете на абсолютно сухую навеску содержание SiO_2 в %% вычисляют по формуле:

$$\omega(\text{SiO}_2) = (g_1 - g_2) \cdot 100 \cdot 100/a \cdot (100-W)$$

где a - исходная навеска силиката, взятого для анализа, г; W - гигроскопическая влага, %.

VIII.7.9.4. Количественное определение полуторных оксидов и диоксида титана

Принцип метода. К полуторным оксидам относят оксиды железа и алюминия. Для определения Fe_2O_3 и Al_2O_3 используют фильтрат после отделения кремневой кислоты (см. *Методика определения диоксида кремния*).

К солянокислому анализируемому раствору (фильтрату, полученному после отделения диоксида кремния) приливают азотную кислоту для перевода железа (II) в железо (III), после этого ионы Fe^{3+} и Al^{3+} осаждают раствором аммиака из горячего раствора в присутствии коагулирующего электролита NH_4NO_3 в виде гидроксидов железа, алюминия и титана, которые впоследствии прокалывают и весовую форму Fe_2O_3 , Al_2O_3 и TiO_2 взвешивают на аналитических весах. После осаждения гидроксидов, в целях лучшей коагуляции, сразу приливают 100 мл горячей воды и оставляют на несколько минут на водяной бане. Раствор над осадком становится прозрачным и его отделяют от осадка фильтрованием, промывают горячей жидкостью, содержащей 2%-ный раствор NH_4NO_3 для предотвращения пептизации аморфного осадка.

Методика определения смеси полуторных оксидов

Обычно выполняют два параллельных определения: из мерной колбы берут две пробы по 50 мл, переносят в стаканы вместимостью 500 мл и приливают в каждый из этих стаканов по несколько капель концентрированной азотной кислоты, нагревают до кипения. При этом двухвалентное железо окисляется в трехвалентное.

К горячим растворам с анализируемыми соединениями железа, алюминия и титана добавляют 2-3 капли спиртового 2%-ного раствора индикатора метилового красного, 0.3 г сухого хлорида аммония и осаждают гидроксиды железа, алюминия и титана 10%-ным раствором аммиака по каплям, при постоянном перемешивании, до появления слабого запаха аммиака. В этом случае ионы щелочноземельных металлов остаются в растворе в виде их хлоридов и не мешают определению интересующих нас соединений.

Для эффективной коагуляции растворы с осадками нагревают до 5 мин на водяной бане, при этом обычно раствор над осадком становится прозрачным.

После этого осадки отфильтровывают через беззольные фильтры (“красная лента”), собирая фильтрат и промывные воды в мерные колбы вместимостью 250 мл. Осадок на фильтре промывают, как отмечалось выше, 2%-ным раствором нитрата аммония.

Содержимое мерных колб в дальнейшем используют для определения CaO или MgO весовым или другими подходящими методами (см. *Комплексонометрическое титрование. Определение CaO в цементе комплексонометрическим титрованием*).

Одну из воронок с фильтром и полученным осадком подсушивают в сушильном шкафу, затем прокаливают, как обычно, до постоянной массы, взвешивают и вычисляют содержание суммы полуторных оксидов железа и алюминия и TiO_2 в % по формуле:

$$x(\text{Kt}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) = g_A \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5/a \cdot (100-W)$$

где g_A – масса прокаленного осадка (сумма полуторных оксидов и диоксида титана), г;

5 – коэффициент разбавления (из колбы на 250 мл для определения полуторных оксидов и диоксида титана взято 50 мл);

a – исходная навеска для анализа, г;

W – гигроскопическая влага, %.

Воронку с другим осадком устанавливают над колбой вместимостью 250 мл и осадок на фильтре растворяют в 50 мл 2 н. раствора серной кислоты и объем колбы доводят до метки дистиллированной водой. Осадок на фильтре промывают водой. Аликвотные объемы раствора (V_A , мл) из мерной колбы используют для определения **железа и титана перманганатометрическим методом** (см. *Перманганатометрия. Определение окислителей. Определение соединений Fe^{3+}*). Определение титана аналогично определению железа (III) перманганатометрическим методом.

Процентное содержание Fe_2O_3 и TiO_2 вычисляют по формулам:

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot 100 \cdot 100 \cdot V_K/a \cdot (100-W) \cdot V_A$$

$$\omega(\text{TiO}_2) = T(\text{KMnO}_4/\text{TiO}_2) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot 100 \cdot 100 \cdot V_K/a \cdot (100-W) \cdot V_A$$

VIII.7.9.5. Определение оксидов кальция и магния в силикатных материалах

Оксиды кальция и магния определяют в фильтрате, полученном после отделения полуторных оксидов (см. *Количественное определение полуторных оксидов и диоксида титана*). Ионы железа и алюми-

ния мешают определению ионов кальция и магния, образуя также мало-растворимые осадки с реактивами, применяемыми при определении оксидов кальция и магния. Так как реактив на магний дает труднорастворимый осадок и с ионом кальция, принято сначала определять оксид кальция, затем – оксид магния.

Ионы кальция определяют, как и в качественном анализе, в виде оксалата кальция, а ионы магния – в виде аммоний-магний фосфата.

Условия осаждения соединений кальция и магния

1. Осаждение проводят из разбавленных растворов разбавленными же растворами соответствующих осадителей.

2. Осадитель приливают медленно, по каплям. При быстром осаждении появляется много центров кристаллизации и поэтому образуются мелкие кристаллы.

3. Во избежание сильных локальных пересыщений раствор перемешивают стеклянной палочкой.

4. Осаждение проводят из горячих растворов добавлением горячего раствора осадителя, так как при нагревании увеличивается растворимость мелких кристаллов и образуются более крупные кристаллы.

5. В отдельных случаях рекомендуется приливать растворы веществ, увеличивающих растворимость кристаллов.

Обычно при созревании образуются крупные кристаллы, легко фильтрующиеся и хорошо отмывающиеся от примесей. Поэтому анализируемую смесь оставляют на некоторое время для созревания осадка.

Методика определения оксида кальция. Нейтральный или слабоаммиачный раствор (фильтрат) вместе с промывными водами, оставшийся после определения полуторных оксидов и диоксида титана, собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят до метки и отбирают для анализа пипеткой 50 мл две параллельные пробы. Пробы подкисляют концентрированной уксусной кислотой до розовой окраски в присутствии метилового красного, нагревают почти до кипения и приливают 70-80 мл 4%-ного раствора оксалата аммония. Выпадает осадок оксалата кальция CaC_2O_4 , а ионы магния остаются в растворе. Через 4 ч осадок оксалата кальция отфильтровывают и промывают 2%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ несколько раз, до удаления ионов хлора. Фильтраты вместе с промывными водами собирают отдельно в химические стаканы вместимостью 500 мл для определения содержания магния.

Фильтр с осадком CaC_2O_4 помещают в предварительно доведенный до постоянной массы тигель, после подсушивания приступают к прокаливанию до получения массы с разбросом не более ± 0.0002 г.

Расчет содержания оксида кальция

Содержание оксида кальция вычисляют в процентах по следующей формуле:

$$x(\text{CaO}) = g(\text{CaO}) \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5/a \cdot (100-W)$$

где $g(\text{CaO})$ - масса CaO , г;

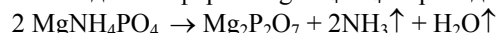
5 и 5 - коэффициенты разбавления (аликвотный объем 50 мл от 250 мл и то же самое второй раз, по методике определения).

Методика определения оксида магния. Содержание оксида магния предпочтительнее выполнять в виде осадка магний-аммоний фосфата MgNH_4PO_4 и последующем прокаливании полученной осаждаемой формы и взвешивании весовой формы - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

К фильтратам в двух стаканах с промывными водами после осаждения оксида кальция, содержащими неизвестное количество оксида магния в силикатах, приливают 40-50 мл 1 н. раствора Na_2HPO_4 , нагревают до кипения и к горячим растворам в присутствии фенолфталеина добавляют 10%-ный водный раствор NH_3 до щелочной реакции:



Осадки в обоих стаканах оставляют на некоторое время (до нескольких часов), затем отфильтровывают, промывают холодной дистиллированной водой до удаления ионов хлора, фильтр с осадком переносят в предварительно прокаленный и взвешенный до постоянной массы тигель и прокаливают, как было описано выше, также до постоянной массы. При этом осаждаемая форма MgNH_4PO_4 переходит в весовую:



Расчет содержания оксида магния в силикатном материале

Содержание MgO в процентах вычисляют по формуле:

$$x(\text{MgO}) = g(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot F \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5/a \cdot (100-W)$$

где $g(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$ - масса прокаленного осадка пиррофосфата магния, г;

F - фактор пересчета, равный $2M(\text{MgO})/M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$;

5 и 5 - коэффициенты разбавления;

a - исходная навеска силиката, г;

W - гигроскопическая влага, %.

III.7.9.6. Определение сульфатной серы в силикатных материалах

Во многих природных и искусственных силикатных изделиях хотя в незначительных, но в заметных количествах содержатся сульфаты или другие соединения серы, например, сульфидная сера.

Определение сульфатной серы основано в большинстве случаев на разложении кислотами или спекании с карбонатом натрия анализируемого образца. Если анализ проводят с помощью сплавления, то полученный плава в последующем выщелачивают. При разложении плава горячей водой выпадает осадок гидрокарбоната железа, титановой кислоты и гидроксида алюминия. Полученный осадок отфильтровывают, промывают разбавленным раствором карбоната натрия. Фильтрат после промывания осадка обрабатывают раствором хлорида бария, осаждая сульфатную серу.

Если разложение силиката осуществлялось кислотой, то в раствор переходят почти все определяемые компоненты, при обработке его раствором аммиака получается объемистый аморфный осадок, состоящий в основном из кремневой кислоты, полуторных оксидов и гидроксида титана. Для определения сульфатной серы осадок фильтруют, отмывают его до отрицательной реакции на ионы хлора (см. предыдущие работы). В фильтрате вместе с промывными водами осаждают сульфатную серу раствором хлорида бария и определяют, как было предложено в работе “**Определение сульфат-ионов I или II методом**”.

VIII.7.10. Весовой анализ бронзы и латуни

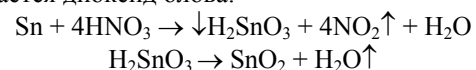
Сплавы цветных металлов, в состав которых входят такие элементы, как медь, цинк, олово, свинец, железо и т.д., называют бронзой и латунью. В состав **латуни** входит сплав **меди и цинка**, а **бронза** состоит в основном из сплава **меди и олова**.

Сплав **осторожно** растворяют в концентрированной азотной кислоте, при этом выпадет осадок метаоловянной кислоты, который отделяют фильтрованием через фильтр “красная лента”, а фильтрат обрабатывают серной кислотой для осаждения сульфата свинца.

VIII.7.10.1. Определение олова в латуни или бронзе

Таким образом, определение олова основано на осаждении нерастворимого осадка метаоловянной кислоты после действия концентриро-

ванной азотной кислотой. При последующем прокаливании полученной кислоты получается диоксид олова:



Примерно 1 г навески латуни, взвешенной на аналитических весах, помещают в стакан вместимостью 50 мл, накрывают часовым стеклом и *осторожно* через носик стакана приливают 15 мл концентрированной азотной кислоты и 10 мл воды. Растворив пробу, медленно (в течение ~ 1 ч) упаривают ее при 80-90°C до объема 5-8 мл, способствуя количественному выделению метаоловянной кислоты. Горячий раствор пропускают через фильтр “красная лента”, фильтрат в последующем используется для *определения свинца*, а осадок на фильтре несколько раз промывают горячей разбавленной (1:20) азотной кислотой, переносят в предварительно подготовленный и тщательно взвешенный тигель, высушивают в сушильном шкафу, затем озоляют при возможно низкой температуре (пламя спиртовки). При сжигании возможно образование восстановленной формы олова, поэтому осадок после сжигания фильтра можно обработать 1-2 каплями концентрированной азотной кислоты, избыток которой осторожно выпаривают, а осадок прокаливают при 1100°C, как обычно, до постоянной массы. Осаждаемая форма H_2SnO_3 переходит в весовую - SnO_2 .

Расчет содержания олова в латуни или бронзе

Процентное содержание олова в латуни $x(\text{Sn})$ может быть определено по формуле:

$$x(\text{Sn}) = a(\text{SnO}_2) \cdot F(\text{Sn}/\text{SnO}_2) \cdot 100/a, \%$$

где $a(\text{SnO}_2)$ - масса весовой формы, г;

$F(\text{Sn}/\text{SnO}_2)$ - фактор пересчета (аналитический множитель), равен 0.7876.

a - исходная навеска образца анализируемого вещества (латуни), г.

VIII.7.10.2. Определение свинца в латуни или бронзе

Фильтрат после отделения от осадка метаоловянной кислоты (см. **Определение олова**) обрабатывают некоторым избытком серной кислоты с образованием осадка сульфата свинца (осаждаемая форма).

Весовую форму получают высушиванием и прокаливанием осадка PbSO_4 . Поскольку сульфат свинца достаточно растворим в воде, применяют, как отмечалось выше, небольшой избыток осадителя (сульфат-ионов). Осадок рекомендуется вначале промывать разбавленной

серной кислотой, затем - спиртом, так как в среде спирта растворимость сульфата свинца резко понижается.

Методика определения. К фильтрату и промывным водам, собранным после отделения олова (см. **Определение олова**), приливают 5 мл концентрированной серной кислоты, выпаривают на электроплитке до появления паров серной кислоты, охлаждают, *осторожно* обмывают водой стенки стакана и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. После охлаждения смеси к ней добавляют 50 мл дистиллированной воды, снова нагревают в течение 1 ч почти до кипения, периодически перемешивая содержимое сосуда. Охладив смесь до комнатной температуры, начинают отделение осадка сульфата свинца и промывание его разбавленной серной кислотой. **Фильтрат и промывные воды собирают для определения меди, железа и цинка.**

Фильтр с осадком переносят во взвешенный тигель и прокаливают при 500°C до постоянной массы.

Вычисление результатов определения свинца

Расчет процентного содержания свинца $x(\text{Pb})$ в латуни производят по формуле:

$$x(\text{Pb}) = a(\text{PbSO}_4) \cdot F(\text{Pb}/\text{PbSO}_4) \cdot 100/a(\text{PbSO}_4), \%$$

где $a(\text{PbSO}_4)$ - масса весовой формы, г;

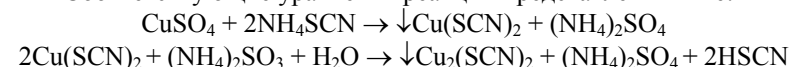
$F(\text{Pb}/\text{PbSO}_4)$ - фактор пересчета (аналитический множитель), равен 0.6834.

a - исходная навеска образца анализируемого вещества (латуни), г.

VIII.7.10.3. Определение меди в латуни (в бронзе)

Данное определение основано на осаждении в слабокислом растворе ионов меди в виде $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$. Полученный осадок высушивают в сушильном шкафу и взвешивают на аналитических весах.

Соответствующие уравнения реакций представлены ниже:



Методика определения. К фильтрату, *полученному после определения свинца*, приливают раствор аммиака до появления не исчезающего осадка, затем 10 мл 2н. раствора серной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до 300 мл, добавляют 25 мл 5%-ного раствора сульфита аммония. Фильтрат, после отделения его от осадка, нагревают до кипения, медленно приливают рассчитанное количество 10%-ного

раствора роданида аммония и 2н. раствора сульфита аммония. При этом выпадает осадок сульфита меди (I).

Предварительно взвешивают на аналитических весах сухую воронку и фильтровальную бумагу, записывают их общую массу (m_1). Образовавшийся осадок сульфита меди (I) выдерживают в течение 1-2 ч. отфильтровывают, промывают несколько раз промывной жидкостью, содержащей смесь 0.1%-ного раствора роданида аммония и 0.01%-ного раствора сульфита аммония. Затем осадок $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ отфильтровывают, применяя взвешенные перед этим фильтр и воронку. Осадок с фильтром и воронкой высушивают в сушильном шкафу при 105-110°C до постоянной массы. **Фильтрат и промывные воды в последующем применяют для определения железа и цинка.**

Расчет результатов определения меди

Содержание меди в процентах $x(\text{Cu})$ в навеске латуни (бронзы) a рассчитываем по формуле:

$$x(\text{Cu}) = (m - m_1) \cdot F[\text{Cu}/\text{Cu}(\text{SCN})_2] \cdot 100/a, \%$$

где m - общая масса воронки, фильтра и весовой формы меди, г;

m_1 - масса воронки и фильтра перед высушиванием в сушильном шкафу, г;

$F[\text{Cu}/\text{Cu}(\text{SCN})_2]$ - фактор пересчета - аналитический множитель:

$$F = 0.5228;$$

a - навеска латуни или бронзы для анализа, г.

VIII.7.10.4. Определение железа в латуни (бронзе)

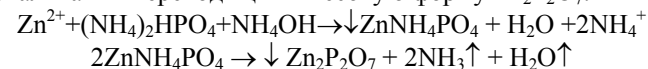
Для анализа пользуются **фильтратом, полученным после отделения роданида меди** (см. **Определение меди в латуни или бронзе**).

К фильтрату после отделения $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ добавляют 40 мл концентрированной азотной кислоты и 20 мл концентрированной соляной кислоты и содержимое выпаривают почти досуха, приливают еще 4 мл той же соляной кислоты, нагревают до растворения осадка и разбавляют раствор 75 мл дистиллированной воды. Раствор содержит ионы железа и цинка, его нагревают почти до кипения и ионы железа (III) осаждают концентрированным раствором аммиака и определяют ионы железа, как это было описано в работе **“Весовое определение железа”**. **Фильтрат и промывные воды после отделения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ сохраняют для определения ионов цинка.**

VIII.7.10.5. Определение цинка в латуни или бронзе

Определение основано на осаждении ионов цинка в фильтрате, полученном после отделения гидроксида железа, в виде двойной соли **фосфата цинка-аммония** при значении $\text{pH} = 5.5 \dots 7.0$.

В начале осаждения образуется фосфат цинка, быстро переходящий в кристаллический осадок двойного фосфата (осаждаемая форма), при прокаливании переходящий в весовую форму $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$:



С осаждаемой формой ZnNH_4PO_4 поступают, как обычно, т.е. осадок отфильтровывают, промывают, переносят в предварительно подготовленный и взвешенный тигель, высушивают и прокаливают до весовой формы, которую взвешивают на аналитических весах и определяют процентное содержание цинка в анализируемой пробе $x(\text{Zn})$.

Методика определения. Объем раствора для определения ионов цинка доводят водой до 200 мл, прибавляют 2-3 капли метилового красного и 2н. раствор аммиака до исчезновения красной окраски. Содержимое стакана нагревают до кипения и медленно, по каплям, при постоянном перемешивании прибавляют рассчитанное количество горячего же 7%-ного раствора гидрофосфата аммония. Через 2 часа смесь фильтруют, промывают осадок 1%-ным раствором гидрофосфата аммония, затем - дистиллированной водой. Осадок на фильтре переносят в предварительно взвешенный на аналитических весах тигель и прокаливают в муфельной печи при 1000°C (до постоянной массы).

Расчет результатов анализа

Содержание цинка в анализируемой пробе в процентах вычисляют по формуле:

$$x(\text{Zn}) = m \cdot F \cdot 100/a, \%$$

Здесь: m - навеска весовой формы после прокаливании до постоянной массы, г; F - фактор пересчета - аналитический множитель, в рассматриваемом случае равный $2 \cdot M(\text{Zn})/M(\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0.4291$; a - навеска латуни или бронзы, взятая для анализа, г.

IX. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

IX.1. Оценка достоверности аналитических данных

Каждому физическому измерению присуща некоторая погрешность, которая в лучшем случае может быть снижена до какого-то приемлемого уровня. Определение величины этой погрешности зачастую представляет достаточно сложную задачу, требующую от экспериментатора дополнительных усилий. Тем не менее этой работой нельзя пренебрегать, так как результаты анализа, выполненного с неопределенной степенью достоверности, не имеют во многих случаях ни практической, ни тем более научной ценности.

К сожалению, не существует простого общего приема абсолютно точной оценки качества экспериментальных результатов. Поэтому нет ничего удивительного в том, что обработка результатов нередко представляет задачу не меньшей сложности, чем их получение, хотя *не все экспериментаторы и не всегда это понимают и согласны с данным утверждением.*

Решение подобной задачи включает:

- а) изучение литературы по рассматриваемой теме;
- б) дополнительные эксперименты (в том числе - калибровку прибора и посуды), специально разработанные для выявления причин возможных ошибок;
- в) статистический анализ результатов определений. Если учесть, что на каждом из этапов также возможно появление ошибок, то исследователь может лишь оценить возможную достоверность измерения, *поэтому чем опытнее исследователь,* тем более строгими и менее оптимистичными становятся подобного рода суждения.

В настоящей главе обсуждаются типы ошибок, возникающих при проведении анализа, методы их выявления, а также способы оценки и представления их величин.

Задача количественного химического анализа - найти содержание отдельных элементов в анализируемом материале или количество вещества в испытуемой пробе. Главное требование к анализу заключается в том, чтобы полученные результаты отражали истинное содержание элементов в пробе. Результаты анализа будут удовлетворять этому требованию только в том случае, если все операции анализа выполнены правильно, с достаточной надежностью и воспроизводимы.

Целесообразно выделить следующие основные три этапа в любом аналитическом определении:

- 1) отбор пробы;
- 2) проведение анализа;
- 3) статистическая обработка результатов анализа.

Проба материала, поступающая в научную или заводскую лабораторию (лабораторная проба) должна быть представительной, то-есть состав пробы и всей партии объекта анализа должны быть идентичными и достаточно однородными.

Большие партии сырья для анализа и переработки или другого материала обычно поступают на предприятие неоднородными. Необходимо так отобрать пробу, чтобы она по своему составу соответствовала составу всей партии материала. Для каждого рода материала существуют специальные правила отбора проб для анализа, регламентирующие порядок проведения отдельных операций. Здесь мы не будем подробно рассматривать эти правила.

Отметим лишь, что отбор пробы – очень сложная и ответственная операция всего анализа. Неправильно или небрежно отобранная проба зачастую может совершенно исказить результаты, в этом случае вообще бессмысленно выполнять дальнейшие операции анализа.

Правильные результаты можно получить только при очень тщательном и внимательном выполнении всех подготовительных операций. Тем не менее даже в этом случае неизбежны отдельные погрешности, то есть отклонения результата измерения от истинного значения измеряемой величины. Так, ошибка взвешивания на аналитических весах обычно составляет ± 0.0001 г. При перенесении навески в стакан возможны небольшие потери вещества. Растворение навески пробы в кислоте сопровождается выделением диоксида углерода, вследствие чего отдельные частички раствора могут быть вынесены вместе с газом из стакана. Многократное промывание способствует растворению части осадка и переходу его в фильтрат. Прокаливания при слишком низкой температуре недостаточно, чтобы полностью перевести оксалат кальция в карбонат, а при слишком высокой температуре часть карбоната превратится в оксид. Чрезмерно длительное охлаждение прокаленного осадка в эксикаторе (особенно, если весовая форма - оксид кальция) приводит к увеличению его массы, например, вследствие его гигроскопичности.

Часть отмеченных и некоторых других погрешностей, возникающих в процессе анализа, могут быть одного знака и, складываясь, приводят к расхождению между найденным и истинным содержанием определяемого кальция. Возможна также частичная или (в редких случаях) почти полная компенсация погрешностей разного знака - положи-

тельных и отрицательных. Как правило, *найденный результат всегда в большей или меньшей степени отличается от истинного.*

IX.1.1. Некоторые понятия

В практике аналитической химии анализ образца повторяют от трех до пяти раз. Отдельные результаты в такой серии параллельных измерений (выборке), как отмечалось выше, редко совпадают, поэтому возникает необходимость выбора центрального “лучшего”, наиболее достоверного значения серии. При этом будем иметь в виду, что центральное значение выборки должно быть более достоверным, чем каждый отдельный результат и расхождения в значениях отдельных результатов должны обеспечить некоторую качественную оценку достоверности выбранного “лучшего” значения.

IX.1.1.1. Среднее

Центральной точкой серии может служить *среднее* (синонимами являются *среднее арифметическое*, *выборочное среднее X_{cp}*), которое представляет собой частное от деления суммы результатов отдельных измерений на число измерений в выборке.

Пример. Рассчитать среднее из следующей выборки 10.06; 10.20; 10.08; 10.10.

$$\text{Среднее} = X_{cp} = (10.06 + 10.20 + 10.08 + 10.10)/4 = 10.11.$$

IX.1.1.2. Воспроизводимость

Термин *воспроизводимость* используется для количественной оценки разброса результатов. Эта величина характеризует близость по абсолютному значению двух или более измерений, полученных *в одинаковых условиях*. Воспроизводимость выражается несколькими способами.

IX.1.1.3. Способы выражения абсолютной воспроизводимости

1. Наиболее простой способ выражения воспроизводимости состоит в нахождении *отклонения от среднего* ($X_i - X_{cp}$), т.е. разности между экспериментально найденным значением и средним из серии значений, включающей данное значение, *без учета знака* (т.е. абсолютное значение).

Чтобы пояснить это, предположим, что при анализе хлорида получены следующие результаты:

Проба	Содержание хлорида в процентах	Отклонение от среднего $ X_i - X_{cp} $
X_1	24.39	0.077
X_2	24.19	0.123
X_3	24.36	0.047

Среднее арифметическое результатов $X_{cp} = 24.313 = 24.31\%$. Среднее отклонение результатов от среднего значения составляет:

$$\Sigma |X_i - X_{cp}|/3 = 0.082 = 0.08\%.$$

Округление среднего арифметического и среднего отклонения до разумного количества цифр после запятой проводится *после того, как вычисление закончено*. Такой прием позволяет впоследствии уменьшить ошибку при округлении.

2. Мерой воспроизводимости является также *размах варьирования*, или диапазон выборки (w), т.е. разность между наибольшим и наименьшим результатами. В приведенном примере размах составляет:

$$w = X_{\max} - X_{\min} = 24.39 - 24.19 = 0.20\% \text{ хлорид-иона.}$$

3. Двумя другими критериями воспроизводимости служат *стандартное отклонение* и *дисперсия*. Определение этих величин будет дано несколько ниже.

IX.1.1.4. Относительная воспроизводимость

До сих пор мы выражали воспроизводимость в абсолютных величинах. Часто удобнее представлять воспроизводимость относительно среднего в процентах. Например, для пробы X_1 относительное отклонение от среднего $= 0.082 \cdot 100/24.31 = 0.337 = 0.3\%$.

IX.1.1.5. Правильность

Правильность означает близость полученного значения к значению, принятому за действительное, и выражается *ошибкой*. Основное различие между правильностью и воспроизводимостью заключается в следующем: *для оценки правильности сравнивают полученный результат с действительным или принятым за действительный, а для оценки воспроизводимости проводят сравнение результата с другими результатами, полученными тем же путем.*

Правильность часто выражают **абсолютной ошибкой**, которую можно определить следующим образом:

$$E = X_i - X_t$$

Абсолютная ошибка E представляет собой разность между наблюдаемыми значениями X_i и значением X_t , принятым за действительное. Принятое за действительное значение также может в свою очередь оказаться недостоверным. Поэтому подойти к **истинной оценке ошибки измерения часто довольно трудно**.

Возвращаясь к приведенному выше примеру, предположим, что действительное содержание хлорид-иона в образце составляет 24.36%. Тогда абсолютная ошибка среднего (в единицах измерения, в данном случае в %) будет $24.31 - 24.36 = -0.05\%$. В таких случаях ставят знак ошибки, чтобы указать, завышен результат или занижен.

Пожалуй, более полезной величиной является не абсолютная, а **относительная ошибка**, выражающая отклонение от действительного значения в процентах. В частности, для рассмотренного выше примера относительная ошибка $= -0.05 \cdot 100 / 24.36 = -0.21 = -0.2\%$.

IX.1.1.6. Воспроизводимость и правильность экспериментальных данных

Воспроизводимость измерений легко определить повторением эксперимента в идентичных условиях. Правда, правильность оценить не так уж просто, поскольку для этого необходимо знать истинное значение.

Чтобы сделать вывод о том, имеется ли прямая связь между **правильностью и воспроизводимостью**, обратимся к рис.9.1, на котором представлены результаты определения серы, полученные четырьмя экспериментаторами, в двух чистых соединениях.

Точки, нанесенные на диаграмму, означают абсолютные ошибки параллельных измерений в каждом образце, допущенные каждым экспериментатором (аналитиком). При этом обратим внимание на то, что аналитик 1 получил **относительно высокую** воспроизводимость и высокую правильность. Аналитик 2, напротив, получил **плохую** воспроизводимость, но **хорошую** правильность. Результаты аналитика 3 **нельзя признать хорошими**: он хотя и добился исключительно высокой воспроизводимости, но в среднем значении результатов им допущена заметная ошибка.

В данном случае исследователь сталкивается с той же ситуацией, что и аналитик 4, когда **и воспроизводимость и правильность плохие**.

Наблюдаемую на рис.9.1 картину можно объяснить, предположив, что при проведении эксперимента допущены ошибки двух основных типов, причем **ошибки одного типа не связаны с воспроизводимостью измерений**.

IX.1.2. Классификация ошибок

Повторные измерения одной и той же величины дают в общем случае результаты, несколько отличающиеся друг от друга даже тогда, когда они производились одним и тем же лицом, одним и тем же способом, посредством одних и тех же приборов или измерительных инструментов. Любые измерения всегда производятся с какими-то погрешностями, как это всегда здесь отмечается.

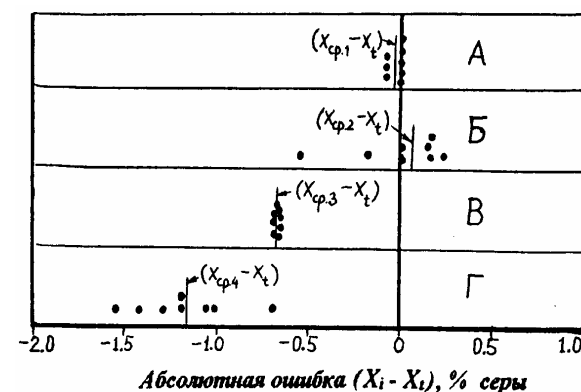


Рис.9.1. Абсолютные ошибки микроопределения серы: А - первый аналитик (определение серы в тиофене); Б - второй аналитик (определение серы в тиофене); В - третий аналитик (определение серы в тиодипропионовой кислоте); Г - четвертый аналитик (определение серы в тиодипропионовой кислоте). На каждой вертикальной линии с надписью $(X_{ср.i} - X_t)$ нанесены абсолютные отклонения среднего каждой выборки от действительного значения.

Ошибки, возникающие в химическом анализе, в том числе и обуславливающие характер результатов, представленных на рис. 9.1, можно разделить на две большие группы в зависимости от их происхождения: **систематические и случайные**.

IX.1.2.1. Систематические ошибки

Систематические ошибки - это ошибки, величину которых (если не на практике, то в принципе) можно измерить и учесть. Систематические погрешности связаны с ограниченной точностью изготовления прибора (погрешностью прибора), неправильным выбором метода измерений, неправильной установкой прибора. Ошибки также появляются, если пренебречь действием некоторых внешних факторов.

Например, они могут возникнуть, если не учитывать теплового расширения при измерениях объема жидкости или газа, производимых при медленно изменяющейся температуре, а также при измерении массы - если не учитывать действия выталкивающей силы воздуха на взвешенное тело и разновесы.

Таким образом, систематические погрешности вызываются вполне определенными причинами, величина их либо при всех повторных измерениях остается постоянной, либо изменяется по определенному закону. Так как причины, вызывающие систематические погрешности, в большинстве случаев известны, то эти погрешности в принципе могут быть исключены изменением метода измерений, введением поправок к показаниям приборов, сравнением показаний приборов с показаниями эталонных приборов, учетом систематического влияния внешних факторов и др., хотя на практике этого не всегда можно легко добиться.

IX.1.2.2. Случайные ошибки

Случайные ошибки - это ошибки, появляющиеся в результате многократных повторных измерений. Происхождение их зачастую неизвестно, а величина колеблется произвольно и не может быть измерена. Таким образом, случайные ошибки (погрешности) вызываются большим числом случайных причин, действие которых на каждое измерение различно и не может быть заранее учтено.

Исключить случайные погрешности отдельных измерений невозможно, математическая теория случайных явлений позволяет уменьшить влияние этих погрешностей на окончательный результат измерений и установить разумное значение погрешностей. Позднее будет показано, что для этого необходимо произвести не одно, а несколько измерений (или даже серию измерений), причем чем меньше значение погрешности мы хотим получить, тем больше измерений нужно произвести.

Рассеяние единичных результатов около *среднего* значения (рис.9.1) является прямым следствием случайных ошибок. Разность ме-

жду средним и действительным значениями, полученная аналитиками 3 и 4 ($X_{\text{ср.}i} - X_t$), напротив, обусловлена одной или несколькими систематическими ошибками.

IX.1.3. Типы систематических ошибок

В основе систематических ошибок лежат *индивидуальные ошибки экспериментатора*, ошибки *измерительных приборов*, ошибки *метода анализа*, а также любое их сочетание.

IX.1.3.1. Индивидуальные ошибки

Эти ошибки возникают в результате незнания, небрежности, предвзятости или других физических недостатков экспериментатора. Например, они могут появиться при неправильном перенесении пробы, из-за пренебрежения температурными поправками для измерительных приборов, при промывании осадков или при неверной записи показаний прибора.

Индивидуальная ошибка, связанная с физическим недостатком, встречается у людей, например, с различной степенью *дальтонизма*, с трудом обнаруживающих изменения окраски, что немаловажно в анализе.

Существенным источником ошибок, которого надо постоянно остерегаться, является личное *предубеждение* или *предвзятость*. Экспериментатор произвольно старается снять показание прибора так, чтобы улучшить воспроизводимость серии результатов или получить результат, как можно более близкий к некоему предвзятому значению действительной величины измерения. Чтобы избежать такого рода систематических ошибок, не надо забывать о некоторых недостатках человеческого организма и стараться быть объективным при проведении наблюдений и при замерах тех или иных характеристик.

IX.1.3.2. Инструментальные ошибки

Инструментальные ошибки обусловлены несовершенством приборов, с которыми работает аналитик, или влиянием на них внешних факторов. Например, объем мерной посуды (бюреток, пипеток, мерных колб и др.) часто немного отличается от объема, установленного при ее калибровке, особенно если температура, при которой эта посуда используется, существенно отличается от температуры при калибровке, что на практике встречается сплошь и рядом. Систематические ошибки

этого типа можно исключить, калибруя мерную посуду при соответствующей температуре, что требует дополнительного времени и соответствующей аппаратуры, в частности, термостата.

IX.1.3.3. Ошибки метода

Систематические ошибки часто возникают вследствие отклонения поведения реагентов или реакций, на которых основано определение, от идеального. Причинами таких отклонений могут быть малая скорость реакций, неполнота их протекания, неустойчивость каких-либо веществ, неспецифичность большинства реагентов и протекание побочных реакций, мешающих процессу определения. Например, в гравиметрическом анализе перед экспериментатором стоит задача выделения определяемого элемента в виде возможно более чистого осадка. Если же осадок не удастся хорошо промыть, он будет загрязнен посторонними примесями и масса его будет завышена. С другой стороны, иногда многократное промывание, необходимое для удаления загрязнений, может привести к потере заметного количества осадка вследствие его растворимости. В результате возникает систематическая отрицательная ошибка. В любом случае тщательность проведения операции сводится к нет систематической ошибкой, обусловленной методом анализа.

В титриметрическом анализе часто встречается методическая ошибка, связанная с добавлением некоторого избытка реагента по отношению к теоретическому количеству, необходимому для изменения окраски индикатора, по которой судят о конце реакции. В конечном итоге правильность всего анализа определяется спецификой того самого явления, которое лежит в основе определения.

Еще один тип методических ошибок иллюстрируется рис.7.1. Определение серы в органических соединениях основано на окислении образца. Отрицательная ошибка в результатах аналитиков 3 и 4 связана, по-видимому, с неполным окислением соединений серы и соответственно с потерей ее в ходе определения.

IX.1.3.4. Влияние систематической ошибки на результаты анализа

Систематические ошибки обычно делятся на две категории: *постоянные* и *изменяющиеся*.

Постоянные ошибки. В любом конкретном анализе постоянная ошибка сказывается тем сильнее, чем меньше количество измеряемого вещества или чем меньше объем анализируемого раствора, если

имеется в виду объемный анализ определяемого вещества. Примером служат те же потери при промывании осадка за счет его растворимости.

Пример. Предположим, что по методике следует промыть осадок водой объемом 200 мл и что при этом теряется 0.50 мг осадка. Если масса осадка 500 мг, то относительная ошибка за счет растворимости составляет $(0.50 \cdot 100 / 500) = -0.1\%$. Потеря такого же количества вещества при промывании 50 мг осадка даст относительную ошибку, равную -1.0%.

Другим примером постоянной ошибки служит избыточный объем реагента, необходимый для изменения окраски в титриметрическом анализе. Объем этот обычно мал и не зависит от общего объема реагента, затраченного на титрование. И снова относительная ошибка будет тем выше, чем больше общий объем. *Одним из путей снижения постоянной ошибки будет выбор разумного количества пробы в соответствии с выбранным методом анализа.*

Изменяющиеся ошибки. Посторонние примеси, если влияние их не устранено каким-либо способом, приводят к одной из разновидностей линейно изменяющихся ошибок. Например, метод определения меди включает реакцию иона меди (II) с иодидом калия с последующим измерением количества выделившегося иода. Если при этом присутствует железо (III), то оно также будет вытеснять иод из иодида калия. Если не принять мер для предотвращения влияния железа (III), анализ приведет к завышенному процентному содержанию меди, так как выделившийся иод отвечает суммарному количеству меди и железа в пробе. Величина этой ошибки определяется *степенью* загрязнения образца железом, и относительный эффект не зависит от количества анализируемой пробы. Если, например, удвоить размер пробы, то количество иода, вытесненного как медью, так и примесью железа, также удвоится. **Абсолютная ошибка** при этом возрастает также в два раза, в то время как относительная ошибка останется такой же.

IX.1.4. Проявление систематической ошибки

Систематические ошибки часто бывают довольно велики. Тем не менее их трудно обнаружить, поскольку не существует надежного простого способа, позволяющего выявить наличие или отсутствие такого рода ошибок.

IX.1.4.1. Обнаружение инструментальных и индивидуальных ошибок

Инструментальные ошибки обычно обнаруживают и исправляют при калибровке приборов. Желательно периодически проводить калибровку оборудования, поскольку со временем показания большинства приборов искажаются вследствие износа, коррозии или небрежного обращения.

Большинство индивидуальных ошибок можно свести к минимуму благодаря *тщательности, скрупулезности и самоконтролю*. Например, многие исследователи развивают в себе привычку перепроверять показания приборов, записи в журнале и свои расчеты.

IX.1.4.2. Обнаружение ошибок метода

Ошибки метода обнаружить трудно. Кроме того, компенсация их влияния часто затруднительна. Обнаружить систематическую ошибку такого рода можно с помощью приемов, описанных ниже.

IX.1.4.3. Анализ стандартных образцов

Чтобы выявить систематическую ошибку метода, анализируют образцы, состав которых известен и близок к составу анализируемого материала. Стандартные образцы должны быть приготовлены очень тщательно и чтобы концентрация определяемого компонента была известна с высокой степенью надежности. Изготовить образец, состав которого действительно правильно бы представлял сложное вещество, часто трудно или вовсе невозможно.

Государственная служба стандартных образцов (ГССО) с Российским научно-исследовательским центром стандартных образцов в г. Екатеринбурге (РНИИЦ СО) располагает большим количеством многих известных веществ, тщательно проанализированных на содержание одного или нескольких компонентов. Такие стандартные вещества играют важную роль при проверке правильности аналитических методов. Например, государственная система стандартных образцов предусматривает изготовление, аттестацию и распространение образцов главным образом силами различных министерств и ведомств. Так, Институт стандартных образцов Министерства промышленности готовит многочисленные стандартные образцы черных металлов, сплавов, флюсов и т.д.

IX.1.4.4. Анализ независимыми методами

Выполнение анализа независимым методом с известной точностью параллельно с используемым при исследовании методом особенно важно, если отсутствуют образцы с известной степенью чистоты. Независимый метод не должен походить на используемый для уменьшения вероятности одинакового влияния какого-либо фактора на оба метода.

IX.1.4.5. Холостой опыт

Постоянные ошибки при физических измерениях часто можно устранить, проводя холостой опыт, в котором все стадии анализа выполняются в отсутствие исследуемого вещества. Результат опыта служит поправкой к реальному измерению. Холостые опыты особенно полезны при оценке ошибок, связанных с загрязнением исследуемой пробы мешающими примесями из реагентов и посуды.

IX.1.4.6. Варьирование размера пробы

Наличие постоянной ошибки можно обнаружить, анализируя различные количества вещества.

Таблица 9.1

Влияние постоянной ошибки, равной 2 мг, на результаты определения серебра в сплаве

Навеска, г	Найдено серебра	
	г	%
0.2000	0.0378	18.90
0.5000	0.0979	19.58
1.0000	0.1981	19.81
2.0000	0.3982	19.91
5.0000	0.9980	19.96

В табл.9.1 приведены гипотетические результаты анализа различных по размерам проб сплава, содержащего точно 20.00% серебра.

Каждое определение сопровождается постоянной ошибкой, равной 2.0 мг, что приводит к заниженному результату. Влияние этой ошибки уменьшается при увеличении размера пробы.

Как видно из табл.9.1, чем больше навеска анализируемой пробы, тем ближе результаты к некоторой постоянной величине.

IX.1.5. Случайные ошибки (погрешности)

Случайная ошибка возникает из-за неизвестных и неконтролируемых погрешностей измерения. Следствием этих погрешностей является некоторое рассеяние результатов при повторных измерениях, как это было показано на рис. 9.1 при рассмотрении четырех серий опытов.

Следующая таблица (табл.9.2) иллюстрирует влияние случайной ошибки на относительно простую операцию калибровки пипетки, заключающуюся в определении массы воды (с точностью до миллиграмма), вытекающей из пипетки. При этом следует измерить температуру воды, чтобы установить ее плотность. Массу, определенную экспериментально, затем пересчитывают на объем воды, вытекающей из пипетки.

Если выявлены и устранены систематические ошибки, результаты измерений, полученные опытным сотрудником на откалиброванных аналитических весах с чувствительностью 1 мг (что обычно соответствует 0.001 мл), могли бы выглядеть так, как это представлено в табл.9.2. Тем не менее среднее отклонение от среднего арифметического из 24 измерений составляет ± 0.0054 мл, а размах варьирования 0.023 мл. Рассеяние данных - прямое следствие случайных ошибок.

Таблица 9.2

Результаты параллельных измерений при калибровке пипетки емкостью 10 мл

№ опыта	Объем выливаемой воды, мл	№ опыта	Объем выливаемой воды, мл	№ опыта	Объем выливаемой воды, мл
1	9.900	9	9.988	17	9.978
2	9.986	10	9.976	18	9.980
3	9.973	11	9.980	19	9.976
4	9.983	12	9.973	20	9.986
5	9.980	13	9.970	21	9.986
6	9.988	14	9.988	22	9.983
7	9.993	15	9.980	23	9.978
8	9.970	16	9.986	24	9.988

Несовпадение результатов повторных измерений (табл.9.2) можно объяснить, предположив, что каждое измерение сопровождается многочисленными небольшими незамеченными погрешностями.

Суммарный эффект таких погрешностей также случайная величина. Обычно погрешности компенсируют друг друга, так что действие их минимально.

Но иногда они налагаются друг на друга, давая при этом довольно большую положительную или отрицательную ошибку. Источниками погрешностей при калибровке пипетки могут быть ошибки, связанные с визуальным контролем за уровнем жидкости на метке, за уровнем ртути в термометре и за показаниями аналитических весов. Другие источники включают колебания во времени опорожнения пипетки, изменение угла наклона при вытекании воды и колебания температуры в зависимости от того, как держат пипетку. Несомненно, кроме перечисленных существует еще множество других погрешностей. Видно, что даже такая простая операция, как калибровка пипетки, сопровождается множеством небольших неконтролируемых изменений. Хотя видим, что мы не в состоянии выявить влияние каждой из этих погрешностей, можно выразить их суммарный эффект в виде случайной ошибки, отражающей разброс данных вокруг среднего.

IX.1.5.1. Распределение данных параллельных измерений

В отличие от систематических ошибок случайные ошибки нельзя исключить из измерений. Кроме того, исследователь не имеет права пренебрегать ими, считая, что они малы. Вероятно, можно допустить, что среднее значение из 24 измерений объема приведенных в табл.9.2, ближе к действительному объему, выливаемому из пипетки, чем любое отдельное значение. Предположим далее, что калибровку проводили только дважды и что случайно измерения совпали с результатами опытов 1 и 7. Среднее из этих двух значений, равное 9.992, отличается от среднего из 24 измерений на 0.010 мл. Отметим при этом, что среднее отклонение этих двух измерений от *их собственного среднего* составляет всего лишь 0.0015 мл. На основе столь малой величины отклонения от среднего может возникнуть *излишний оптимизм* в отношении случайной ошибки. В результате, если бы возникла необходимость в знании объема, выливаемого из пипетки с точностью, например, ± 0.002 мл, могли быть допущены серьезные неточности. *В этом случае незнание действительной величины случайной ошибки создает обманчивое чувство уверенности в хорошем качестве пипетки.* На самом деле можно показать, что если пипетку использовать 1000 раз, то наверняка в 2-3 случаях объем выливаемой жидкости будет отличаться от среднего значения, равного 9.982 мл, на 0.002 мл и более чем в 100 случаях - на 0.01 мл и больше, несмотря на все предосторожности аналитика.

Чтобы разобраться, каким образом небольшие погрешности влияют на результаты параллельных измерений, рассмотрим воображаемую ситуацию, при которой случайная ошибка складывается из че-

тырех таких погрешностей. Условимся в дальнейшем, что каждая из этих погрешностей характеризуется равной вероятностью появления и может влиять на конечный результат, вызывая положительную или отрицательную ошибку определенной величины U .

В табл. 9.3 показаны **все возможные** сочетания четырех погрешностей, которые могли бы привести к указанной случайной ошибке. Обратим внимание на то, что только одна комбинация может привести к максимальной положительной ошибке $4U$, четыре комбинации - к положительной ошибке $2U$ и шесть комбинаций - к нулевой ошибке. Подобное соотношение существует и для отрицательных случайных ошибок. Это - отношение $6 : 4 : 1$, которое отражает вероятность ошибки каждого размера. При достаточном числе измерений следует ожидать распределения по частотам появления ошибок.

Таблица 9.3

Возможные способы сочетания четырех равных погрешностей U_1, U_2, U_3 и U_4

Комбинации погрешностей	Величина случайной ошибки	Относительная частота ошибки
$+U_1 + U_2 + U_3 + U_4$	$+4U$	1
$-U_1 + U_2 + U_3 + U_4$ $+U_1 - U_2 + U_3 + U_4$ $+U_1 + U_2 - U_3 + U_4$ $+U_1 + U_2 + U_3 - U_4$	$+2U$	4
$-U_1 - U_2 + U_3 + U_4$ $+U_1 + U_2 - U_3 - U_4$ $+U_1 - U_2 + U_3 - U_4$ $-U_1 + U_2 - U_3 + U_4$ $-U_1 + U_2 + U_3 - U_4$ $+U_1 - U_2 - U_3 + U_4$	0	6
$+U_1 - U_2 - U_3 - U_4$ $-U_1 + U_2 - U_3 - U_4$ $-U_1 - U_2 + U_3 - U_4$ $-U_1 - U_2 - U_3 + U_4$	$-2U$	4
$-U_1 - U_2 - U_3 - U_4$	$-4U$	1

Наиболее вероятно появление нулевой ошибки, в то время как максимальная ошибка, равная $10U$, возникает крайне редко (примерно 1 раз на 500 измерений).

IX.1.6. Основные понятия классической статистики

Статистика дает математическое описание случайных процессов, например влияния случайной ошибки на результаты химического анализа лишь при большом числе наблюдений. Если эти методы применить к двум-пяти параллельным анализам, которые в состоянии выполнить аналитик, заключения о возможной случайной ошибке могут быть ошибочными и **слишком оптимистичными**. В таких случаях требуется модификация методов.

IX.1.6.1. Оценка случайной погрешности прямых измерений

Перейдем теперь к рассмотрению основ теории случайных погрешностей, позволяющей оценить величину погрешности для серии измерений.

В основе теории погрешностей лежат два предположения, подтверждаемых опытами.

1. При большом числе измерений случайные погрешности одинаковой величины, но разного знака, т.е. погрешности как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения, встречаются одинаково часто.

2. Большие (по абсолютной величине) погрешности встречаются реже, чем малые, т.е. вероятность появления погрешности уменьшается с ростом величины погрешности.

Предположим, что мы произвели n прямых (непосредственных) измерений некоторой физической величины, истинное значение которой (нам неизвестное) обозначим через a . Обозначим через a_1, a_2, \dots, a_n результаты отдельных измерений, а через $(\Delta a_i^* = a - a_i)$ - истинную **абсолютную погрешность (ошибку) i -того измерения**. Тогда результаты измерений можно представить в виде

$$\begin{aligned} a_1 &= a - \Delta a_1^*, \\ a_2 &= a - \Delta a_2^*, \\ &\dots\dots\dots \\ a_n &= a - \Delta a_n^*, \end{aligned} \quad (9.1)$$

Естественно, что абсолютные погрешности $\Delta a_1^*, \Delta a_2^*, \dots, \Delta a_n^*$ могут принимать как положительные, так и отрицательные значения.

Суммируя левую и почленно правую части равенств (9.1), получаем

$$\Sigma a_i = na - \Sigma \Delta a_i^* \quad (9.2)$$

Если ввести **среднеарифметическую величину**

$$a_{cp} = (1/n) \cdot \Sigma a_i \quad (9.3)$$

то, разделив обе части равенства (9.2) на число измерений n , получаем после перестановки членов:

$$a = a_{cp} = (1/n) \cdot \sum \Delta a_i^* \quad (9.4)$$

Если число n измерений достаточно велико (т.е. $n \rightarrow \infty$), то

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (1/n) \cdot \sum_{i=1}^n \Delta a_i^* = 0 \quad (9.5)$$

так как в серии из большого числа измерений всякой положительной погрешности можно сопоставить равную ей по абсолютной величине отрицательную погрешность.

Из (9.4) следует, что

$$a = a_{cp} \quad \text{при } n \rightarrow \infty, \quad (9.6)$$

т.е. при бесконечно большом числе измерений истинное значение измеряемой величины равно среднеарифметическому значению a_{cp} всех результатов произведенных измерений *при отсутствии систематических ошибок (погрешностей)*. Однако при ограниченном измерений ($n \neq \infty$) среднеарифметическое значение a_{cp} будет отличаться от истинного значения a , т.е. равенство (9.6) будет не точным, а приближенным:

$$a \approx a_{cp} \quad (9.7)$$

и нам нужно оценить величину этого расхождения.

Появление того или иного значения a_i в процессе измерения является случайным событием. Существует некоторая вероятность появления этого значения в интервале $a_i - (1/2)da_i$, $a_i + (1/2)da_i$, а следовательно, и появления соответствующего значения абсолютной погрешности (ошибки) Δa_i^* .

За вероятность $y(a_i)da_i$ появления величины a_i в интервале da_i принимают относительную частоту появления значений a_i в интервале da_i , т.е. отношение числа всех значений a_i , попадающих в интервал da_i , к числу всех значений a_i (при $n \rightarrow \infty$).

Эта вероятность, как показывается в теории вероятностей, определяется законом нормального распределения Гаусса (рис.9.2а):

$$y(a_i) = [1/(2\pi\sigma^2)]^{1/2} \cdot \exp [-(a_i - a)^2 / 2\sigma^2] \quad (9.8)$$

где σ^2 - дисперсия распределения (постоянная величина).

Для данной кривой характерны:

- 1) максимальная частота появления нулевой случайной ошибки,
- 2) симметрия относительно максимума, т.е. равная вероятность появления отрицательных и положительных ошибок,
- 3) экспоненциальное уменьшение вероятности появления ошибки с ее ростом.

Многочисленные *экспериментальные наблюдения* показали, что распределение случайных ошибок химического анализа ближе всего подходит к кривой распределения Гаусса. Экспериментальные наблю-

дения подтверждают предположение о том, что случайную ошибку аналитического измерения можно представить в виде скопления большого числа небольших независимых и неконтролируемых погрешностей. Также важно, что распределение большинства аналитических данных по гауссовой кривой позволяет применить методы статистики для оценки пределов случайной ошибки по воспроизводимости.

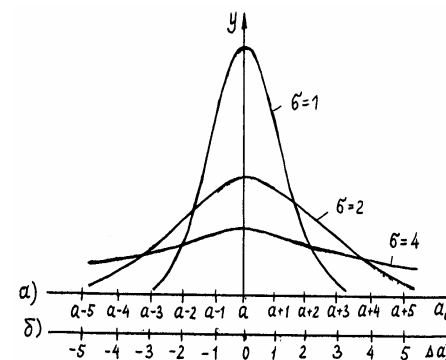


Рис.9.2 а) Кривые $y(a_i) = [1/(2\pi\sigma^2)]^{1/2} \cdot \exp [-(a_i - a)^2 / 2\sigma^2]$ для разных значений σ . По оси абсцисс отложены единицы подходящим образом выбранного масштаба. Значения σ - в тех же единицах.

б) Кривые $y(\Delta a_i^*) = [1/(2\pi\sigma^2)]^{1/2} \cdot \exp [-(\Delta a_i^*)^2 / 2\sigma^2]$ для тех же значений σ .

Данное распределение впервые было получено французским математиком А.М.Муавром в 1733 г., затем немецким оптикоматематиком И.Г.Ламбертом в 1765 г. и детально изучено французским математиком П.С. Лапласом в 1795г. и немецким математиком К.Ф. Гауссом в 1821 г.

Аналогичным образом можно записать распределение истинных погрешностей Δa_i^* (Рис.9.2-б).

$$y(\Delta a_i^*) = [1/(2\pi\sigma^2)]^{1/2} \cdot \exp [-(\Delta a_i^*)^2 / 2\sigma^2] = [1/(2\pi\sigma^2)]^{1/2} \cdot \exp [-(\Delta a_i^* - 0)^2 / 2\sigma^2] \quad (9.9)$$

Индекс i , оставленный у Δa_i^* , означает, что речь идет о распределении вероятностей появления *погрешности отдельного измерения*.

Функция $y(a_i)$ или $y(\Delta a_i^*)$ называется *плотностью распределения вероятностей* [в какой-то мере понятие плотности вероятности можно сопоставить с понятием плотности массы: как по распределению

плотности массы можно определить полную массу тела, так и по распределению плотности вероятности можно найти полную вероятность].

Нормальное распределение, как отмечалось ранее, характеризуется двумя параметрами: 1) **генеральным средним** значением случайной величины и 2) **дисперсией** (или дисперсией генеральной совокупности).

Генеральное среднее значение представляет собой то значение, относительно которого происходит разброс случайных величин. Другими словами, генеральное среднее значение определяется абсциссой оси симметрии кривой нормального распределения. Так, например, в случае распределения отдельных результатов измерений генеральным средним значением будет “истинное” значение a (в уравнении 9.8, рис. 9.2-а). В этом случае распределения истинных абсолютных погрешностей $y(\Delta a_i^*)$ это генеральное среднее равно нулю (рис. 9.2-б).

Дисперсия σ^2 характеризует быстроту уменьшения вероятности появления погрешности Δa_i с ростом величины этой погрешности.

Под **генеральной совокупностью** подразумевается все множество **возможных** значений измерений a_i или возможных значений погрешностей Δa_i .

На рис. 9.2-а и 9.2-б приведены кривые $y = f(a_i)$ и $y = f(\Delta a_i^*)$ для трех значений σ : $\sigma = 1$, $\sigma = 2$, $\sigma = 4$. Видно, что при малых значениях σ кривые $y = f(a_i)$ и $y = f(\Delta a_i^*)$ идут более круто и имеют большее значение y_{max} , чем при больших значениях σ . При этом площадь под кривыми $y = f(a_i)$ и $y = f(\Delta a_i^*)$ с различными значениями σ одинаковы. Кривые $y = f(a_i)$ и $y = f(\Delta a_i^*)$ симметрично расположены относительно ординаты, на которой

$$y = y_{max} = [1/(2\pi\sigma)^2], \Delta a_i^* = 0, a = a_{cp}$$

Распределение (9.9) получается при рассмотрении относительных частот появления абсолютных погрешностей Δa_i^* в бесконечно узких интервалах

$$\Delta a_i^* - (1/2)d(\Delta a_i^*), \Delta a_i^* + (1/2)d(\Delta a_i^*),$$

где $d(\Delta a_i^*)$ - бесконечно малая величина.

Остановимся несколько подробнее на связи между истинным значением a измеряемой величины и средней величиной a_{cp} . На рис. 9.3 приведены положения a и a_{cp} , полученного из измеренных значений a_1, a_2 и a_3 .

Мы видим, что даже при фиксированных значениях a_1 и a_2 различные a_3 приводят к различному положению a_{cp} относительно a .

Так как вероятность появления разных значений $a_3 = a - \Delta a_3^*$ различна $[\Delta a_3^*$ подчиняется нормальному закону (9.9)], то и вероятность

появления разных значений a_{cp} также различна - с увеличением величины $|a_{cp} - a|$ она уменьшается.

Таким образом, поскольку результаты отдельных измерений носят случайный характер, отклонение

$$\Delta a^* = a - a_{cp}$$

т.е. величина **абсолютной погрешности результата серии измерений**, также имеет случайный характер, так как оно зависит от вероятности появления того или иного значения a_{cp} .

При малом числе измерений n величина отдельного измерения, например, a_3 , довольно сильно влияет на величину a_{cp} . Так же сильно влияют на эту величину a и значения других измерений (a_1 и a_2). Однако при большом числе n измерений влияние величины отдельного измерения например, a_n , на величину a_{cp} становится значительно слабее, и отклонение Δa^* можно рассматривать как случайную величину, составленную из малых влияний величин отдельных измерений. Показывается, что распределение случайной величины Δa^* - абсолютной погрешности результата серии измерений - описывается нормальным законом (9.9) с иным значением дисперсии $\sigma_{a(cp)}$:

$$y = [1/\sigma_{a(cp)}(2\pi)^{1/2}] \exp[-(\Delta a^*)^2/2\sigma_{a(cp)}^2] \quad (9.10)$$

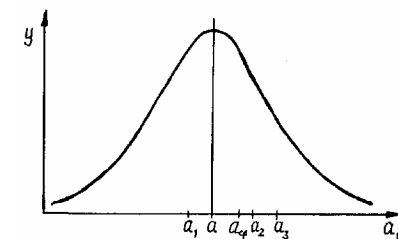


Рис.9.3. Взаимное расположение истинного значения a и среднего значения a_{cp} , полученных из трех измерений a_1, a_2 и a_3 .

Вместо приближенного равенства (9.7) можно записать

$$(a_{cp} - \Delta a) \leq a \leq (a_{cp} + \Delta a)$$

или

$$a = a_{cp} \pm \Delta a$$

но величина Δa - оценка абсолютной погрешности результата - остается пока неопределенной.

Следует различать Δa^* -случайную величину (возможное значение Δa^*) и Δa - частное значение этой величины, проявившееся в данной серии измерений или заданное для получения определенного значения надежности.

Интервал $(a_{cp} \pm \Delta a)$ назовем **доверительным интервалом**, в который по определению попадает истинное значение a измеряемой величины с заданной вероятностью.

Надежностью результата серии измерений называется вероятность α того, что истинное значение a измеряемой величины попадает в данный доверительный интервал. Эта величина α выражается или в долях единицы, или в процентах. Чем больше величина доверительного интервала $(a_{cp} \pm \Delta a)$, т.е. чем больше задаваемая погрешность результата измерений Δa , тем с большей надежностью искомая величина a попадает в этот интервал. Естественно, что величина надежности α будет зависеть от числа n произведенных измерений, а также от величины задаваемой погрешности Δa . Так, например, при $n \geq 30$, выбирая Δa равным значению $\sigma_{a(cp)}$, получаем величину надежности $\alpha \approx 0.68$ (точнее 0.68289). На рис. 9.4-а эта величина надежности изображена заштрихованной площадью под кривой нормального распределения (вся площадь под кривой равна единице). Другими словами, за пределы доверительного интервала $(a_{cp} \pm \sigma_{a(cp)})$ при повторении серий по n измерений попадет $(1-\alpha)$ доля от числа всех серий, т.е. примерно в 32 % всех серий Δa^* будет больше Δa . Аналогично, выбирая Δa равным значению $2\sigma_{a(cp)}$, получим значение надежности, равное $\alpha = 0.95$, за пределы доверительного интервала $(a_{cp} \pm 2\sigma_{a(cp)})$ выпадет 5% результатов всех серий (см. рис. 9.4-б). Наконец, выбирая Δa равным значению $3\sigma_{a(cp)}$, получим значение надежности $\alpha \approx 0.997$, т.е. за пределы доверительного интервала $(a_{cp} \pm 3\sigma_{a(cp)})$ выпадет 0.3% результатов всех серий (рис. 9.4-в). Перейдем теперь к рассмотрению Δa - оценки погрешности результата серии измерений, остававшейся до сих пор неопределенной.

Из рис. 9.4 видно, что величина Δa может быть представлена в виде $\Delta a = k_\alpha \cdot \sigma_{a(cp)}$, где k_α - некоторый численный коэффициент, зависящий от надежности α . Этот коэффициент может быть принят за меру, характеризующую величину доверительного интервала, а следовательно, и величину Δa абсолютной погрешности результата измерений при заданной надежности α .

Остается установить, как выражается величина σ через измеряемые величины. В случае большого числа измерений ($n \rightarrow \infty$) величина дисперсии σ^2 , входящая в уравнение (9.9), оказывается равной среднему квадрату погрешности отдельного измерения ΔS_n^{*2}

$$\Delta S_n^{*2} = \Sigma(\Delta a_i)^2 / n \quad (9.11)$$

Это выражение нуждается в некотором преобразовании.

Дело в том, что точное значение искомой величины a нам неизвестно, и поэтому погрешности Δa_i^* не могут быть вычислены. Вместо погрешностей Δa_i^* находят обычно “измеряемые” абсолютные погрешности Δa_i , равные

$$\Delta a_i = a_{cp} - a_i \quad (9.12)$$

Все множество возможных значений Δa_i (т.е. генеральная совокупность) распределено по закону, аналогичному закону (9.9):

$$y(\Delta a_i) = [1/(2\pi\sigma^2)^{1/2}] \cdot \exp [-(a_{cp} - a_i)^2 / 2\sigma^2] = [1/(2\pi\sigma^2)^{1/2}] \cdot \exp [-(\Delta a_i)^2 / 2\sigma^2] \quad (9.13)$$

Значение дисперсии σ^2 в этом уравнении (законе) совпадает со значением дисперсии в законе (9.9).

Следует отметить, что если при конечном числе n измерений все значения Δa_i^* ($i = 1, 2, \dots, n$) являются независимыми [поскольку измерения a_i ($i = 1, 2, \dots, n$) полагаются независимыми], то из n величин Δa_i (при $i = 1, 2, \dots, n$) независимыми являются лишь $(n-1)$ величин, так как среднеарифметическое значение a_{cp} , входящее в определение погрешностей Δa_i (уравнение 9.10), само определяется из этих же n измерений a_i (при $i = 1, 2, \dots, n$), и потому погрешности Δa_i подчиняются очевидному тождеству

$$\Sigma \Delta a_i \equiv 0 \quad (9.14)$$

Действительно, по определению погрешностей Δa_i имеем

$$\begin{aligned} \Delta a_1 &= a_{cp} - a_1, \\ \Delta a_2 &= a_{cp} - a_2, \\ &\dots\dots\dots \\ \Delta a_n &= a_{cp} - a_n, \end{aligned}$$

суммируя левые и правые части этих равенств, получаем

$$\Sigma \Delta a_i = n a_{cp} - \Sigma a_i,$$

по определению среднеарифметического значения (9.3)

[При конечном числе n величина a_{cp} называется **выборочным средним** или средним выборки (в отличие от генерального среднего, получающегося при $n = \infty$). Выборка означает, что из бесконечного множества (генеральной совокупности) возможных значений a_i берется наугад n значений].

$$\Sigma \Delta a_i = \Sigma a_i - \Sigma a_i \equiv 0.$$

В силу этого, когда истинное значение a неизвестно, оценкой дисперсии σ^2 является так называемая **выборочная дисперсия** или **дисперсия** выборки ΔS_n^{*2} :

$$\Delta S_n^{*2} = \Sigma(\Delta a_i)^2 / (n-1) \quad (9.15)$$

Отметим, что при ограниченном числе n величина ΔS_n^{*2} является лишь оценкой дисперсии σ^2 , а не равна ей. Следует отметить еще, что из

измерений мы можем непосредственно определить лишь величину ΔS_n^2 , а не величину σ^2 .

Корень квадратный из выборочной дисперсии определяет так называемую *среднеквадратичную погрешность отдельного измерения*

$$\Delta S_n = + [\Sigma(\Delta a_i)^2 / (n-1)]^{1/2} \quad (9.16)$$

Покажем, как найти оценку погрешности результата всей серии из n измерений, т.е. величину

$$\Delta a = a - a_{cp},$$

с заданным значением надежности a .

Для этого найдем прежде всего, как связаны между собой дисперсии $\sigma_{a(cp)}^2$ и σ^2 , т.е. дисперсии распределения погрешностей результата серии измерений и погрешностей отдельных измерений.

Для этой цели преобразуем соотношение

$$\begin{aligned} \Delta S_n^{*2} &= \Sigma(\Delta a_i^*)^2 / n = (1/n) \cdot \Sigma(a - a_i)^2 = (1/n) \cdot \Sigma(a - a_{cp} + a_{cp} - a_i)^2 = \\ &= (1/n) \cdot \Sigma(\Delta a^* + \Delta a_i)^2 = (1/n) \cdot \Sigma \Delta a^{*2} + (2\Delta a^* / n) \cdot \Sigma \Delta a_i + (1/n) \cdot \Sigma \Delta a_i^2 = \\ &= \Delta a^{*2} + (1/n) \cdot \Sigma \Delta a_i^2 \end{aligned}$$

т.е.

$$\Delta S_n^{*2} = \Delta a^{*2} + [(n-1)/n] \cdot \Delta S_n^2, \quad (9.17)$$

где ΔS_n^{*2} определяется соотношением (9.15). При этом мы учитываем соотношение (9.14).

Допустим, что повторяя серии измерений по n измерений в каждой N раз, мы получили средние значения $a_{1(cp)}, a_{2(cp)}, \dots, a_{N(cp)}$ и погрешности результатов измерений:

$$(\Delta a)_1 = (a - a_{1(cp)}), (\Delta a)_2 = (a - a_{2(cp)}), \dots, (\Delta a)_N = (a - a_{N(cp)}).$$

Сравнивая распределения (9.10) и (9.9), можно записать

$$\Delta S_{a(cp)}^2 = (1/N) \cdot \Sigma(\Delta a)_j^2 = (\Delta a)^2$$

где черта сверху означает усреднение по всем N сериям.

При большом числе N серий величина $\Delta S_{a(cp)}^2 \rightarrow \sigma_{a(cp)}^2$ и усредняя равенство (9.17) по большому числу N серий, получаем

$$\Delta S_{a(cp)}^2 = (\Delta a)^2 = \overline{\Delta S_n^{*2}} - [(n-1)/n] \cdot \overline{\Delta S_n^2} \quad (9.18)$$

Как отмечалось ранее, при большом числе измерений n в каждой серии

$$\Delta S_n^{*2} \rightarrow \sigma^2 \text{ и } \Delta S_n^2 \rightarrow \sigma^2$$

для любой из N серий, поэтому, переходя в (9.18) к выражениям $n \rightarrow \infty$ и $N \rightarrow \infty$, получаем связь между дисперсиями $\sigma_{a(cp)}^2$ и σ^2 :

$$\sigma_{a(cp)}^2 = \sigma^2 - [(n-1)/n] \cdot \sigma^2 = \sigma^2 / n \quad (9.19)$$

т.е. дисперсия $\sigma_{a(cp)}^2$ результата серии из n измерений в n раз меньше дисперсии σ^2 отдельных измерений.

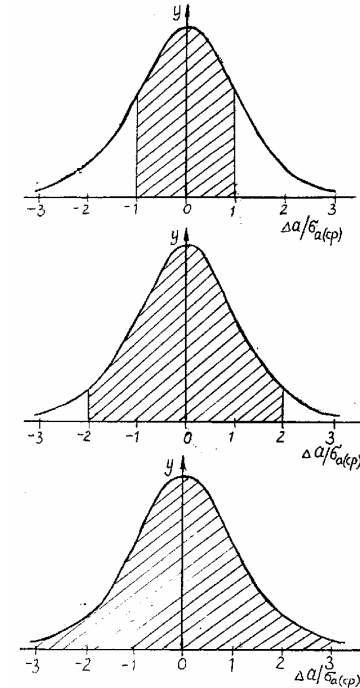


Рис.9.4. Значения надежности α (заштрихованная площадь) при разных значениях $k = \Delta a / \sigma_{a(cp)}$: а) $k = 1, \alpha = 0.68$; б) $k = 2, \alpha = 0.95$; в) $k = 3, \alpha = 0.997$.

При ограниченном числе n измерений приближенным выражением $\sigma_{a(cp)}^2$ будет $\Delta S_{a(cp)}^2$:

$$\Delta S_{a(cp)}^2 = \Delta S_n^2 / n = \Sigma(\Delta a_i^2) / n(n-1) \quad (9.20)$$

отсюда *среднеквадратичная погрешность результата серии измерений*

$$\Delta S_{a(cp)} = (\Delta S_{a(cp)}^2)^{1/2} = [\Sigma(\Delta a_i^2) / n(n-1)]^{1/2} \quad (9.21)$$

Оценки дисперсий σ^2 , полученные в (9.11) и (9.15), и дисперсии $\sigma_{a(cp)}^2$, полученные в (9.20), являются предельными, справедливыми лишь при $n \rightarrow \infty$, т.е. при больших величинах n .

При небольшом числе измерений (практически при $n < 20$) при расчете Δa при заданной надежности необходимо вводить вместо коэффициентов k_α , рассмотренных выше, коэффициенты Стьюдента, зави-

сящие от числа произведенных измерений n и от величины надежности α .

$$t_{\alpha}(n) = \Delta a / \Delta S_{a(cp)} = \Delta a / (\Delta S_n / n^{1/2}) \quad (9.22)$$

где $\Delta S_{a(cp)}$ определяется соотношением (9.21), а ΔS_n - соотношением (9.16). При $n \rightarrow \infty$ коэффициенты t_{α} переходят в коэффициенты k_{α} .

Таким образом, чтобы получить оценки границ доверительного интервала для a при малых n вводят новый коэффициент t_{α} . Этот коэффициент был предложен английским математиком и химиком В.С.Госсетом, опубликовавшим свои работы под псевдонимом “Стью-дент” - студент, и получил впоследствии название **коэффициента Стьюдента (какие перспективы, господа студенты, не правда ли?)**.

Показатели	1-я серия	2-я серия	3-я серия
	x_1	x_1	x_1
	x_2	x_2	x_2
	x_3	x_3	x_3
	x_4	x_4	x_4
	x_5	x_5	x_5
Среднее значение x_{cp}	$x_{1(cp)}$	$x_{2(cp)}$	$x_{3(cp)}$
Число измерений n	n_1	n_2	n_3
Число степеней сво- боды k	$k_1 = n_1 - 1$	$k_2 = n_2 - 1$	$k_3 = n_3 - 1$
Дисперсия	S_1^2	S_2^2	S_3^2

IX.1.6.2. Сравнение результатов нескольких серий измерений

Если измерения проводятся несколькими сериями, каждая из которых характеризуется своими значениями величин a_{cp} , S^2 и n , то истинное значение величины a рассчитывается по данным всех серий, представленных в вышеприведенной таблице.

Дисперсия, вычисленная по всей сумме полученных результатов,
 $S_n^2 = [S_1^2(n_1 - 1) + S_2^2(n_2 - 1) + S_3^2(n_3 - 1)] / (n_1 + n_2 + n_3 - 3)$

Коэффициент нормированных отклонений $t_{\alpha k}$ (коэффициент Стьюдента) выбирается для суммы степеней свободы во всех сериях измерений

$$K_n = \sum (n_i - 1)_i = (n_1 - 1) + (n_2 - 1) + (n_3 - 1)$$

Истинный результат в каждой из серии измерений соответствен-но равен:

$$\begin{aligned} a_1 &= x_{1(cp)} \pm t_{\alpha k(n)} \cdot S_n / (n_1)^{1/2}, \\ a_2 &= x_{2(cp)} \pm t_{\alpha k(n)} \cdot S_n / (n_2)^{1/2}, \\ a_3 &= x_{3(cp)} \pm t_{\alpha k(n)} \cdot S_n / (n_3)^{1/2}, \end{aligned}$$

Для проверки значимости различия между данными измерений различных серий применяют t - и F - критерии.

IX.1.6.2.1. Использование критерия $t_{\alpha k}$

Величина $t_{\alpha k}$ определяется по данным 2 серий измерений как разность между двумя средними значениями, деленная на их стандартное отклонение: $t_{\alpha k} = (x_{1(cp)} - x_{2(cp)}) / [S_n^2 (1/n_1 + 1/n_2)]^{1/2} = [(x_{1(cp)} - x_{2(cp)}) / S_n] / [n_1 n_2 / (n_1 + n_2)]^{1/2}$, где $S_n^2 (1/n_1 + 1/n_2)$ - дисперсия разности $(x_{1(cp)} - x_{2(cp)})$, равная сумме обеих дисперсий.

По данным обеих серий измерений рассчитывают величину $t_{\alpha k}$ и сравнивают ее с табличными значениями (табл.9.4) $t_{\alpha k}$, соответствующими $(n_1 + n_2 - 2)$ степеням свободы.

Таблица 9.4

Коэффициент нормированных отклонений - коэффициент Стьюдента при $t_{\alpha k} = 0.95$

n	$t_{\alpha k}$	n	$t_{\alpha k}$	n	$t_{\alpha k}$
2	12.076	8	2.365	14	2.160
3	4.303	9	2.306	15	2.145
4	3.182	10	2.262	16	2.131
5	2.776	11	2.228	17	2.120
6	2.571	12	2.201	18	2.110
7	2.447	13	2.179	19	2.103

Таблица 9.5

Значения величины F при $\alpha = 0.95$

K_2	K_1				
	2	3	4	5	6
2	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28
∞	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10

Если абсолютное значение рассчитанной величины $t_{\alpha k}$ меньше табличного при $\alpha = 0.95$, то считают, что различия данных в обеих сериях измерений незначимы. Если же эта разница в величинах $t_{\alpha k}$ незначительная или $t_{\alpha k}$ (расч.) $> t_{\alpha k}$ (из табл.9.4), то считают, что статистически значимого расхождения нет.

IX.1.6.2.2. Использование критерия F

Критерий F представляет собой отношение дисперсий сравнимых серий измерений $F = S_1^2/S_2^2$ – табл.9.5.

Значения величины F в статистических таблицах зависят от степеней свободы k_1 и k_2 сравниваемых дисперсий S_1^2 и S_2^2 . Обычно $F = S_1^2/S_2^2 > 1$, т.е. $S_1^2 > S_2^2$ или $k_2 > k_1$.

По данным обеих серий измерений рассчитывают величину F и сравнивают ее с табличными значениями при $\alpha = 0.95$ (табл. 9.4).

Если расчетная величина F превысит соответствующее табличное значение, то различие в данных сравниваемых серий измерений считают *значимыми*, а когда расчетная величина меньше соответствующего табличного значения, то считают, что в сравниваемых сериях данных *статистически значимого расхождения нет*.

Поскольку между данными нескольких серий измерений различия незначительны (только за счет случайных погрешностей), то рассчитывают среднее арифметическое x_{cp} по данным измерений всех серий:

$$x_{cp} = (n_1 x_{1(cp)} + n_2 x_{2(cp)} + \dots + n_p x_{p(cp)}) / (n_1 + n_2 + \dots + n_p)$$

где $x_{i(cp)}$ - среднее арифметическое в i -серии измерений.

Дисперсия данных всех серий

$$S^2 = [n_1 S_1^2 + n_2 S_2^2 + \dots + n_p S_p^2 + n_1 (x_{1(cp)} - x_{cp})^2 + n_2 (x_{2(cp)} - x_{cp})^2 + \dots + n_p (x_{p(cp)} - x_{cp})^2] / (n_1 + n_2 + \dots + n_p)$$

Выбрав из табл. 9.4 величину $t_{\alpha k}$ для $\alpha = 0.95$ и $(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \dots + (n_p - 1)$ степеней свободы, рассчитывают точность определения ε_α и доверительный интервал для истинной величины a :

$$\varepsilon_\alpha = t_{\alpha k} \cdot S / (n_1 + n_2 + \dots + n_p)^{1/2}$$

$$a = x_{cp} \pm \varepsilon_\alpha$$

IX.1.6.3. Выявление и исключение промахов (грубых ошибок) из серии измерений

Если серия из небольшого числа измерений содержит грубую ошибку (грубую погрешность) - *промах*, то наличие этого промаха может сильно исказить как среднее значение измеряемой величины, так и

границы доверительного интервала. Поэтому из окончательного результата необходимо исключить этот промах. Обычно промах имеет резко отличающееся от других измерений значение. Однако это отклонение от значений других измерений не является основанием для исключения этого измерения как промаха, пока не проверено, не является ли это отклонение следствием статистического разброса.

Из рис. 9.4 видно, что появление при измерении значения, отклоняющегося от истинного значения (или его среднего значения) на величину, превышающую 2σ или тем более 3σ , маловероятно. Вероятность и 0.03, соответственно (α - задаваемая величина надежности). Эта вероятность β возрастает при увеличении числа измерений n . Действительно, если надежность нахождения значения одного измерения в доверительном интервале $(-k_\alpha \sigma, +k_\alpha \sigma)$ равна α , то при n -кратном повторении измерений надежность нахождения значений *всех* n измерений внутри доверительного интервала $(-k_\alpha \sigma, +k_\alpha \sigma)$ уменьшается до α^n . (Вероятность одновременного появления независимых событий равна произведению вероятностей отдельных событий). Отсюда получаем, что вероятность появления при одном измерении значения (измерения), выходящего за пределы доверительного интервала $(-k_\alpha \sigma, +k_\alpha \sigma)$, равна $\beta_1 = 1 - \alpha$, а при n измерениях

$$\beta = (1 - \alpha^n) = [1 - (1 - \beta_1)^n] = 1 - 1 + n\beta_1 - \dots = n\beta_1,$$

т.е. при малых β_1 вероятность β возрастает в n раз по сравнению с β_1 , т.е. $\beta = n\beta_1$.

Однако при проведении измерений величина σ неизвестна, и ее приходится определять по результату всей серии измерений. Известно, что определение величины σ по находимой непосредственно величине ΔS_n^2 связано при малом числе измерений n с большой погрешностью. Поэтому более целесообразно при выявлении промахов применять критерии, не связанные с величиной σ . Такой критерий получается, если вместо распределения случайной величины $\Delta a/\sigma$ рассматривать распределение другой случайной величины β_1 появления такого отклонения при одном измерении равна $\beta_1 = 1 - \alpha = 0.05$

$$v = (a_{(max)} - a_{cp}) / [(n-1)/n]^{1/2} \cdot \Delta S_n$$

или

$$v = (a_{cp} - a_{(min)}) / [(n-1)/n]^{1/2} \cdot \Delta S_n,$$

где $\Delta S_n = \{[1/(n-1)] \cdot \sum \Delta a_i^2\}^{1/2}$, $a_{(max)}$ - наибольшее значение измеренной величины в серии из n измерений, $a_{(min)}$ - наименьшее значение в этой же серии.

Это распределение имеет вид

$$\phi(v) = \{1/[\pi(n-1)]^{1/2}\} \cdot \{\Gamma(n-1)/2\} / \{\Gamma(n-1)/2\} \cdot \{1 - [v^2/(n-1)]\}^{(n-4)/2},$$

$$|v| < (n-1)^{1/2} \text{ и } n \geq 3.$$

В табл. 9.6 приведены значения v_{max} - максимально возможные значения $v_{(n)}$, возникающие вследствие статистического разброса, соответствующие заданной надежности α .

Как видно из табл. 9.6, значения v_{max} возрастают с увеличением надежности α , т.е. с уменьшением β , и увеличением числа измерений n . Это означает, что вероятность появления больших отклонений, возникающих вследствие статистического разброса, растет при увеличении числа измерений.

Если резко выделяющееся значение измерения $a_{(max)}$, полученное в серии из n измерений, соответствует величине $v_{(n)} > v_{max}$ при заданном значении надежности $\alpha = 1 - \beta$, то это означает, что данное значение $a_{(max)}$ не совместимо с исходным предположением о нормальном законе распределения и его **нужно рассматривать как промах** и исключить из серии n измерений и определить новые значения a_{cp} и Δa для серии из оставшихся $(n-1)$ измерений.

Таблица 9.6

n	$\alpha = 0.90;$ $\beta = 0.10$	$\alpha = 0.95;$ $\beta = 0.05$	$\alpha = 0.99;$ $\beta = 0.01$
3	1.41	1.41	1.41
4	1.64	1.69	1.72
5	1.79	1.87	1.96
6	1.89	2.00	2.13
7	1.97	2.09	2.26
8	2.04	2.17	2.37
9	2.10	2.24	2.46
10	2.15	2.29	2.54

Если же величина $v_{(n)}$, соответствующая значению $a_{(max)}$, меньше v_{max} для этого же числа n при заданной надежности α , то это резко выделяющееся измерение $a_{(max)}$ **является следствием статистического разброса и нет оснований считать его промахом**.

Аналогичным образом следует выявлять и исключать резко выделяющееся в сторону занижения значение $a_{(min)}$, пользуясь для этого критерием

$$v = (a_{cp} - a_{(min)}) / [(n-1)/n]^{1/2} \cdot \Delta S_n$$

Приведем пример применения табл. 9.6. Пусть при количественном определении серы были получены следующие значения, приведенные во втором столбце представленной выше табл. 9.7.

Таблица 9.7

n	$g_i, \text{мг}$	$(g_i - g_0), \text{мг}$	$(g_i - g_0)^2, \text{мг}^2$
1	153.4	-1.6	2.56
2	154.6	-0.4	0.16
3	154.7	-0.3	0.09
4	155.0	0	0
5	164.3	+9.3	86.49
6	154.5	-0.5	0.25
	Сумма	+6.5	89.55

Возьмем $g_0 = 155.0 \text{ мг}$ и вычислим величины $(g_i - g_0)$ и $(g_i - g_0)^2$. Эти значения приведены в третьем и четвертом столбцах табл. 9.7.

Тогда

$$g_{cp} = g_0 + (1/n) \sum (g_i - g_0) = 155.0 + 6.5/6 = 156.08 \text{ мг}$$

$$\text{Отсюда получаем } g_{cp} - g_0 = 1.08 \text{ мг.}$$

Проверим, не является ли значение $g_5 = 164.3 \text{ мг}$, полученное при пятом измерении массы, промахом (или грубой ошибкой), так как оно сильно отличается от других значений. Для этого найдем величину $[(n-1)/n] \cdot \Delta S_n^2$:

$$[(n-1)/n] \cdot \Delta S_n^2 = (1/n) \sum (g_i - g_{cp})^2 = (1/n) \sum (g_i - g_0)^2 - n(g_{cp} - g_0)^2 = \\ = (1/6) \cdot (89.55 - 6 \cdot 1.08^2) = 14.925 - 1.166 = 13.76 \text{ мг}^2$$

Отсюда

$$\{[(n-1)/n] \cdot \Delta S_n^2\}^{1/2} = (13.76)^{1/2} = 3.71 \text{ мг.}$$

Подсчитаем величину $v_{(5)}$:

$$v_{(5)} = (g_{(5)} - g_{cp}) / \{[(n-1)/n] \cdot \Delta S_n^2\}^{1/2} = (164.3 - 156.08) / 3.71 = 2.22$$

Здесь $g_{(5)}$ - наибольшее значение g_i в серии из шести результатов количественного определения серы в образце.

Из табл. 9.6 находим при $n = 6$ для надежности $\alpha = 0.95$ значение $v_{max} = 2.00$. Видно, что $v_{(5)} > v_{max}$, т.е. $2.22 > 2.00$. Это означает, что измерение $g_{(5)} = 164.3 \text{ мг}$ является промахом и его следует исключить из серии измерений.

Таблица 9.8

n	$g_i, \text{мг}$	$(g_i - g_0), \text{мг}$	$(g_i - g_0)^2, \text{мг}^2$
1	153.4	-0.6	0.36
2	154.6	+0.6	0.36
3	154.7	+0.7	0.49
4	155.0	+1.0	1.00
5	154.5	+0.5	0.25
	Сумма	+2.2	2.46

После исключения получаем, принимая $g_0 = 154.0$ мг, следующие данные, представленные в табл. 9.8. Из данных табл. 9.8 получаем

$$g_{cp} = g_0 + (1/n) \sum (g_i - g_0) = 154.0 + 2.2/5 = 154.44 \text{ мг}$$

$$g_{cp} - g_0 = 0.44 \text{ мг}$$

$$\Delta S_{g(cp)}^2 = [1/n(n-1)] \cdot \sum (g_i - g_0)^2 - n(g_{cp} - g_0)^2 =$$

$$= (1/5 \cdot 4) \cdot (2.46^2 + 5 \cdot 0.44^2) = 0.123 - 0.048 = 0.075 \text{ мг}^2,$$

$$\Delta S_{g(cp)} = (0.075)^{1/2} = 0.274 \text{ мг}.$$

Из табл. 9.4 находим коэффициент Стьюдента t_α при $n = 5$ для $\alpha = 0.95$. Он равен $t_\alpha = 2.776$. Следовательно, погрешность серии из пяти величин равна

$$\Delta g = t_\alpha \cdot \Delta S_{g(cp)} = 2.776 \cdot 0.274 = 0.761 \text{ мг} \approx 0.8 \text{ мг}.$$

Таким образом, окончательный результат при количественном определении серы можно представить в виде

$$g = g_{cp} \pm \Delta g = (154.4 \pm 0.8) \text{ мг}.$$

Сохранение промаха в предыдущей серии из шести измерений (вместо серии из пяти измерений, полученной выше) привело бы к значению

$$g = g_{cp} \pm \Delta g = (156.1 \pm 3.4) \text{ мг}.$$

т.е. резко изменило бы как *среднее значение измеряемой величины, так и погрешность результата измерения.*

Существует еще несколько способов обнаружения и исключения грубых ошибок (промахов) из серии измеренных величин.

а) Правило $(2)^{1/2} \cdot \Delta g$. Статистически обрабатываемые данные не должны отличаться друг от друга на величину, превышающую $(2)^{1/2} \cdot \Delta g$, т.е. $|g_{cp} - g_k| < (2)^{1/2} \cdot \Delta g$. При этом, если $|g_{cp} - g_k| > (2)^{1/2} \cdot \Delta g$, то сомнительную величину g_k следует исключить и обработку результатов вести при числе измерений $(n-1)$.

б) Правило $3 \cdot S_{g(cp)}$ или $3 \cdot S/(n)^{1/2}$. При этом должно соблюдаться неравенство $|g_{cp} - g_k| < 3 \cdot S/(n)^{1/2}$. В противном случае значение измеряемой величины g_k исключают из статистически обрабатываемого ряда.

IX.1.6.4. Погрешности косвенных измерений

Пусть искомая величина z определяется из прямых измерений величины a , причем $z = f(a)$.

Обозначим точное значение результата косвенных измерений через

$$z = z_{cp} \pm \Delta z = f(a_{cp} \pm \Delta a)$$

где $a = a_{cp} \pm \Delta a$, $z_{cp} = f(a_{cp})$. Полагая величину абсолютной погрешности прямых измерений Δa очень малой по сравнению с a_{cp} , можно для определения погрешности косвенных измерений

$$\Delta z_{z(cp)} = \{[f(a) - f(a_{cp})]^2\}^{1/2} = f(a) - f(a_{cp})$$

воспользоваться связью дифференциала функции df с бесконечно малым изменением аргумента

$$df(a) = (df/da) \cdot da.$$

Абсолютная погрешность результата косвенных измерений в этом случае равна

$$\Delta z_{z(cp)} = df(a) = f(a_{cp} + \Delta a) - f(a_{cp}) = (df/da) \cdot (a_{cp}) \Delta a \quad (9.23)$$

где Δa определяется соотношениями (9.21) и (9.22).

Относительная погрешность равна

$$\varepsilon_z = f'(a_{cp}) / f(a_{cp}) \cdot \Delta a \cdot 100\%$$

или, полагая, $\Delta a \approx da$ и $\Delta z \approx dz$,

$$\varepsilon_z = df(a)/f(a) = d(\ln a),$$

где знак d после дифференцирования следует заменить на знак Δ .

Рассмотрим теперь случай, когда искомая величина является функцией двух переменных a и b , значения которых определяются непосредственно из серий k и m измерений соответственно:

$$z = f(a, b)$$

Остановимся сначала на простейшем случае:

$$z = a + b,$$

причем величина a определяется из серии k измерений a_i ($i = 1, 2, \dots, k$), а величина b – из серии m измерений b_j ($j = 1, 2, \dots, m$).

Истинные значения a и b связаны со средними значениями a_{cp} и b_{cp} , соотношениями

$$a = a_{cp} + \Delta a^*, \quad b = b_{cp} + \Delta b^*$$

Если обозначить среднее значение функции через $z_{cp} = a_{cp} + b_{cp}$, то средний квадрат отклонения z от z_{cp} равен

$$\Delta z^2 = \overline{(z - z_{cp})^2} = \overline{(a - a_{cp} + b - b_{cp})^2} = \overline{(\Delta a^* + \Delta b^*)^2} =$$

$$= \overline{\Delta a^{*2}} + 2\overline{\Delta a^* \cdot \Delta b^*} + \overline{\Delta b^{*2}} = \Delta a^2 + \Delta b^2$$

Здесь черта сверху означает усреднение по распределению соответствующих случайных величин. В данном уравнении член $2\Delta a^* \cdot \Delta b^*$ равен нулю в силу симметрии кривых распределения величин Δa^* и Δb^* .

Аналогично, если

$$z = Q \cdot a + R \cdot b,$$

где Q и R – постоянные, получаем

$$\Delta z^2 = Q^2 \cdot \Delta a^2 + R^2 \cdot \Delta b^2$$

В самом общем случае, когда

$$z = f(a, b)$$

можно показать, что

$$\Delta z^2 = (\partial f / \partial a)^2 \cdot \Delta a^2 + (\partial f / \partial b)^2 \cdot \Delta b^2$$

и, следовательно,

$$\Delta z = [(\partial f / \partial a)^2 \cdot \Delta a^2 + (\partial f / \partial b)^2 \cdot \Delta b^2]^{1/2} \quad (9.24)$$

Здесь $\partial f / \partial a$ и $\partial f / \partial b$ - частные производные функции $f(a, b)$ по переменным a и b соответственно. Частная производная функции многих переменных f по одной переменной, например a , является обычной производной функции f по a , причем другая переменная b считается постоянным параметром. Все производные в выражении (9.24) вычисляются при значениях $a = a_{cp}$ и $b = b_{cp}$.

Универсального способа оценки границ доверительного интервала при заданной надежности для результата косвенных измерений до сих пор не существует. Более того, даже для оценки границ доверительного интервала разности двух величин в литературе имеются противоречивые рекомендации. Поэтому предлагается простой, хотя и недостаточно строгий способ оценки α при косвенных измерениях.

Если $n < 20$ и $m < 20$, то погрешности Δa и Δb определяются с помощью коэффициентов Стьюдента для *одного и того же* значения надежности α .

Относительная погрешность равна

$$\varepsilon_z = \Delta z / z$$

где Δz определяется соотношением (9.24).

Аналогично для

$$z = f(a, b, c \dots)$$

получим

$$\Delta z = [(\partial f / \partial a)^2 \cdot \Delta a^2 + (\partial f / \partial b)^2 \cdot \Delta b^2 + (\partial f / \partial c)^2 \cdot \Delta c^2 + \dots]^{1/2}$$

Относительная погрешность равна также

$$\varepsilon_z = \Delta z / z_{cp}$$

и так как

$$(1/f) \cdot (\partial f / \partial a) = (\partial \ln f / \partial a),$$

$$(1/f) \cdot (\partial f / \partial b) = (\partial \ln f / \partial b),$$

$$(1/f) \cdot (\partial f / \partial c) = (\partial \ln f / \partial c), \dots,$$

то

$$\varepsilon_z^2 = (\Delta z / z_{cp})^2 = [(\partial \ln f / \partial a)^2 \cdot \Delta a^2 + (\partial \ln f / \partial b)^2 \cdot \Delta b^2 + (\partial \ln f / \partial c)^2 \cdot \Delta c^2 + \dots]$$

В частности, если

$$z = f(a, b, c, \dots) = a^\beta \cdot b^\gamma \cdot c^\delta,$$

где $\beta, \gamma, \delta, \dots$ могут принимать как положительные, так и отрицательные значения, то

$$\ln f = \beta \ln a + \gamma \ln b + \delta \ln c,$$

$$(\partial \ln f / \partial a) = \beta / a, (\partial \ln f / \partial b) = \gamma / b, (\partial \ln f / \partial c) = \delta / c,$$

$$\varepsilon_z^2 = \beta^2 \cdot \Delta a^2 / a_{cp}^2 + \gamma^2 \cdot \Delta b^2 / b_{cp}^2 + \delta^2 \cdot \Delta c^2 / c_{cp}^2 = \beta^2 \cdot \varepsilon_a^2 + \gamma^2 \cdot \varepsilon_b^2 + \delta^2 \cdot \varepsilon_c^2,$$

т.е.

$$\varepsilon_z = (\beta^2 \cdot \varepsilon_a^2 + \gamma^2 \cdot \varepsilon_b^2 + \delta^2 \cdot \varepsilon_c^2)^{1/2}$$

Рассмотрим несколько частных случаев.

а) Погрешность суммы двух величин:

$$z = a + b$$

$$\Delta z = (\Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

$$\varepsilon_z = (\Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} / (a_{cp} + b_{cp})$$

б) Погрешность разности двух величин:

$$z = a - b$$

$$\Delta z = (\Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

$$\varepsilon_z = (\Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} / (a_{cp} - b_{cp})$$

Видно, что при одной и той же величине абсолютной погрешности Δz , т.е. при одной и той же величине Δa и Δb , относительная погрешность разности может быть значительно больше относительной погрешности суммы при близких значениях a_{cp} и b_{cp} .

в) Погрешность произведения двух величин:

$$z = a \cdot b$$

$$\Delta z = (b_{cp}^2 \cdot \Delta a^2 + a_{cp}^2 \cdot \Delta b^2)^{1/2}$$

$$\varepsilon_z = (\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2)^{1/2}$$

г) Погрешность отношения двух величин:

$$z = a / b$$

$$\Delta z = [(1/b_{cp}^2) \cdot \Delta a^2 + (a_{cp}^2/b^4) \cdot \Delta b^2]^{1/2}$$

$$\varepsilon_z = (\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2)^{1/2}$$

Следует отметить, что если косвенные измерения проводятся в невоспроизводимых условиях, то значения функции вычисляются для каждого отдельного измерения, а границы доверительного интервала определяют в результате обработки вычисленных результатов косвенных измерений, т.е. самих функций, так же как это выполняется для прямых измерений.

Пример. При определении коэффициента вязкости жидкости путем изучения движения твердых шариков разного диаметра в этой жидкости получены результаты, представленные в табл. 9.9.

Поскольку величины, представленные ниже таблицы, известны с достаточно большой точностью, то можно пренебречь погрешностями измерений этих величин, а также приборными погрешностями при из-

мерении радиуса шарика и времени. Все величины взяты с тремя значащими цифрами.

Таблица 9.9

№	$r_{ш} \cdot 10^4, м$	$t, сек$	№	$r_{ш} \cdot 10^4, м$	$t, сек$
1	2.92	27.0	5	2.47	37.5
2	2.81	29.0	6	3.37	20.2
3	3.04	24.8	7	3.26	22.9
4	3.37	20.1	-	-	-

$\rho_{ж} = 1.24 \text{ г/см}^3 = 1.24 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $\rho_{ш} = 9.70 \text{ г/см}^3 = 9.70 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $g = 981 \text{ см/сек}^2 = 9.81 \text{ м/сек}^2$; $l = 7.80 \text{ см} = 7.80 \cdot 10^{-2} \text{ м}$; $R = 1.45 \text{ см} = 1.45 \cdot 10^{-2} \text{ м}$.
Здесь $r_{ш}$ - радиус твердого шарика, t - время прохождения шариком расстояния l с установившейся скоростью v , $\rho_{ж}$ - плотность жидкости, $\rho_{ш}$ - плотность твердого шарика, g - ускорение

Значения коэффициента вязкости вычисляются на основании закона Стокса по формуле $\eta = (2/9) g r_{ш}^2 \cdot (\rho_{ш} - \rho_{ж}) / v \cdot (1 + 2.4 r/R)$, учитывающей поправку на влияние конечного диаметра сосуда с жидкостью.

Таблица 9.10

№	$r_{ш}^2 \cdot 10^4, м^2$	$v \cdot 10^3, м/сек$	$r_{ш}^2 / v \cdot 10^5, м/сек$	$1 + 2.4 r/R$	$(r^2/v) \cdot (1 + 2.4 r/R)^{-1} \cdot 10^5$
1.	8.53	2.89	2.95	1.05	2.81
2.	7.90	2.69	2.94	1.05	2.80
3.	9.24	3.14	2.94	1.05	2.80
4.	11.4	3.88	2.94	1.05	2.79
5.	6.10	2.08	2.93	1.04	2.82
6.	11.4	3.86	2.94	1.05	2.79
7.	10.6	3.41	3.11	1.05	2.96

Вычислим сначала постоянный множитель

$$(2/9) g \cdot (\rho_{ш} - \rho_{ж}) = (2/9) \cdot 9.81 \cdot 8.46 \cdot 10^3 \text{ м/сек}^2 \cdot \text{кг/м}^3 = 1.844 \cdot 10^4 \text{ н/м}^3,$$

а затем вычислим переменные величины (табл. 9.10)

Рассматривая полученные значения коэффициента динамической вязкости, видим, что значение седьмого измерения резко выделяется по сравнению с остальными. Поэтому прежде всего следует выяснить, не является ли это измерение промахом (грубой ошибкой).

Для этой цели представим табл. 9.11 отклонений и квадратов отклонений η_i от произвольно выбранного значения $\eta_0 = 0.520 \text{ н·сек/м}^2$.

Среднее значение η_{cp} , полученное в результате всей серии из семи измерений, равно

$$\eta_{cp} = \eta_0 + (1/n) \cdot \Sigma(\eta_i - \eta_0) = 0.520 + 4 \cdot 10^{-3} / 7 = 0.5206 \text{ н·сек/м}^2,$$

причем

$$\eta_{cp} - \eta_0 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ н·сек/м}^2$$

Далее,

$$[(n-1)/n] \cdot \Delta S_n^2 = (1/n) \cdot \Sigma(\eta_i - \eta_{cp})^2 = (1/n) [\Sigma(\eta_i - \eta_0)^2 - n(\eta_{cp} - \eta_0)^2] =$$

$$= (1/7) [78400 - 7 \cdot 36] \cdot 10^{-8} = 11164 \cdot 10^{-8} \approx 1.12 \cdot 10^{-4} \text{ н}^2 \cdot \text{сек}^2 / \text{м}^4$$

Таким образом,

$$[(n-1)/n]^{1/2} \cdot \Delta S_n = 1.06 \cdot 10^{-2} \text{ н·сек/м}^2$$

Отсюда получаем

$$v_7 = (\eta_7 - \eta_{cp}) / [(n-1)/n]^{1/2} \cdot \Delta S_n = (0.5460 - 0.5206) / 1.06 \cdot 10^{-2} =$$

$$= 2.54 / 1.06 = 2.40.$$

Из табл. 9.7 находим значение v_{max} при $n = 7$ для $\alpha = 0.95$:

$$v_{max} = 2.09 < v_{(7)}$$

Таблица 9.11

№	$\eta_i, \text{ н·сек/м}^2$	$\eta_i - \eta_0, \text{ н·сек/м}^2$	$(\eta_i - \eta_0)^2, \text{ н}^2 \cdot \text{сек}^2 / \text{м}^4$
1.	0.518	$-2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$
2.	0.516	$-4 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-6}$
3.	0.516	$-4 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-6}$
4.	0.514	$-6 \cdot 10^{-3}$	$36 \cdot 10^{-6}$
5	0.520	0	0
6.	0.514	$-6 \cdot 10^{-3}$	$36 \cdot 10^{-6}$
7.	0.546	$+26 \cdot 10^{-3}$	$676 \cdot 10^{-6}$
Сумма		$+4 \cdot 10^{-3}$	$784 \cdot 10^{-6}$

Следовательно, значение $\eta_{(7)} = 0.546 \text{ н·сек/м}^2$ несовместимо с предположением о нормальном законе распределения значений измерений вязкости η , т.е. это измерение является, безусловно, промахом. Исключая данное измерение, мы получим серию из шести оставшихся измерений.

Найдем значение коэффициента динамической вязкости из этой серии измерений.

Для этого положим $\eta_0 = 0.510 \text{ н·сек/м}^2$, после чего получим данные, представленные в табл. 9.12.

$$\eta_{cp} = \eta_0 + (1/n) \cdot \Sigma(\eta_i - \eta_0) =$$

$$= (5.10 \cdot 10^{-1} + 38 \cdot 10^{-3}) / 6 = 5.163 \cdot 10^{-1} \text{ н·сек/м}^2$$

$$\Delta S_{\eta_{cp}}^2 = (1/6 \cdot 5) \cdot [268 - 6(6.3)^2] \cdot 10^{-6} \text{ н}^2 \cdot \text{сек}^2 / \text{м}^4$$

$$\Delta S_{\eta_{cp}} = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ н·сек/м}^2$$

Отсюда при $\alpha = 0.95$ и $n = 6$ по табл.9.4 находим $t_\alpha = 2.57$. Следовательно,

$$\Delta\eta = t_\alpha \cdot \Delta S_{\eta(\text{ср})} = 2.57 \cdot 10^{-3} \text{ н·сек/м}^2 \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ н·сек/м}^2$$

и $\eta = (5.16 \pm 0.03) \cdot 10^{-1} \text{ н·сек/м}^2$

Таблица 9.12

№	$\eta_i, \text{ н·сек/м}^2$	$(\eta_i - \eta_0), \text{ н·сек/м}^2$	$(\eta_i - \eta_0)^2, \text{ н}^2 \cdot \text{сек}^2 / \text{м}^4$
1.	0.518	$8 \cdot 10^{-3}$	$64 \cdot 10^{-6}$
2.	0.516	$6 \cdot 10^{-3}$	$36 \cdot 10^{-6}$
3.	0.516	$6 \cdot 10^{-3}$	$36 \cdot 10^{-6}$
4.	0.514	$4 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-6}$
5	0.520	$10 \cdot 10^{-3}$	$100 \cdot 10^{-6}$
6.	0.514	$4 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-6}$
Сумма		$38 \cdot 10^{-3}$	$268 \cdot 10^{-6}$

IX.1.7. Примеры статистической обработки результатов количественных определений

При статистической обработке результатов количественного химического анализа, где большое число непосредственных определений связано с большими затратами труда, времени и дорогих реактивов, обычно применяют метод малых выборок, когда число непосредственных измерений $n \geq 3$.

Пример 1. При определении содержания Fe_2O_3 в руде весовым методом из навески 1.0000 г были получены следующие количества Fe_2O_3 (р.): 0.5620, 0.5700, 0.5640, 0.5615, 0.5690 г.

Определить дисперсию S^2 , погрешность прямого определения Δp , доверительный интервал и относительную ошибку определения ε .

Решение.

Решение может быть осуществлено по Прил. I.

Среднее значение веса (математическое ожидание)

$$p_{(\text{ср})} = \Sigma(p_i)/n = (0.5620 + 0.5700 + 0.5640 + 0.5615 + 0.5690)/5$$

$$p_{(\text{ср})} = 0.5653$$

Дисперсия

$$S^2 = \Sigma(p_i - p_{\text{ср}})^2 / (n-1) = (10.80 + 22.00 + 1.69 + 14.40 + 13.65) \cdot 10^{-6} / 4 =$$

$$= 62.54 \cdot 10^{-6} / 4 = 1.56 \cdot 10^{-5}$$

Из табл. 9.4 выбирают величину t_α для $\alpha = 0.95$ и $k = 4$ или $n = 5$: $t_\alpha = 2.776$.

Погрешность

$$\Delta p = t_\alpha \cdot S / (n)^{1/2} = 2.776 \cdot (1.56 \cdot 10^{-5})^{1/2} / (5)^{1/2} = 4.9 \cdot 10^{-3}$$

$$p(\text{Fe}_2\text{O}_3) = p_{\text{ср}} \pm \Delta p = 0.5653 \pm 0.0049 \text{ г.}$$

Относительная ошибка определения

$$\varepsilon = (\Delta p / p_{\text{ср}}) \cdot 100\% = 0.0049 \cdot 100 / 0.5653 = 0.86\%.$$

Пример 2. Для определения нормальности раствора HCl был приготовлен раствор соды, в аликвотном объеме которого содержится 159,0 мг соды. На титрование аликвотных объемов Na_2CO_3 затрачено: 15.00, 15.10, 15.15, 15.07, 15.12, 15.05, 15.04 и 15.15 мл раствора HCl .

Рассчитать дисперсию S^2 , погрешность прямого определения, доверительный интервал и относительную ошибку определения нормальности раствора HCl .

Вычисления.

$$N_{\text{HCl}} = (p_{\text{соды}} / 1000) \cdot (1000 / V_{\text{HCl}} \cdot \mathcal{E}_{\text{соды}}) = (3 / V_{\text{HCl}}) \text{ моль/л}$$

Так как нормальность раствора HCl непосредственно не измеряется и не определяется, а рассчитывается по данным прямых измерений объема кислоты, то определение нормальной концентрации кислоты относится к группе косвенных измерений.

Среднее значение объема титранта (раствора HCl)

$$V_{\text{ср}} = \Sigma V_i / n = 15.08 \text{ мл.}$$

Дисперсия значений объема

$$S_v^2 = \Sigma(V_i - V_{\text{ср}})^2 / (n-1) = 20.79 \cdot 10^{-3} / 7 = 2.97 \cdot 10^{-3}$$

Среднее значение нормальности хлороводородной кислоты

$$N_{\text{ср}} = p_{\text{соды}} / V_{\text{ср}} \cdot \mathcal{E}_{\text{соды}} = 159.0 / 15.08 \cdot 53.0 = 0.1988$$

Дисперсия значений нормальности

$$S_N^2 = [\mathcal{E}(3/V) / \mathcal{E}V]^2 \cdot S_v^2 = (9/V^4) \cdot S_v^2$$

Стандартное отклонение нормальности

$$S_N = [(9/V^4) \cdot S_v^2]^{1/2} = 3 \cdot S_v / V^2 = 3 \cdot (2.97 \cdot 10^{-3})^{1/2} / 15.08^2 = 7.2 \cdot 10^{-4}$$

Из табл. 9.4 находят величину $t_\alpha = 2.37$ (при $\alpha = 0.95$ и $n = 8$).

Погрешность определения нормальности хлороводородной кислоты равна:

$$\Delta N = t_\alpha \cdot S_N / (n)^{1/2} = 2.37 \cdot 7.12 \cdot 10^{-4} / (8)^{1/2} = 6.04 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Истинное значение нормальности HCl с вероятностью 95% находится в пределах

$$N = N_{\text{ср}} \pm \Delta N = 0.1988 \pm 0.0006 \text{ (моль/л)},$$

а относительная ошибка определения

$$\varepsilon = \pm \Delta N \cdot 100\% / N_{\text{ср}} = \pm 6.04 \cdot 10^{-4} \cdot 100\% / 0.1988 = \pm 0.3\%.$$

Пример 3. При весовом определении сульфат-ионов при взаимодействии с ионами бария получены следующие результаты (в пересчете на SO_3): 0.310, 0.308, 0.312, 0.309 и 0.311 мг SO_3 .

Определить интервал достоверности (доверительный интервал) и относительную ошибку определения сульфат-ионов.

Вычисления. Среднее значение веса или математическое ожидание

$$g_{cp} = \Sigma g_i / n = 0.310$$

Дисперсия

$$S_g^2 = \Sigma (g_i - g_{cp})^2 / (n-1) = 2.5 \cdot 10^{-8}$$

Погрешность прямого определения SO_3

$$\Delta g = t_{\alpha} S / (n)^{1/2} = 2.776 \cdot (2.5 \cdot 10^{-8} / 5) = 1.58 \cdot 10^{-3} \approx 2 \cdot 10^{-3}$$

Доверительный интервал, внутри которого с вероятностью $\alpha = 0.95$ находится близкое к истинному значение содержания SO_3 , составляет

$$g(SO_3) = g_{cp} \pm \Delta g = 0.310 \pm 0.002 \text{ мг}$$

Так как все величины g_i в серии измерений находятся внутри доверительного интервала с вероятностью $\alpha = 0.95$, то они называются совместимыми с Δg .

Относительная погрешность определения

$$\varepsilon = (\Delta g / g_{cp}) \cdot 100\% = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 100 / 0.310 = 0.64 \%$$

Пример 4. При иодометрическом определении меди на титрование аликвотных частей раствора соли меди затрачены следующие объемы 0.1 н. раствора $Na_2S_2O_3$: 15.75, 15.70, 15.65, 15.60 мл.

Определить погрешность, интервал достоверности и относительную погрешность определения меди.

Вычисления. Определение количества меди относится к группе косвенных измерений, среднее значение объема

$$V_{cp} = \Sigma V_i / n = 15.675 = 15.68 \text{ мл.}$$

Дисперсия величин объемов

$$S_v = \Sigma (V_i - V_{cp})^2 / (n-1) = 128 \cdot 10^{-4}$$

Среднее значение массы меди p_{Cu}

$$p_{cp} = N(Na_2S_2O_3) \cdot \mathcal{E}_{Cu} \cdot V_{cp} = 0.1 \cdot 63.54 \cdot 15.68 = 99.63 \text{ мг.}$$

Дисперсия значений p_{Cu} :

$$S_p^2 = [\partial(6.354 \cdot V) / \partial V]^2 \cdot S_v^2 = 6.354^2 \cdot S_v^2$$

Стандартное отклонение величин p_{Cu}

$$S_p = (S_p^2)^{1/2} = (6.354^2 \cdot 11.22 \cdot 10^{-2}) = 0.715$$

Для $\alpha = 0.95$ и $n = 4$ по табл.9.4 находим $t_{\alpha} = 3.18$.

Погрешность определения меди

$$\Delta p = t_{\alpha} S_p / (n)^{1/2} = 3.18 \cdot 0.715 / 2 = 1.14 \text{ мг.}$$

Вероятное значение p_{Cu}

$$p_{Cu} = p_{cp} \pm \Delta p = 99.63 \pm 1.14 \text{ мг}$$

Относительная ошибка (погрешность) определения меди

$$\varepsilon = \Delta p \cdot 100\% / p_{cp} = 1.14 \cdot 100 / 99.63 = 1.15 \%$$

Пример 5. Для установления нормальности раствора перманганата калия $KMnO_4$ в качестве стандартов были взяты навески х.ч. KJ и х.ч. As_2O_3 и получены значения нормальности, приведенные в табл.9.13.

Рассчитать стандартное отклонение каждого ряда определений. Значительно ли отличаются друг от друга величины нормальности, полученные 2-мя методами?

Вычисления

Среднее значение нормальности

$$N_{cp(1)} = \Sigma(N_i) / n_1 = 0.4411; \quad N_{cp(2)} = \Sigma(N_i) / n_2 = 0.4412.$$

Выборочные дисперсии

$$S_1^2 = \Sigma(N_i - N_{cp(1)})^2 / (n_1 - 1) = 8 \cdot 10^{-9}$$

$$S_2^2 = \Sigma(N_i - N_{cp(2)})^2 / (n_2 - 1) = 4 \cdot 10^{-9}$$

Стандартные отклонения

$$S_1 = (S_1^2)^{1/2} = (8 \cdot 10^{-9})^{1/2} = 8.96 \cdot 10^{-5}$$

$$S_2 = (S_2^2)^{1/2} = (4 \cdot 10^{-9})^{1/2} = 6.33 \cdot 10^{-5}$$

Таблица 9.13

Нормальность по KJ	Нормальность по As_2O_3
0.4410	0.4411
0.4412	0.4411
0.4410	0.4412
0.4412	0.4412
0.4411	0.4412
0.4411	
$n_1 = 6$	$n_2 = 5$

Для оценки значимости различия данных используем t - и F -критерии.

Использование t - критерия

Выборочная дисперсия данных обоих методов

$$S_n^2 = [S_1^2(n_1 - 1) + S_2^2(n_2 - 1)] / (n_1 + n_2 - 2) = (8 \cdot 10^{-9} \cdot 5 + 4 \cdot 10^{-9} \cdot 4) / 9 = 6.22 \cdot 10^{-9}$$

Расчетная величина t - критерия:

$$t_{\alpha(\text{расч.})} = [(N_{1(\text{ср})} - N_{2(\text{ср})})/S_n] \cdot (n_1 \cdot n_2 / (n_1 + n_2))^{1/2} = \\ = [(0.4411 - 0.4412)/(6.22 \cdot 10^{-9})^{1/2}] \cdot [6 \cdot 5 / (6 + 5)]^{1/2} = -2.09$$

Сравнивая абсолютную величину $t_{\alpha(\text{расч.})}$ с табличными данными этой же величины для $\alpha = 0.95$ и степени свободы $K = n_1 + n_2 - 2 = 9$ находим $t_{\alpha} = 2.26$. Это указывает на различия данных. Однако для категорического утверждения необходимо большее число экспериментальных данных.

Использование F – критерия

$$F_{\text{расч.}} = S_1^2/S_2^2 = 8 \cdot 10^{-9}/4 \cdot 10^{-9} = 2.000$$

Величина $F_{\text{табл.}}$ для $K_1 = n_1 - 1 = 5$ и $K_2 = n_2 - 1 = 4$ из табл. 9.5 равна 6.26. Следовательно, статистически значимого различия между данными обоих методов нет.

Пример 6. При количественном определении содержания железа в руде перманганатометрическим методом разными исследователями были получены следующие значения процентного содержания Fe (p,%):

1) 56.80, 55.95, 55.75, 55.90, 56.50 и 54.20.

2) 55.40, 55.80, 55.95, 56.00, 56.20 и 53.75.

Определить значимость различия данных обоих исследователей.

Вычисления.

Предположим, что значения $p_1 = 54.20$ и $p_2 = 53.75$ вследствие грубых систематических ошибок недоверены.

Для выяснения возможности исключения этих значений рассчитываем и сравниваем величины отклонений для этих значений с отклонениями от среднего остальных величин:

1) разность между предполагаемым недоверным и ближайшим к нему значениями

$$\Delta p_1 = 55.75 - 54.20 = 1.55$$

Среднее значение

$$p_{\text{ср}} = \Sigma p_i / n = 56.14$$

Размах варьирования равен

$$p_{\text{max}} - p_{\text{ср}} = 56.80 - 56.14 = 0.66$$

Если соблюдается неравенство $\Delta p_1 < 2.5(p_{\text{max}} - p_{\text{ср}})$, то величина 54.20 - достоверная.

В самом деле,

$$1.55 < 2.5 \cdot 0.66 \text{ или } 1.55 < 1.65$$

Значит, подозреваемая как промах, величина 54.20 - достоверна.

Тогда снова рассчитывают среднее значение

$$p_{\text{ср}} = \Sigma p_i / 6 = 55.85.$$

Выборочная дисперсия

$$S_1^2 = \Sigma (p_i - p_{\text{ср}}) = 0.7550.$$

2) Точно так же

$$\Delta p_2 = 55.40 - 53.75 = 1.65$$

$$p_{\text{ср}} = \Sigma p_i / 5 = 55.87$$

$$p_{\text{max}} - p_{\text{ср}} = 55.87 - 55.40 = 0.47$$

$$\Delta p_2 = 1.65 > 2.5 \cdot (p_{\text{max}} - p_{\text{ср}}) = 1.18$$

Следовательно, величина $p_{\text{max}} = 53.75$ должна быть исключена (говорят, что результат противоречит опытным данным).

Выборочная дисперсия

$$S_2^2 = \Sigma (p_i - p_{\text{ср}})^2 / (n-1) = 0.0716.$$

Из сравнения выборочных дисперсий видно, что воспроизводимость результатов у **второго исследователя значительно лучше, чем у первого.**

Оценивая значимость различия данных по **F**- критерию, находим величину

$$F_{\text{расч.}} = S_1^2/S_2^2 = 0.7550/0.0716 = 10.50.$$

Из табл. 9.5 для $\alpha = 0.95$ и $K_1 = n_1 - 1 = 5$, $K_2 = n_2 - 1 = 4$ получаем $F_{\text{табл.}} = 6.26$, т.е. $F_{\text{расч.}} > F_{\text{табл.}}$

Следовательно, различия между данными обоих экспериментаторов значительные, так как **первый экспериментатор, по-видимому, совершает систематические ошибки.**

Таким образом, при обработке результатов измерений различных свойств рассматриваемых систем предлагается следующий порядок операций:

а. Для прямых измерений

1. Записываются результаты каждого измерения, т.е. (a_i).

2. Вычисляется среднее значение из n измерений

$$a_{\text{ср}} = (1/n) \Sigma a_i$$

3. Находятся погрешности отдельных измерений

$$\Delta a_i = a_{\text{ср}} - a_i$$

4. Вычисляются квадраты погрешностей отдельных измерений (Δa_i)².

5. Если одно (или два) измерение резко отличается по своему значению от остальных измерений, то следует проверить, не является ли оно промахом. Если это является промахом, обнаруживаемым с помощью трех критериев [правила $3s$, $(2)^{1/2} \cdot \varepsilon$ или по V_{max}], то значение, которое является промахом, исключается и расчет проводится снова, но при n , меньшем на единицу или две.

6. Определяется средняя квадратичная ошибка (погрешность) результата серии измерений

$$\Delta S_{a(c.p)} = [\Sigma(\Delta a_i)^2 / n(n-1)]^{1/2}$$

7. Задается значение надежности α .

8. Определяется коэффициент Стьюдента $t_{\alpha}(n)$ для заданной надежности α и числа произведенных измерений n (по таблице коэффициентов Стьюдента - табл.9.4)

9. Определяются границы доверительного интервала (погрешность результата измерений)

$$\Delta a = t_{\alpha}(n) \cdot \Delta S_{a(c.p)}$$

10. Если величина погрешности результата измерений (определяемая в п. 9) окажется сравнимой с величиной погрешности прибора или объема посуды, то в качестве границы доверительного интервала следует взять величину

$$\Delta a = [t_{\alpha}^2(n) \cdot \Delta S_{a(c.p)}^2 + (k_a/3)^2 \cdot \delta^2]^{1/2}, k_a \equiv t_{\alpha}(\infty),$$

где δ - величина погрешности прибора или измерительной (мерной) посуды.

11. Окончательный результат записывается в следующем виде $a = a_{c.p} \pm \Delta a$.

12. Оценивается относительная ошибка (погрешность) результата серии измерений $\varepsilon = (\Delta a/a_{c.p}) \cdot 100\%$. Здесь

$$\Delta a = t_{\alpha}(n) \cdot \Delta S_{a(c.p)}, \Delta S_{a(c.p)} = \{[1/n(n-1)] \cdot \Sigma(a_{c.p} - a_i)^2\}^{1/2}$$

6. Для косвенных определений

1. Для каждой серии измерений величин, входящих в определение искомой величины, проводится обработка, которая описана выше (**а. Для прямых измерений**). При этом для всех измеряемых величин задают одно и то же значение надежности α .

2. Находится выражение для абсолютной и относительной погрешностей искомой величины.

3. Оцениваются границы доверительного интервала для результата косвенных измерений

$$\Delta z = [(\partial f/\partial a)^2 \cdot \Delta a^2 + (\partial f/\partial b)^2 \cdot \Delta b^2 + (\partial f/\partial c)^2 \cdot \Delta c^2 \dots]^{1/2}$$

где производные $\partial f/\partial a$, $\partial f/\partial b$, $\partial f/\partial c$, ... вычисляются при $a = a_{c.p}$, $b = b_{c.p}$, $c = c_{c.p}$, ...

4. Окончательный результат записывается в виде

$$z(a, b, c, \dots) = f(a_{c.p}, b_{c.p}, c_{c.p}, \dots) \pm \Delta z.$$

5. Определяется относительная погрешность результата серии косвенных измерений $\varepsilon = (\Delta z/z) \cdot 100\%$.

IX.2. Нахождение параметров экспериментальных зависимостей

IX.2.1. Метод наименьших квадратов

До сих пор мы рассматривали измерения той или иной физической величины, находящейся при проведении всей серии измерений в неизменном состоянии. Однако бывают случаи, когда сама измеряемая величина за время измерений меняется вследствие непостоянства другой величины, связанной с ней. И в этих случаях будет наблюдаться статистический разброс, приводящий к случайным погрешностям. Но этот разброс будет уже проходить не относительно неизменного “истинного” значения или среднего значения измеряемой величины, как рассматривалось выше, а относительно изменяющегося (например, вследствие изменения времени или температуры) “истинного” значения.

Пусть в результате эксперимента мы получили ряд измерений величины y : y_1, y_2, \dots, y_n , соответствующих значениям аргумента t_1, t_2, \dots, t_n , которые могут быть представлены на графике в виде точек $(t_1, y_1), (t_2, y_2), \dots, (t_n, y_n)$ (рис. 9.5), и нам необходимо установить эмпирическую зависимость между y и t .

Если последовательно соединить все эти точки, то получим ломаную линию, которая ничего общего не будет иметь с искомой зависимостью $y = f(t)$. Это следует из того, что форма этой ломаной линии не будет воспроизводиться при повторных сериях измерений. Измеренные значения y_i будут в общем случае смещены относительно искомой кривой $y = f(t)$ как в сторону больших, так и в сторону меньших значений вследствие статистического разброса (рис. 9.6).

Задача в данном случае состоит в том, чтобы по данным экспериментальным точкам провести кривую (не ломаную линию), которая проходила бы как можно ближе к истинной функциональной зависимости $y = f(t)$. Теория вероятности показывает, что наилучшим приближением будет такая кривая (или прямая) линия, для которой сумма квадратов расстояний по вертикали от точек до кривой будет минимальной.

Этот метод и называется **методом наименьших квадратов**. Сущность этого метода состоит в следующем.

Предположим, что искомая зависимость выражается функцией $y = f(t, A_1, A_2, \dots, A_n)$, где A_1, A_2, \dots, A_n - параметры.

Значения этих параметров определяются так, чтобы точки y_i располагались по обе стороны кривой $y = f(t)$ как можно ближе к последней, т.е. чтобы сумма квадратов отклонений измеренных значений y_i от функции $y = f(t)$ была бы наименьшей. Это соответствует предпо-

ложению, что разброс точек y_i относительно кривой $y = f(t)$ подчиняется **закону нормального распределения**.

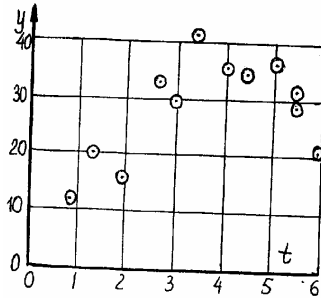


Рис.9.5. Положения экспериментальных значений (t_i, y_i) .

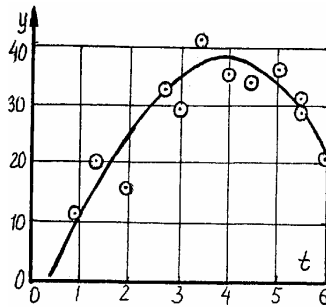


Рис. 9.6. Кривая $y = y(t)$, построенная по значениям (t_i, y_i) методом наименьших квадратов.

Как отмечалось выше, мерой этого разброса является дисперсия σ^2 или ее приближенное выражение - средний квадрат отклонений (при малой выборке)

$$\Delta S_n^2 = (1/n) \cdot \sum [y_j - y(t_j)]^2 = (1/n) \cdot \sum [y_j - f(t_j)]^2 = (1/n) \cdot \sum \Delta y_j^{*2},$$

и требование минимального разброса соответствует требованию минимального значения этого среднего квадрата.

Как известно, функция $f(A)$ принимает минимальное значение при

$$A = A_{min}$$

если ее первая производная $f'(A) = df/dA$ равна нулю, а вторая производная $f''(A) = d^2f/dA^2$ положительна, при этом значения $A = A_{min}$. Для функции многих переменных эти условия заменяются требованием,

чтобы частные производные, т.е. производные по параметру A_i , удовлетворяли вышеупомянутым условиям, причем все остальные параметры $A_j (j \neq i)$ при вычислении производных считаются постоянными.

Таким образом, из условий минимума получаем систему уравнений для определения наилучших значений параметров:

$$\partial \Delta S_n^2 / \partial A_i = -(2/n) \cdot \sum [y_j - f(t_j)] \cdot \partial f(t_j) / \partial A_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, m; m < n) \quad (9.25)$$

Обычно форму зависимости $f(t, A_1, A_2, \dots, A_m)$ задают в виде полинома

$$f(t) = A_0 + A_1(t) + \dots + A_m t^m = \sum A_i t^i \quad (i = 0, 1, \dots, m); [m < (n-1)] \quad (9.26)$$

или в виде любой другой системы линейно независимых функций $\varphi_i(t)$:

$$f(t) = A_1 \varphi_1(t) + A_2 \varphi_2(t) + \dots + A_m \varphi_m(t) = \sum A_i \varphi_i(t) \quad (i = 1, 2, \dots, m); (m < n), \quad (9.27)$$

достаточно хорошо передающей общий ход зависимости

$$y = f(t),$$

который можно установить по расположению точек (t_i, y_i) на рис.9.5.

В случае выбора $f(t, A_1, A_2, \dots, A_m)$ в виде (9.26) уравнение (9.25) принимает вид

$$\partial \Delta S_n^2 / \partial A_i = -(2/n) \cdot \sum [y_j - \sum A_k t_j^k] t_j^i = 0 \quad (k = 0, 1, \dots, m; i = 0, 1, 2, \dots, m; m < n-1),$$

т.е.

$$\sum (y_j - \sum A_k t_j^k) t_j^i = 0 \quad (k = 0, 1, \dots, m; i = 1, 2, \dots, n)$$

или

$$\sum A_k \sum t_j^{(k+i)} = \sum y_j t_j^i \quad (k = 0, 1, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n; i = 0, 1, \dots, m; m+1 < n) \quad (9.28)$$

В случае выбора разложения $f(t, A_1, A_2, \dots, A_m)$ в форме (9.27) уравнение (9.25) принимает вид

$$\partial \Delta S_n^2 / \partial A_i = -(2/n) \cdot \sum [y_j - \sum A_k \varphi_k(t_j)] \varphi_i(t_j) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n; m < n),$$

т.е.

$$\sum [y_j - \sum A_k \varphi_k(t_j)] \varphi_i(t_j) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n)$$

или

$$\sum A_k \sum \varphi_k(t_j) \varphi_i(t_j) = \sum y_j \varphi_i(t_j) \quad (k=1, 2, \dots, m; j=1, 2, \dots, n; i=1, 2, \dots, m; m < n) \quad (9.29)$$

Решение этих систем линейных уравнений позволяет однозначно определить коэффициенты A_i разложения $y = f(t)$.

IX.2.2. Нахождение параметров линейной зависимости вида $y(t) = a + bt$

Пример. При количественном определении ионов никеля методом бумажной хроматографии были получены следующие высоты пятен диметилглиоксимата никеля (h_i) в зависимости от концентрации никеля (C_i), приведенные во втором и третьем столбцах табл. 9.14.

Найдем зависимость высоты пика от концентрации определяемого вещества в виде

$$h = h_0 + a \cdot C \quad (9.30)$$

Применяя метод наименьших квадратов, найдем параметры h_0 и a этой зависимости.

Потребуем, чтобы сумма квадратов отклонений измеренных высот от вычисленного по соотношению (9.30) была наименьшей:

$$\sum (h_i - h_0 - a \cdot C_i)^2 = \min$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

Из этого условия, дифференцируя его сначала по h_0 , а затем по a , получаем уравнения

$$\sum (h_i - h_0 - a \cdot C_i) = 0,$$

$$\sum (h_i - h_0 - a \cdot C_i) C_i = 0,$$

$$n \cdot h_0 + a \sum C_i = \sum h_i,$$

т.е.

$$(\sum C_i) h_0 + a \sum C_i^2 = \sum C_i h_i$$

подставляя это выражение для h_0 во второе уравнение, приходим к соотношению

$$n \cdot C_{cp}(h_{cp} - a \cdot C_{cp}) + a \cdot \sum C_i^2 = \sum C_i h_i$$

из него сможем определить a :

$$a = (\sum C_i h_i - n \cdot C_{cp} h_{cp}) / (\sum C_i^2 - n C_{cp}^2) =$$

$$= [\sum C_i h_i - (1/n) \sum C_i \sum h_j] / [\sum C_i^2 - (1/n) (\sum C_i)^2] = (\sum C_i h_i - C_{cp} \sum h_j) / (\sum C_i^2 - C_{cp} \sum C_i)$$

$$j = 1, 2, \dots, n$$

Таблица 9.14

i	$C_i, \text{мкг}$	$h_i, \text{мм}$	C_i^2
1	20.0	86.70	400.0
2	24.8	88.03	615.0
3	30.2	90.32	912.0
4	35.0	91.15	1225.0
5	40.1	93.26	1608.0
6	44.9	94.90	2016.0
7	50.0	96.33	2500.0
Сумма	245.0	640.69	9276.0
Средн.	35.0	91.527	1325.1

Продолжение таблицы 9.14

$C_i \cdot h_i$	$h(C_i)$	Δh_i	$\Delta h_i^2 \cdot 10^4$
1734	86.65	+0.05	25
2183	88.21	-0.18	324
2728	89.97	+0.35	1225
3190	91.53	-0.38	1444
3740	93.18	+0.08	64
4261	94.74	+0.16	256
4816	96.40	-0.07	49
22652	-	+0.01	3387
3236	-	-	-

После этого находим h_0 :

$$h_0 = (1/n) \sum h_i - (1/n) \sum C_i \{ \sum C_i h_i - (1/n) \sum C_i \cdot \sum h_j \} /$$

$$/ [\sum C_i^2 - (1/n) (\sum C_i)^2] =$$

$$= [(1/n) \sum h_j \cdot \sum C_i^2 - (1/n) \sum C_i \cdot \sum C_j h_j] / [\sum C_i^2 - (1/n) (\sum C_i)^2]$$

$$i = 1, 2, \dots, n; \quad j = 1, 2, \dots, n$$

Подставляя в эти выражения численные значения из табл. 9.14, получаем

$$a = (22652 - 35.0 \cdot 640.69) / (9276 - 35.0 \cdot 245.0) =$$

$$= (22652 - 22424) / (9276 - 8575) = 228 / 701 = 0.326 \text{ мм/мкг}$$

$$h_0 = (91.527 \cdot 9276 - 35.0 \cdot 22652) / 701 = (849004 - 792820) / 701 = 80.15 \text{ мм.}$$

Таким образом, нами окончательно получено

$$h = 80.15 + 0.325 \cdot C^2 = 80.15(1 + 4.05 \cdot 10^{-3} \cdot C_0) \text{ мм.} \quad (9.31)$$

Для сравнения во втором, третьем и четвертом столбцах Продолжения табл. 9.14 приведены вычисленные значения высот, а также разности ($h_i - h$) и квадраты этих разностей. На рис. 9.7 изображена зависимость (9.31) и экспериментальные точки. Те же значения a и h_0 получены по Прил. II.

IX.2.3. Нахождение параметров параболической зависимости вида $y(t) = a + b \cdot t + c \cdot t^2$

Для нахождения параметров представленной зависимости потребуем, чтобы сумма квадратов отклонений имела, как и в случае прямой линейной зависимости минимальное значение

$$\Delta S_n^2 = \sum (y_i - a - b \cdot t_i - c \cdot t_i^2)^2 = \min,$$

и дифференцируя это соотношение по a , b и c , получим соответственно следующие уравнения:

$$\begin{aligned}\sum(y_i - a - b t_i - c t_i^2) &= 0, \\ \sum(y_i - a - b t_i - c t_i^2)t_i &= 0, \\ \sum(y_i - a - b t_i - c t_i^2)t_i^2 &= 0, \\ i &= 1, 2, \dots, n\end{aligned}$$

т.е.

$$\begin{aligned}na + b \sum t_i + c \sum t_i^2 &= \sum y_i, \\ a \sum t_i + b \sum t_i^2 + c \sum t_i^3 &= \sum t_i y_i, \\ a \sum t_i^2 + b \sum t_i^3 + c \sum t_i^4 &= \sum t_i^2 y_i.\end{aligned}$$

Из этой системы можно определить значения параметров a , b и c .

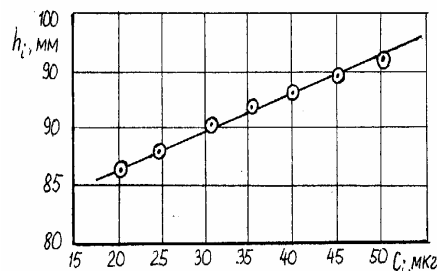


Рис.9.7. Эмпирическая зависимость высоты хроматографического пика от концентрации никеля. Точки соответствуют результатам измерений (2-й и 3-й столбцы табл.9.14).

Если один из параметров зависимости, например b , равен нулю, то система уравнений для этого случая может быть получена из первого и третьего уравнений, при полагая в них $b = 0$:

$$\begin{aligned}na + c \sum t_i^2 &= \sum y_i \\ a \sum t_i^2 + c \sum t_i^4 &= \sum t_i^2 y_i\end{aligned}$$

Отсюда можно получить значения c и a :

$$\begin{aligned}c &= [\sum t_i^2 y_i - (1/n) \sum y_i \cdot \sum t_i^2] / [\sum t_i^4 - (1/n) (\sum t_i^2)^2], \\ a &= (1/n) \sum y_i - (1/n) \sum t_i^2 \cdot [\sum t_i^2 y_i - (1/n) \sum y_i \cdot \sum t_i^2] / [\sum t_i^4 - (1/n) (\sum t_i^2)^2].\end{aligned}$$

Рассмотрим теперь применение полученных формул и уравнений на следующем примере.

Пример. При определении термодинамической константы диссоциации хлороводородной кислоты pK_{HCl} в среде ацетона предварительно определены величины концентрационных констант pK_m в зависимости от моляльности растворов кислоты m (моль/1000 г ацетона). Из пяти серий измерений были определены средние значения pK_m (y_i) для каждой концентрации m_i (x_i). Эти усредненные значения x_i и y_i приведе-

ны во втором и третьем столбцах табл.9.15. В нижней строке приведены суммы всех столбцов, соответственно. Определить величину термодинамической константы диссоциации HCl в среде ацетона из параболической функции

$$y = a_0 x^2 + a_1 x + a_2.$$

Решение. Для определения термодинамической константы диссоциации хлористоводородной кислоты в среде ацетона составляем систему из трех уравнений и решим ее относительно a_0 , a_1 и a_2 .

$$\sum x_i^4 a_0 + \sum x_i^3 a_1 + \sum x_i^2 a_2 = \sum x_i^2 y_i$$

$$\sum x_i^3 a_0 + \sum x_i^2 a_1 + \sum x_i a_2 = \sum x_i y_i$$

$$\sum x_i^2 a_0 + \sum x_i a_1 + n a_2 = \sum y_i$$

где значение a_2 - свободный член - точка пересечения параболы с осью ординат pK_m , соответствует pK_{HCl} ; n - число экстраполируемых точек (в нашем случае - число значений pK_m , т.е. $n = 7$; $\sum x_i^4$, $\sum x_i^3$, $\sum x_i^2$ и $\sum x_i$ - суммы соответствующих значений из табл. 7.15 (нижняя строка).

$$9103.6 \cdot 10^{-7} a_0 + 65.943 \cdot 10^{-4} a_1 + 0.050891 a_2 = 0.110402$$

$$65.943 \cdot 10^{-4} a_0 + 0.050891 a_1 + 0.465 a_2 = 1.104829 \quad (9.32)$$

$$0.050891 a_0 + 0.465 a_1 + 7 a_2 = 20.541$$

Решение этой системы относительно неизвестных a_0 , a_1 и a_2 по параболическому приближению функции (Прил. III), а также методом Гаусса (Прил. IV), приводит к окончательному уравнению:

$$Y_i = 115.96497 \cdot x^2 - 31.6146 \cdot x + 4.19146, \quad (9.33)$$

что равнозначно величинам: $a_0 = 115.96497$, $a_1 = -31.6146$ и $a_2 = 4.191$ с коэффициентом корреляции $K = 0.9944$.

Таким образом, величина показателя термодинамической константы диссоциации HCl в среде ацетона составляет $pK_{HCl} = 4.19$.

Таблица 9.15

y_i	x_i	x_i^2	x_i^3
2.048	0.156	0.024336	$37.964 \cdot 10^{-4}$
2.075	0.126	0.015876	$20.004 \cdot 10^{-4}$
2.371	0.089	0.007921	$7.050 \cdot 10^{-4}$
3.054	0.040	0.001600	$0.640 \cdot 10^{-4}$
3.251	0.029	0.000841	$0.2439 \cdot 10^{-4}$
3.757	0.014	0.000196	$0.0274 \cdot 10^{-4}$
3.985	0.011	0.000121	$0.0133 \cdot 10^{-4}$
$\Sigma = 20.541$	$\Sigma = 0.465$	$\Sigma = 0.050891$	$\Sigma = 65.943 \cdot 10^{-4}$

Продолжение таблицы 9.15

x_i^4	$x_i y_i$	$x_i^2 y_i$
$5922 \cdot 10^{-7}$	0.319488	0.049840
$2521 \cdot 10^{-7}$	0.26145	0.032943
$627.4 \cdot 10^{-7}$	0.211019	0.018781
$25.60 \cdot 10^{-7}$	0.12216	0.004886
$7.073 \cdot 10^{-7}$	0.094279	0.002734
$0.384 \cdot 10^{-7}$	0.052598	0.000736
$0.146 \cdot 10^{-7}$	0.043835	0.000482
$\Sigma = 9103.6 \cdot 10^{-7}$	$\Sigma = 1.104829$	$\Sigma = 0.110402$

Для оценки коэффициента корреляции K , характеризующего тесноту связи между рассчитанными и экспериментальными значениями функций Y_i и y_i , в данном примере между Y_i по уравнению (9.33) и y_i - концентрационными константами диссоциации HCl, приведенными в первом столбце табл. 9.15, пользуются данными таблицы, представленной несколько ниже.

Величина коэффициента корреляции получается из соотношения

$$K = [\Sigma(Y_i - Y_{cp})^2 / \Sigma(y_i - y_{cp})^2]$$

Тогда в рассматриваемом случае $K = 0.9944$.

Покажем еще один способ определения pK_{HCl} .

Для этого решим систему из трех уравнений (9.32) с помощью определителей. Основной определитель:

$$D = \begin{vmatrix} 9103.6 \cdot 10^{-7} & 65.943 \cdot 10^{-4} & 0.050891 \\ 65.943 \cdot 10^{-4} & 0.050891 & 0.465 \\ 0.050891 & 0.465 & 7 \end{vmatrix}$$

$$D = 3.3665 \cdot 10^{-6}$$

y_i	Y_i (8.33)	$(y_i - y_{cp})^2$	$(Y_i - Y_{cp})^2$
2.048	2.0817	0.7857564	0.7271297
2.075	2.0491	0.7386182	0.7838429
2.371	2.2963	0.3174522	0.4071831
3.054	3.1124	0.0142972	0.0316808
3.251	3.3721	0.1002172	0.1916084
3.757	3.7716	0.6766231	0.7008218
3.985	3.8577	1.103699	0.8524847
$y_{cp} =$ =2.934429	$Y_{cp} =$ =2.934429	$\Sigma(y_i - y_{cp})^2 =$ = 3.73666	$\Sigma(Y_i - Y_{cp})^2 =$ = 3.69475

Дополнительные определители:

$$D_1 = \begin{vmatrix} 9103.6 \cdot 10^{-7} & 65.943 \cdot 10^{-4} \\ 65.943 \cdot 10^{-4} & 0.050891 \end{vmatrix} = 0.110402$$

$$D_1 = 1.4107 \cdot 10^{-5}$$

$$D_2 = \begin{vmatrix} 9103.6 \cdot 10^{-7} & 0.110402 \\ 65.943 \cdot 10^{-4} & 1.104829 \end{vmatrix} = 0.050891$$

$$D_2 = -1.0628 \cdot 10^{-4}$$

$$D_3 = \begin{vmatrix} 0.110402 & 65.943 \cdot 10^{-4} \\ 1.104829 & 0.050891 \end{vmatrix} = 0.050891$$

$$D_3 = 3.9041 \cdot 10^{-4}$$

Таблица 9.16

i	pK_m	PK (7.33)	ΔpK	$(\Delta pK)^2 = S^2$
1.	2.048	2.08171	0.03371	0.0011364
2.	2.075	2.04908	-0.02592	0.0006718
3.	2.371	2.29632	-0.07468	0.0055771
4.	3.054	3.11242	0.05842	0.0034129
5.	3.251	3.37216	0.12116	0.0146797
6.	3.757	3.77158	0.01458	0.0002126
7.	3.985	3.85773	-0.12727	0.0161977
				$\Sigma = 0.0418882$

Так как основной определитель $D \neq 0$, то можно воспользоваться формулами Крамера и получить искомые корни системы трех уравнений (9.32):

$a_0 = D_3/D = 115.965$; $a_1 = D_2/D = -31.615$; $a_2 = D_1/D = 4.1905$, что также приводит к величине $pK_{HCl} = 4.19$. Для расчета доверительной границы при определении термодинамической константы диссоциации HCl с надежностью $\alpha = 0.95$ заполним табл. 9.16.

При $i = 7$ из табл. 9.4 находим $t_\alpha = 2.447$. Тогда погрешность метода и доверительный интервал определяются следующим образом

$$pK_{HCl} = 4.19 \pm (0.04189)^{1/2} \cdot t_\alpha(i)^{1/2} = 4.19 \pm 0.19$$

IX.2.4. Метод множественной регрессии (ММР) при обработке результатов эксперимента и оценке отсутствующих (дефицитных) характеристик систем

При изучении множественной регрессии, позволяющей математически моделировать те или иные химические процессы, а также оценивать отсутствующие (дефицитные) характеристики физико-химических систем, ограничимся предположением, что эта регрессия линейная и определяется следующей зависимостью:

$$Y = a + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_nX_n \quad (9.34)$$

Если принять, что количество аргументов равно двум, то с геометрической точки зрения это уравнение определяет плоскость в пространстве переменных X_1, X_2 и Y .

Для определения входящих в уравнение (9.34) параметров a, b_1, \dots, b_n применим способ наименьших квадратов. Для этого потребуем, чтобы сумма квадратов отклонений фактических аппликат y_i от аппликат Y_i , вычисленных по уравнению регрессии, которую обозначим через f , было наименьшим:

$$f = \sum (y_i - Y_i)^2 = \min, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (9.35)$$

Подставим в уравнение (9.35) значение Y , полученное из (9.34), опустив для упрощения индекс i у переменных y, X .

Функция f будет иметь минимум, если a, b_1, b_2, \dots, b_n удовлетворяют системе уравнений:

$$\partial f / \partial a = 0, \partial f / \partial b_1 = 0, \partial f / \partial b_2 = 0, \dots \partial f / \partial b_n = 0$$

Дифференцируя функцию f по переменным a, b_1, b_2, \dots, b_n запишем эту систему в иначе:

$$\Sigma y = na + b_1 \Sigma X_1 + \dots + b_n \Sigma X_n \quad (9.36-a)$$

$$\Sigma y X_l = a \Sigma X_l + b_l \Sigma X_l^2 + \dots + b_n \Sigma X_l X_2 \dots X_n \quad (9.36-6)$$

$$\Sigma yX_n = a\Sigma X_n + b_1\Sigma X_1X_2 + \dots + b_n\Sigma X_n^2 \quad (9.36-B)$$

Для решения этой системы разделим уравнение (9.36-а) на n , тогда получим:

$$a = y_{cp} - b_1 X_{1(cp)} - b_2 X_{2(cp)} - \dots - b_n X_{n(cp)}$$

Подставив это значение для a в формулу (9.34) и в уравнения (9.36-б) и (9.36-в), найдем, что формула множественной регрессии с n переменными имеет вид:

$$Y - y_{cp} = b_1(X_1 - X_{1(cp)}) + b_2(X_2 - X_{2(cp)}) + \dots + b_n(X_n - X_{n(cp)}) \quad (9.37)$$

причем коэффициенты $b_1, b_2, ..., b_n$ множественной регрессии находятся из следующей системы линейных уравнений:

[illegible]

где приняты нижеследующие обозначения:

$$\Sigma x_1^2 = \Sigma (X_1 - X_{1(c)})^2; \quad \Sigma x_1 x_2 = \Sigma (X_1 - X_{1(c)})(X_2 - X_{2(c)});$$

$$\Sigma x_l x_n = \Sigma (X_l - X_{l(cp)})(X_n - X_{n(cp)});$$

$$\Sigma x_{ly_1} = \Sigma (X_I - X_{I(cp)})(Y_I - Y_{I(cp)}); \text{ и т.д.}$$

Отметим важный физический смысл коэффициентов множественной регрессии. Например, коэффициент b_1 в формуле (9.37) отвечает на вопрос, на сколько единиц в среднем изменяется Y_1 , если X_1 изменяется на одну единицу в предположении, что X_2 при этом сохраняет постоянное значение.

Таким образом, формулы множественной регрессии позволяют исключить влияние фактора X_2 , корреляционно связанного с фактором X_1 на Y в чистом виде.

В связи с интенсивным развитием теории и практики растворов электролитов, методов исследований, разработкой современных способов обработки результатов эксперимента большую актуальность приобретает проблема оптимизации различных характеристик всевозможных систем. Так, для метода сравнительных расчетов физико-химических свойств веществ парной корреляций (рассмотренной выше), необходимыми параметрами зачастую применяются те или иные свойства растворов или растворителей, которые в большинстве случаев плохо изучены и отличаются значительным разбросом, а то и вовсе отсутствуют, что затрудняет их выбор для различных оценочных операций.

До настоящего времени нет единой надежной обобщающей закономерности, связывающей изменения различных свойств сложных соединений в одном растворителе, не говоря об обобщенных количественных соотношениях между основными, базисными, физико-химическими свойствами и различными производными свойствами сложных соединений в разных по своей природе средах.

Вывод множественной взаимосвязи и взаимной обусловленности свойств и их изменений для растворителей, кроме воды, и растворов электролитов возможен при обоснованном выборе базисных параметров, однозначно и с высокой степенью достоверности определяющих величины основных физико-химических свойств изучаемых систем.

В зависимости от того, обменивается ли система (растворитель) со средой веществом и энергией, она считается *термодинамически изолированной, замкнутой или открытой* и соответственно характеризуется *микроканоническим, каноническим или макроканоническим*

распределениями Гиббса, описываемыми различными параметрами. При этом базис должен отличаться достаточной полнотой и содержать как минимум четыре параметра: термодинамический, электрический, кинетический и параметр структуры. Их целесообразность следует из соответствия молекул растворителя статистическим ансамблям Гиббса с определяющей ролью внутренних и внешних параметров:

$$\xi = \phi(a_1, a_2, \dots, T)$$

где ξ - внутренний параметр, a_1, a_2, \dots, T - внешний параметр.

1. Известно, что если система (здесь - растворитель) находится в равновесных условиях, без обмена с макроскопическим окружением или средой веществом и энергией, то она термодинамически изолирована. В этих условиях ее характеристики определяются параметрами внутренней структуры, т.е. длиной и константой связи, массами атомов, числом электронов и т.д.

2. Если система обменивается со средой только лишь энергией, она термодинамически замкнута. Тогда данный процесс может быть описан термодинамическими параметрами при постоянном числе частиц.

3. В случае обмена системы с макроскопическим окружением и энергией, и веществом, система термодинамически открыта, число частиц в системе переменное. В подобной ситуации изменение числа частиц возможно, в первом приближении, под действием сил электромагнитного происхождения, что определяет адекватный отклик со стороны электромагнитных же характеристик самой изучаемой системы.

4. Любое движение тел с определенной скоростью в конденсированной фазе порождает диссипативные процессы, преимущественно характеризующиеся кинетическими параметрами: вязкостью, диффузией, теплопроводностью или другими параметрами.

Теоретически модулируя процессы измерений, т.е. взаимодействия системы с прибором, нужно учитывать все ситуации, рассмотренные выше. Данная идея положена в основу оценки радиусов молекул растворителей R_s , констант диссоциации электролитов в изучаемых растворителях pK , энергий межмолекулярных взаимодействий в чистых растворителях ΔH и других физико-химических характеристик растворителей и неводных электролитных растворов.

В табл. 9.17 представлены полученные данные по радиусам молекул растворителей R_s , систематические значения которых отсутствуют, от таких базисных свойств растворителя, как температура кипения T , плотность ρ , вязкость η и дипольный момент молекулы растворителя p .

Реализация программы "ММР" (Прил. V) приводит к уравнению

$$R_s = 0.008617 \cdot T - 3.7219 \cdot \rho + 0.001198 \cdot \eta + 0.06734 \cdot p + 2.1684 \quad (9.38)$$

коэффициент множественной регрессии равен $K_{MP} = 0.9351$.

Как будет показано, все члены правой части уравнения имеют размерность см. Аналогично определяются размерности и в остальных случаях использования ММР (подобно выявлению размерности R_s).

Значения радиусов молекул растворителей разной природы, рассчитанные из предположения о плотной упаковке

$$R = M / (2.54 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \rho)^{1/3}, \quad (9.39)$$

а также ММР [уравнение (9.38)] и литературные данные сведены в эту же табл. 9.17 и используются при оценке транспортных свойств ионов в растворах, в частности, электропроводности растворов, а также при оценке других кинетических характеристик электролитных растворов (вязкости электролитных растворов, коэффициентов диффузии и диффузионных концентрационных потенциалов) как это было показано нами.

Кроме этого, они могут быть использованы как базовые параметры при математической обработке экспериментальных величин, полученных в количественном анализе, в виде парных зависимостей.

Размерные коэффициенты в уравнениях множественной регрессии, например, в том же уравнении (9.38), могут быть получены при решении системы нормальных уравнений

$$\begin{aligned} & a \sum (X_{i1} - X_{1(cp)})^2 + b \sum (X_{i1} - X_{1(cp)})(X_{i2} - X_{2(cp)}) + c \sum (X_{i1} - X_{1(cp)})(X_{i3} - X_{3(cp)}) + d \sum (X_{i1} - X_{1(cp)})(X_{i4} - X_{4(cp)}) = \sum (X_{i1} - X_{1(cp)})(y_i - y_{cp}) \\ & a \sum (X_{i2} - X_{2(cp)})(X_{i1} - X_{1(cp)}) + b \sum (X_{i2} - X_{2(cp)})^2 + c \sum (X_{i2} - X_{2(cp)})(X_{i3} - X_{3(cp)}) + d \sum (X_{i2} - X_{2(cp)})(X_{i4} - X_{4(cp)}) = \sum (X_{i2} - X_{2(cp)})(y_i - y_{cp}) \\ & a \sum (X_{i3} - X_{3(cp)})(X_{i1} - X_{1(cp)}) + b \sum (X_{i3} - X_{3(cp)})(X_{i2} - X_{2(cp)}) + c \sum (X_{i3} - X_{3(cp)})^2 + d \sum (X_{i3} - X_{3(cp)})(X_{i4} - X_{4(cp)}) = \sum (X_{i3} - X_{3(cp)})(y_i - y_{cp}) \\ & a \sum (X_{i4} - X_{4(cp)})(X_{i1} - X_{1(cp)}) + b \sum (X_{i4} - X_{4(cp)})(X_{i2} - X_{2(cp)}) + c \sum (X_{i4} - X_{4(cp)})(X_{i3} - X_{3(cp)}) + d \sum (X_{i4} - X_{4(cp)})^2 = \sum (X_{i4} - X_{4(cp)})(y_i - y_{cp}) \end{aligned}$$

относительно a, b, c, d , где i - число переменных (здесь число растворителей); $X_{i1} = T_{кип}$; X_{i2} - плотность растворителя; X_{i3} - вязкость растворителя η ; X_{i4} - дипольный момент молекулы растворителя p ; $y_{cp}, X_{1(cp)}, X_{2(cp)}, X_{3(cp)}$ и $X_{4(cp)}$ - средние арифметические функции (математические ожидания) соответствующих параметров при числе переменных i . Получены следующие коэффициенты и их размерности:

$$a = 0.008617 \text{ см/К}; b = -3.7219 \text{ см}^4/\text{г}; c = 0.001198 \text{ см/сП}; d = 0.06734 \text{ см/Д} \text{ и } 2.1684 \text{ см.}$$

Таким образом, при применении разнородных единиц исходных параметров $X_{i1}, X_{i2}, X_{i3}, X_{i4}$ и уравнений множественной регрессии

$$y_i = y_{cp} + a(X_{i1} - X_{1(cp)}) + b(X_{i2} - X_{2(cp)}) + c(X_{i3} - X_{3(cp)}) + d(X_{i4} - X_{4(cp)})$$

получены единицы измерения и размерные коэффициенты y_i в см для радиусов молекул растворителей R_s .

Для оценки тесноты связи между переменными в ММР вводится коэффициент множественной регрессии $K_{мр}$, определяемый по формуле:

$$K_{мр}^2 = \frac{\sum(Y_i - Y_{ср})^2}{\sum(y_i - y_{ср})^2}$$

где y_i - значения переменной Y , взятые из корреляционной таблицы 9.14 (опорные значения), а Y_i - значения переменной Y , вычисленные по уравнению множественной регрессии (9.38).

Преимущества ММР перед парной корреляцией очевидны при сравнении коэффициентов множественной регрессии $K_{мр}$ и парных корреляций $K_{пк}$. Так, коэффициент $K_{мр}$ от таких базисных параметров, как $T_{кип}$, ρ , η и p по уравнению (9.25) для воды, спиртов, кетонов и других растворителей равен 0.9351, в то время как коэффициенты парных корреляций $R_s - T_{кип}$, $R_s - \rho$, $R_s - \eta$, $R_s - p$, $T_{кип} - \rho$, $T_{кип} - \eta$, $T_{кип} - p$, $\rho - \eta$, $\rho - p$, $\eta - p$ соответственно равны: 0.6102; 0.0226; 0.5121; 0.2513; 0.7851; 0.7008; 0.6355; 0.4136; 0.7422; 0.0786, что заметно меньше 0.9351.

Таблица 9.17

Базисные параметры для оценки физико-химических свойств растворителей и результаты оценок производных характеристик ММР

№	M, г	T _{кип} , К	ρ, г/см ³	η, сП
01.	18.0	373.2	0.9971	0.894
02.	32.0	338.2	0.7914	0.547
03.	46.0	351.5	0.7895	1.080
04.	60.1	370.4	0.7995	2.256
05.	74.1	390.4	0.8058	2.950
06.	88.1	411.2	0.8098	3.820
07.	58.0	329.4	0.7920	0.316
08.	72.1	352.8	0.8054	0.428
09.	86.1	375.7	0.8089	0.500
10.	100.1	400.7	0.8304	0.542
11.	73.1	425.7	0.9445	0.796
12.	87.1	438.7	0.9366	0.919
13.	179.2	508.2	1.0253	3.340
14.	78.0	462.2	1.1014	1.960
15.	120.0	558.2	1.2618	10.130
16.	99.1	475.2	1.0327	1.830
17.	41.0	353.3	0.7856	0.345
18.	102.0	514.9	1.0257	2.510

Продолжение табл. 9.17

№	p, D	R _s по ур.(9.39)	R _s по ур.(9.38)	R _s (лит.)
01.	1.84	1.55	1.79	1.45
02.	1.70	2.03	2.25	1.89
03.	1.69	2.30	2.37	2.19
04.	1.68	2.50	2.50	
05.	1.66	2.67	2.65	
06.	1.65	2.83	2.81	
07.	2.88	2.48	2.25	2.30
08.	2.79	2.65	2.40	
09.	2.48	2.81	2.56	
10.	2.16	2.93	2.68	
11.	3.82	2.53	2.58	2.53
12.	3.79	2.68	2.72	
13.	5.37	3.31	3.10	
14.	4.30	2.45	2.34	2.37
15.	4.69	2.70	2.61	
16.	4.09	2.71	2.70	
17.	3.84	2.21	2.54	
18.	4.94	2.75	3.12	

Примечания: 1-вода, 2-метанол, 3-этанол, 4-пропанол, 5 - бутанол, 6-пентанол, 7-ацетон, 8-метилэтилкетон, 9-метилпропилкетон, 10-метилбутилкетон, 11-метилформамид, 12-диметилацетамид, 13-гексаметилфосфортриамид, 14-диметилсульфоксид, 15-тетраметилсульфон, 16-метилпирролидон, 17-ацетонитрил, 18-пропиленкарбонат.

Таким образом, использование в качестве базисных параметров термохимических (температура кипения, молярная теплота парообразования и др.), кинетических (вязкость и др.), электрических (дипольный момент и др.) свойств и молекулярных характеристик (сумма длин химических связей в молекуле растворителя др.), по существу легко определяемых справочных величин, дает удовлетворительное соответствие оцененных ММР величин с реальными экспериментальными значениями, независимо от природы и класса веществ. **Метод множественной регрессии (этот метод иначе можно назвать многофакторным методом оценки параметров) позволяет решать многочисленные задачи при отсутствии важных характеристик не только в аналитической химии, но и в разных отраслях химической науки и технологии.**

Список использованной литературы

1. **Крешков А.П.** Основы аналитической химии. Т.2.–М.: Химия, 1976.–456 с.
2. **Анорганикум.** Т.2. Ред. Кольдиц Л./Пер. с нем. под ред. проф. Петрухина О.М.–М.: Мир, 1984.–632с.
3. **Уильямс У.Дж.** Определение анионов /Пер.с англ.–М.: Химия, 1982.–622с.
4. **Гуляницкий А.** Реакции кислот и оснований в аналитической химии /Пер.с польского.–М.: Мир, 1975.–240с.
5. **Скуг Д., Уэст Д.** Основы аналитической химии. Т.1. /Пер.с англ. Под ред. чл.-корр. АН СССР Ю.А. Золотова.– М.: Мир, 1979.– 480 с.
6. **Скуг Д., Уэст Д.** Основы аналитической химии. Т.2. /Пер.с англ. под ред. Чл.-корр. АН СССР Золотова Ю.А.–М.: Мир, 1979.–438с.
7. **Латимер В.М.** Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах.– М.: Издательство, 1954.
8. **Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Дж.** Объемный анализ. Т.3.– М.: ГХИ, 1961.
9. **Эшворт Т.** Титриметрические методы анализа органических соединений /Пер. с англ.– М.: Химия, 1972.
10. **Климова В.А.** Основные микрометоды анализа органических соединений.– М.: Химия, 1975.
11. **Шварценбах Г., Флашка Г.** Комплексонометрическое титрование.–М.: Химия, 1970.
12. **Анорганикум.** Химический анализ /Пер. с нем. Под ред. проф. О.М.Петрухина.– М.: Мир, 1984.– Т.2.
13. **Кендлин Дж., Тейлор К., Томпсон Д.** Реакции координационных соединений переходных металлов./Пер. с англ. – М.: Мир, 1970.
14. **Лайтинен Г.А.** Химический анализ./Пер.с англ.–М.: Химия, 1966.
15. **Руководство по аналитической химии.**/Пер. с нем.–М.: Мир, 1975.
16. **Шарло Г.** Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений /Пер.с франц. – М.: Химия, 1969. –Ч.1,2.
17. **Золотов Ю.А.** Очерки аналитической химии.– М.: Химия, 1977.
18. **Кукушкин Ю.Н.** Химия координационных соединений. –М.: Высшая школа, 1985.
19. **Мазор Л.** Методы органического анализа./Пер. с англ. –М.: Мир, 1986.
20. **Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В.** Аналитическая химия.– М.: Химия, 1990.– Т.1,2.
21. **Основы аналитической химии.** Книга 1,2,3 (Практическое руководство). /Под ред. акад. **Ю.А. Золотова.**–М.: Высшая школа, 1999, 2001, 2002.
22. **Васильев В.П.** Аналитическая химия. Гравиметрический и титриметрический методы анализа.–М.: Высшая школа, 1989.– 320 с.
23. **Харитонов Ю.Я.** Аналитическая химия (Аналитика). Книга 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ.–М.: Высшая школа, 2001.–615 с. Книга 2. Количественный анализ, физико–химические методы анализа.–М.: Высшая школа, 2001.–559 с.
24. **Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. 5-е изд., перераб. и доп.–М.: Химия, 1979. – 480 с.
25. **Янсон Э.Ю.** Теоретические основы аналитической химии. –М.: Высшая школа, 1987.
26. **Крешков А.П.** Аналитическая химия неводных растворов. –М.: Химия, 1982. – 256 с.
27. **Менделеев Д.И.** Растворы. – Л.: Изд. АН СССР, 1959.–1164 с.
28. **Шахпаронов М.И.** Введение в современную теорию растворов. – М.: Высшая школа, 1976. – 296 с.
29. **Палит Ш.Р., Дас М.Н., Сомаяджулу Р.Р.** Неводное титрование. Пер. с англ./Под ред. А.П.Крешкова. – М.: Госхимиздат, 1958. – 192 с.
30. **Денеи И.** Титрование в неводных растворах. Пер. с англ./ Под ред. И.П.Белецкой. – М.: Мир, 1971. – 415 с.
31. **Измайлов Н.А.** Электрохимия растворов. – М.: Химия. 1976. – 488 с.
32. **Робинсон Р., Стокс Р.** Растворы электролитов. Пер. с англ./ Под ред. А.Н.Фрумкина. - М.: Издательство, 1963. – 646 с.
33. **Неводные растворители.**/Ред. Т.Ваддингтон. Пер. с англ. – М.: Химия. 1971.– 372 с.
34. **Вайсбергер А. и др.** Органические растворители. Пер. с англ./ Под ред. Я.М.Варшавского. – М.: Издательство, 1968. – 519 с.
35. **Kolthoff I.** Acid-Base Reactions in Non-Aqueous Solvents. Anal. Chem., Essays in Memory of Anders Ringbom, edited by E.Wanninen. – N.-Y., 1977. – p.1-21.
36. **Гутманн В.** Химия координационных соединений в неводных растворах. Пер. с англ./Под ред. К.Б. Яцимирского.– М.:Мир, 1971.– 220 с.
37. **Parker A.J.** – Chem. Rev., 1969, v.69, № 1, p. 1-82.
38. **Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.** Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. – Л.: Химия, 1976. – 320 с.
39. **Крестов Г.А.** Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.
40. **Самойлов О.Я.** Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд. АН СССР, 1957. – 182 с.

41. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов. Пер. с англ./ Под ред. И.П.Белецкой. – М.: Мир, 1979. – 712 с.
42. *Усанович М.И.* Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. – Алма-Ата: Наука, Каз. ССР, 1970. – 363 с.
43. *Шатеништейн А.И.* Теория кислот и оснований. М.: Госхимиздат, 1949. – 315 с.
44. *Мускиджян С.П., Гарновский А.Д.* Введение в современную теорию кислот и оснований. – Киев: Вища школа, 1979. – 152 с.
45. *Крешков А.П.* Журнал физической химии, 1976, т.50, №7, с.1735-1739.
46. *Крешков А.П.* Изв. высш. учебн. завед. Химия и химич. Технология, 1976, т.19, № 5, с. 787-789.
47. *Kreshkov A.P.* Rev. Roum. Chim., 1977, v.22, № 9-10, p. 1289-1295.
48. *Коренман И.М.* Экстракция в анализе органических веществ.-М.: Химия, 1977.-200 с.
49. *Танганов Б.Б.* Теория и практика кислотно-основных взаимодействий / Учебное пособие. Улан-Удэ, 1997.-75 с.
50. *Танганов Б.Б.* Основы химических методов анализа. Ч.II. /Учебное пособие. Улан-Удэ, 1998. – 188с.
51. *Танганов Б.Б.* Количественный анализ. Объемные и гравиметрические методы /Учебное пособие. Улан-Удэ, 2000. –234 с.
52. *Танганов Б.Б.* Исследование кислотно-основных свойств двухкислотных азотистых оснований в ДМФ // Ж.общей химии, 1980, т.50, с.1632-1635.
53. *Танганов Б.Б.* Определение термодинамических констант диссоциации трехосновных кислот в неводных растворителях при совместной нейтрализации СООН- групп // Ж.физ. химии, 1982, т.56,с.708-709.
54. *Танганов Б.Б.* Определение термодинамических констант диссоциации лимонной кислоты в среде ДМФ // Ж.общей химии, 1981, т.51, с.2557-2560.
55. *Танганов Б.Б.* Определение термодинамических констант диссоциации четырехосновных кислот в неводных средах // Ж.физ.химии, 1984, т.58, с.2849-2851.
56. *Танганов Б.Б.* Потенциометрическое определение термодинамических констант диссоциации трехкислотных оснований в неводных растворителях // Ж.физ.химии, 1985, т.59, с.1907-1911.
57. *Танганов Б.Б.* Определение термодинамических констант диссоциации серосодержащих дикарбоновых кислот в этаноле // Ж.общей химии, 1979, т.49, с.1347-1351
58. *Танганов Б.Б.* Биамперометрическое определение содержания воды в неводных растворителях - модифицированный метод К.Фишера // Сб. "Химия и хим. технология", с.46-50 (Рукоп. депонир. в ОНИИТЭ-ХИМ, Черкассы, 1984, №976хп-Д84).
59. *Балданов М.М., Мохосоев М.В., Танганов Б.Б.* Неэмпирический расчет сольватных чисел ионов в растворах // ДАН СССР, 1989, т.308, №1, с.106-110.
60. *Балданов М.М., Танганов Б.Б., Мохосоев М.В.* Плазмоподобное состояние растворов электролитов и диссипативные процессы // ДАН СССР, 1989, т.308, №2, с.397-401.
61. *Балданов М.М., Танганов Б.Б., Иванов С.В.* Дисперсионное уравнение Власова и радиусы сольватированных ионов в метаноле // Ж. общей химии, 1994, т.64, №1, с.32-34.
62. *Танганов Б.Б.* Лабораторный практикум по химическим и физико-химическим методам анализа компонентов природных и сточных вод и статистическая обработка результатов количественных определений. Ч. I. /Учебное пособие. Улан-Удэ, 1992.-66 с.
63. *Танганов Б.Б., Славгородская М.В.* Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа пищевых продуктов и компонентов сточных вод пищевых производств. Ч.II. / Учебное пособие . Улан-Удэ, 1996.-141с.
64. *Налимов В.В.* Применение математической статистики при анализе вещества. –М.: Физматгиз, 1960.
65. *Зайдель А.Н.* Элементарные оценки ошибок измерений. –М.: Наука, 1967.
66. *Спиридонов В.П., Лопаткин А.А.* Математическая обработка физико-химических данных.– М.: Издательство МГУ, 1970.
67. *Кассандрова О.Н., Лебедев В.В.* Обработка результатов наблюдений.– М.: Наука, 1970.
68. *Батунер Л.М., Позин М.Е.* Математические методы в химической технике.– Л.: Химия, 1971.–824 с.
69. *Румицкий Л.З.* Математическая обработка результатов эксперимента.– М.: Наука, 1971.–192 с.
70. *Ламперти Дж.* Вероятность.– М.: Наука, 1973.–184 с.
71. Математическая статистика/ Под ред. проф. А.М.Длина. –М.: Высшая школа, 1975.
72. *Гнеденко Б.В., Хинчин А.Я.* Элементарное введение в теорию вероятностей.– М.: Наука, 1976.
73. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии.– М.: Высшая школа, 1978. -319 с.
74. *Багаева С.Д., Миронова Э.С.* Теория вероятностей и математическая статистика. Ч.II.– Улан-Удэ: ВСТИ, 1987.

75. **Вентцель Е.С.** Теория вероятностей (5-е издание).– М.: Высшая школа, 1998.–576 с.

76. **Танганов Б.Б.** Математические методы в курсе аналитической химии /Учебное пособие. –Улан-Удэ, 1999. – 104 с.

Приложение I

Программа статистической обработки результатов количественных определений

```
10 defdbl d, e, s, t, x, y: defint c, i, k, n: defstr a
11 screen 0: width 80: color 14,0
20 rem Ввод данных
30 print: print: input " Введите количество точек "; n
40 if n<3 then goto 1000
50 for i=1 to n step 1
60 print: print "точка N"; i
70 input "Значение ="; x(i)
80 next i
90 rem Проверка введенных значений
100 cls: print
110 for i=1 to n step 1
120 color 2: print "Точка N";: color 4: print i;:
130 color 2: print "значение =";: color 14: print x(i)
140 next i
150 color 23: print: print " Все верно ? (Y/N) ": a=input$(1)
160 if a="N" or a="n" then goto 1100
170 rem Расчет среднего значения
180 summa=0
190 for i=1 to n step 1
200 summa=summa+x(i)
210 next i
220 sredne=summa/n
230 rem Подбор коэффициента Стьюдента
240 if n=3 then t=4.303
250 if n=4 then t=3.182
260 if n=5 then t=2.776
270 if n=6 then t=2.571
280 if n=7 then t=2.447
290 if n=8 then t=2.365
300 if n=9 then t=2.306
310 if n=10 then t=2.262
320 if n=11 then t=2.228
330 if n=12 then t=2.201
340 if n=13 then t=2.179
350 if n=14 then t=2.160
360 if n=15 then t=2.145
370 if n=16 then t=2.131
```

```

380 if n=17 then t=2.120
390 if n=18 then t=2.110
400 if n=19 then t=2.103
410 rem Расчет выборочной дисперсии и среднеквадратичной ошибки
420 sdisp=0
430 for i=1 to n step 1
435 sdisp=sdisp+(x(i)-sredne)^2
440 next i
450 disp=sdisp/(n-1)
460 soqv=sqr(disp)
470 rem Расчет точности прямого измерения
480 e1=t*soqv/sqr(n) : e2=e1/sredne*100
490 rem Расчет плотности функции распределения
500 ymax=1/soqv/sqr(2*3.14159)
510 for i=1 to n step 1
520 y(i)=1/soqv/sqr(2*3.14159)*exp(-1*(x(i)-sredne)^2/2/disp)
530 next i
535 if e2>30 then goto 1300
539 goto 1400
540 screen 2: line (20,180)-(620,180)
550 summa=160-cint(160*ymax/(ymax+1))
560 line (320,180)-(320,cymax)
570 rem circle (320,cymax),4: paint (320,cymax)
580 for i=1 to n step 1
590 cy(i)=160-cint(160/(ymax+1)*y(i))
600 e(i)=(x(i)-sredne)/sredne*100
610 cx(i)=cint(320+10*e(i))
620 circle (cx(i),cy(i)),1: paint (cx(i),cy(i))
630 next i : 640 goto 1030
1000 rem Малое количество данных
1010 print: print: color 3: print "Количество точек не должно быть меньше трех"
1020 a=input$(1)
1030 end
1100 rem Исправление неверно введенных данных
1120 cls: print: print: color 14: input "Введите номер исправляемой точки";
1130 if k>n then goto 1180
1140 color 2: print "Точка N";: color 4: print k
1150 color 2: print "старое значение = ";: color 14: print x(k)
1160 color 2: print "новое значение=";: color 14: input x(k)

```

```

1170 goto 90
1180 cls: color 20: x1=timer
1190 print: print: print "Нет точки с таким номером !"
1200 x2=timer: x3=x2-x1
1210 if x3<2 then goto 1200
1220 a=inkey$: goto 90
1300 rem Слишком большой разброс
1310 cls: print: print: color 30: print "Очень большой разброс данных"
1320 print: print "построение графика невозможно"
1330 goto 1030
1400 a1="+-": rem Вывод на экран данных
1410 cls:print:print:color 14:print "Среднее значение =";: print using "####.####"
1420 print: print "Доверительный интервал =";:
1430 print using "#####.#####"; sredne ;: print "-+";: rem Hihi
1431 print using "#####.#####"; e1
1440 print: print "Относительная ошибка =";: print using "##.####"; e2
1450 locate 21: color 22: print "Нажмите любую клавишу": a = input$(1)
1460 cls: color 14: a2=" "
1470 print " X(i) ";: print " Y(i) ";: print " X(i)-Xcp"
1480 for i=1 to n step 1
1490 print using "##.####"; x(i);: print a2;
1500 print using "##.####"; y(i);: print a2;
1510 print using "##.####"; x(i)-sredne; 1520 next i
1530 print color 6: print "Хотите получить распечатку ? (Y/N) ": a = input$(1)
1540 if a="Y" or a="y" then goto 1700
1550 print: color 6: print "Хотите посмотреть на график ? (Y/N) ": a = input$(1)
1560 if a="Y" or a="y" then goto 540 else goto 1030
1700 rem Распечатка
1705 cls: print "Подготовьте принтер к печати"
1706 print "и нажмите любую клавишу": a=input$(1)
1710 lprint "Среднее значение =";: lprint using "#####.#####"; sredne
1720 lprint "Доверительный интервал =";:
1730 lprint using "#####.#####"; sredne;: lprint "-+";
1731 lprint using "#####.#####"; e1
1740 lprint "Относительная ошибка =";: lprint using "##.####"; e2
1750 lprint " X(i) ";: lprint " Y(i) ";: lprint " X(i) - Xcp "
1760 for i=1 to n step 1
1770 lprint using "##.####"; x(i);: lprint a2;

```

```

1780 lprint using "##.####"; y(i); lprint a2;
1790 lprint using "##.####"; x(i)-sredne
1795 next i
1900 goto 1550

```

Приложение II

Программа для выполнения расчетов методом наименьших квадратов

```

10 rem "Линейная регрессия"
100 cls
1000 dim x(100), y(100)
1100 input "Число пар значений ";N
1101 if N<2 goto 7040
1200 for i=1 to N
1300 print "x(“;i;”),y(“;i;”) “;
1400 input x(i),y(i)
1700 next i
2000 s1=N
2100 s2=0;s3=0;s4=0;s5=0
2200 for i=1 to N
2300 s2=s2+x(i)
2400 s3=s3+y(i)
2500 s4=s4+x(i)·x(i)
2600 s5=s5+y(i)·x(i)
2610 s6=s6+y(i)·x(i)
2620 s7=s2/N
2630 s8=s3/N
2700 next i
3000 d1=s1·s4-s2·s2
3100 d2=s3·s4-s5·s2
3200 d3=s1·s5-s2·s3
4000 a=d2/d1
4100 b=d3/d1
5000 print "Уравнение регрессии"
5100 print " y = “;: print using "####.####";a,: print"+ “;: print using
"####.####"; b,:print " x ”
6000 s=0
6100 for i=1 to N
6200 s=s+(y(i)-(a·b·x(i)))^2
6300 next i

```

```

6500 print "Сумма квадратов отклонений =“;: print using "####.####";s
6550 z1=s5/s1-s7·s8
6560 z2=sqr(s4/s1-s7·s7)
6570 z3=sqr(s6/s1-s8^2)
6580 r=z1/(z2·z3)
6581 if r>1 then r=2-r
6600 print "Коэффициент корреляции =“;: print using "###.###";r
6650 print "Хотите сравнить исходные значения y с рассчитанными
значениями ? (Y/N)"
6660 a$=input$(1)
6670 if a$="Y" or a$="y" goto 6700
6680 if a$="n" or a$="N" then 9999 else 6650
6700 print
6750 print " x y(измер) Y(теор) “
6800 for i=1 to N
6850 print using "####.####"; x(i),y(i),a+b·x(i)
6900 next i
7040 goto 9999
9999 end

```

Приложение III

Программа расчета параболы функции

$$y = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_n$$

```

1 rem Расчет параболы
100 cls
1100 input "Число пар значений "; N
1110 if N<4 goto 7500
1120 dim x(N)
1130 dim y(N)
1200 for i=1 to N
1300 print "x(“;i;”),y(“;i;”) “;
1400 input x(i), y(i)
1700 next i
2000 s1=N
2100 s2=0;s3=0;s4=0;s5=0;s6=0;s7=0;s8=0;s9=0
2200 for i=1 to N
2250 s2=s2+y(i)
2300 s3=s3+x(i)
2400 s4=s4+x(i)·x(i)
2500 s5=s5+(x(i)·x(i)·x(i))

```

```

2600 s6=s6+(x(i)·x(i)·x(i)·x(i))
2700 s7=s7+x(i)·y(i)
2800 s8=s8+(x(i)·x(i))·y(i)
2820 o(i)=(y(i)-s2/s1)^2
2830 s9=s9+o(i)
2900 next i
3100 L1=(s4·s4-s3·s5)
3200 L2=(s3·s4-s1·s5)
3300 L3=(s4·s7-s2·s5)
3500 L4=s4·s5-s3·s6
3600 L5=s4^2-s1·s6
3700 L6=s4·s8-s2·s6
3800 c=(L3·L4-L1·L6)/(L2·L4-L1·L5)
3810 b=L3/L1-(L2/L1)·c
3811 a=s2/s4-(s3/s4)·b-(s1/s4)·c
3812 m1=o:m3=0
3820 for i=1 to N
3850 s10(i)=(a·x(i)^2+b·x(i)+c)
3860 m1=m1+s10(i)
3870 m2= m1/s1
3875 o1(i)=(s10(i)-m2)^2
3880 m3=m3+o1(i)
3881 next i
3890 R1=m3/s9
3891 R=sqr(R1)
3892 if R<1 goto 3900
3893 R=2-R
3900 cls:print "Уравнение параболы "
4000 print "Y=" using "#####";a;:print"x^2+" using "#####";
b;:print"x+" using "#####";c
4100 print "Коэффициент корреляции R =" using "#.#####";R
4150 print "Хотите сравнить исходные значения у с рассчитанными
значениями Y (Y/N)";
4200 a$=input$(1)
4250 if a$="N" goto 7500
4251 if a$="n" goto 7500
4253 if a$="Y" or a$="y" then 4400 else 4150
4400 print " x   y(измер)   Y(теор) "
4450 for i=1 to N
4500 print using "#####";x(i),y(i),(a·x(i)^2 + b·x(i)+c)

```

```

4550 next i
7500 end

```

Приложение IV Программа для решения системы из n уравнений

```

0 rem "Программа Гаусса-Жордана"
1rem *****
2rem ***Решение системы из n линейных уравнений***
3rem*** с n неизвестными методом Гаусса-Жордана***
4rem *****
40000 cls:screen 0
50000 dim a(20,18)
50100 input "Число неизвестных";N
50101 if N<2 goto 63999
50200 print "Ввод расширенной матрицы коэффициентов"
50300 for i=1 to N
50400 for j=1 to N
50500 print "a(“;i;”,“;j;”)= “;:input a(i,j)
50600 next j
50700 print "b(“;i;”)= “;:input a(i,N+1)
50800 next i: print
50900 for s=1 to N
51000 for t=s to N
51100 if a(t,s)><0 then 51300
51200 next t:print "Единственного решения нет": goto 63999
51300 gosub 53000
51400 c=1/a(s,s)
51500 gosub 54000
51600 for t=1 to N
51700 if t=s then 52000
51800 c=-a(t,s)
51900 gosub 55000
52000 next t
52100 next s
52200 gosub 56000:goto 63999
53000 rem Подпрограмма для обмена уравнений
53100 for j=1 to N+1
53200 b=a(s,j):a(s,j)=a(t,j):a(t,j)=b
53300 next j
53400 return

```

```

54000 rem Подпрограмма для деления строки на диагональный элемент
54100 for j=1 to N+1
54200 a(s,j)=c·a(s,j): next j
54400 return
55000rem*****
55002rem*Подпрограмма для вычитания умноженной **
55004rem* на с s-той строки из t-строки **
55005rem*****
55100 for j=1 to N+1
55200 a(t,j)=a(t,j)+c·a(s,j)
55300 next j
55400 return
56000 rem Подпрограмма для вывода решения на экран
56100 for t=1 to N
56200 print "x(“;t;”)= “ using “#####.#####”; a(t,N+1)
56300 next t
56400 return
63999 end

```

Приложение V

Программа расчета функции по аргументам методом множественной регрессии

```

10 rem Множественная регрессия
15 cls: screen 0,0
20 M$= “! X1 X2 X3 X4 Y Y(расч) !”
30 input “Количество переменных: “;N
31 if N<3 goto 610
35 dim (N),X1(N),X2(N),X3(N),X4(N),O(N),O1(N),O2(N),O3(N), O4(N),
K(N),VO(N)
40 Z1=):Z2=):Z3=0:Z4=0:Z5=0
60 for i=1 to N
65 print: print “Значение номер “; i
70 input “Значение Y”; Y(i)
85 Z5=Z5+Y(i)
90 input “Значение X1”; X1(i)
105 Z1=Z1+X1(i)
110 input “Значение X2”;X2(i)
125 Z2=Z2+X2(i)
130 input “Значение X3”;X3(i)

```

```

145 Z3=Z3+X3(i)
150 input “Значение X4”;X4(i)
165 Z4=Z4+X4(i)
166 next i
167 print “Все верно (Y/N) ?”: ASD$=input$(1)
168 if ASD$=“Y” or ASD$=“y” goto 170
169 if ASD$=“N” or ASD$=“n” then gosub 1000 else goto 167
170 S1=Z1/N: S2=Z2/N: S3=Z3/N: S4=Z4/N
180 S=Z5/N
210 for j=1 to N
220 O(j)=Y(j)-S
225 O1(j)=X1(j)-S1
230 O2(j)=X2(j)-S2
235 O3(j)=X3(j)-S3
240 O4(j)=X4(j)-S4
250 H1=H1+o1(j)^2
255 H2=H2+O1(j)·O2(j)
260 H3=H3+O1(j)·O3(j)
265 H4=H4+O1(j)·O4(j)
270 W1=W1+O1(j)·O(j)
275 W=W+O(j)^2
280 H5=H5+O2(j)^2
285 H6=H6+O2(j)·O3(j)
290 H7=H7+O2(j)·O4(j)
295 W2=W2+O2(j)·O(j)
300 H8=H8+O3(j)^2
305 H9=H9+O3(j)·O4(j)
310 W3=W3+O3(j)·O(j)
315 H=H+O4(j)^2
320 W4=W4+O4(j)·O(j)
325 next
330 L1=W4·H1-H4·W1
335 L2=H1·H-H4^2
340 L3=H7·H1-H2·H4
345 L4=W2·H1-H2·W1
350 L5=H2·H3-H1·H6
355 L6=H9·H1-H3·H4
360 L7=W3·H1-W1·H3
370 L9=H8·H1-H3^2
375 L=H1·H5-H2^2

```

```

380 M1=L9-L-L5^2
390 M2=L6-L+L5-L3
395 M3=L7-L+L4-L5
400 M4=L1-L-L3-L4
405 M5=L2-L-L3^2
407 if S4=0 then 415 else D=(M4-M1-M2-M3)/(M5-M1-M2^2)
410 goto 420
415 D=0
420 G1=M3-M2-D
421 G=G1/M1
425 B=(L4+L5-G-L3-D)/L
430 A=(W1-H2-B-H3-G-H4-D)/H1
440 for i=1 to N
450 K(i)=S+A-O1(i)+B-O2(i)+G-O3(i)+D-O4(i)
460 V=V+K(i)
470 next
480 Vs=V/N
490 for j=1 to N
500 VO(j)=K(j)-VS
510 R2=R2+VO(j)^2
520 next
529 cls
530 R1=R2/W
540 R=sqr(R1)
545 K1=S-A-S1-B-S2-G-S3-D-S4
581 print: print
582 F$=string$(70,"-"): print F$
583 print M$
584 F$=string$(70,"-"): print F$
585 for i=1 to N
586 print using "#####.###"; X1(i),X2(i),X3(i),X4(i),Y(i),K(i)
587 next
588 print F$
589 print: print
590 print "Y=" using "#####.#####";A;:print "X1+(using "#####.#####";
B;:print")-X2+(using "#####.#####";G; :print")-X3+(using "#####.#####";
D;: print")-X4+(using "#####.#####"; K1;:print")
600 print "R= " using "#.#####";R
610 end
1000 rem *****

```

```

1050 rem*Подпрограмма обработки ошибок ввода***
rem* данных *****
1080 rem*****
1100 input "Какое значение не верно (введите его номер)";i
1200 Z5=Z5-Y(i)
1210 Z1=Z1-X1(i); Z2=Z2-X2(i); Z3=Z3-X3(i); Z4=Z4-X4(i)
1250 print "Значение номер ";i
1260 input "Значение Y"; Y(i)
1270 Z5=Z5+Y(i)
1280 input "Значение X1"; X1(i)
1290 Z1=Z1+X1(i)
1300 input "Значение X2"; X2(i)
1310 Z2=Z2+X2(i)
1320 input "Значение X3"; X3(i)
1330 Z3=Z3+X3(i)
1340 input "Значение X4"; X4(i)
1350 Z4=Z4+X4(i)
1360 print "Будут ли меняться другие значения?"
1370 XC$=input$(1)
1380 if XC$="Y" or XC$="y" goto 1100
1390 if XC$="N" or XC$="n" then return else goto 1360

```

Приложение VI
Расчетная и контролирующая программа
при выполнении лабораторных работ
по количественному анализу (на примере группы 290-2)

```

10 screen 0,0: defint q: defstr a,c,f: defdbl e,m,n,o,p,r,t,v
20 rem *****
30 rem * Группа 290-2 *
40 rem *****
50 a1=string$(70,"-"): a2="Данные необходимо вводить с точностью в 4
значущих цифры"
60 a9="Данные необходимо вводить с точностью до десяти тысячных
долей"
70 a10="масса пустого бюкса не может быть больше массы полного
бюкса"
80 a3="введены неправильные данные": a4="Неверно введены данные"
90 eper = 31.608: eshavel = 45: ebich = 49.03: escu = 63.55: eca = 80.5:
ephos1 = 98: ephos2 = 49

```

```

100 ebur = 190.7: eHCl = 36.5: esoda = 53: eNaOH = 40: esulph = 49:
edolom = 50: eoksa = 71.057
110 a5=" в практикуме применяются пипетки объемом 20 или 25 мл ":
a6="нажмите любую клавишу"
120 gosub 820 "выбор фамилии студента
130 cls: width 80: color 9: print: print " Темы работ.": print
140 print " 1) расчет титра и нормальности раствора тетрабората на-
трия"
150 print " 2) установка титра и нормальности соляной кислоты HCl"
160 print " 3) определение соды (карбоната натрия)": print "
4) установка титра и нормальности NaOH"
170 print " 5) определение серной кислоты": print "
    6) определение фосфорной кислоты"
180 print " 7) определение карбоната натрия и NaOH в их смеси"
190 print " 8) метод отдельных навесок - карбонат кальция": print "
9) метод отдельных навесок - карбонат натрия"
200 print " 10) расчет титра и нормальности оксалата аммония"
210 print " 11) установка титра и нормальности перманганата калия"
220 print " 12) определение щавелевой кислоты": print
    " 13) определение бихромата калия"
230 print " 14) иодометрическое определение меди":
    print " 15) комплексонометрия - определение кальция"

240 print " 16) весовой анализ - определение железа": print:
    input " Укажите номер темы "; qtema
250 if qtema=111 then goto 1310 'аварийный выход
260 if qtema<1 or qtema>16 then goto 1380 'неверный параметр
270 on qtema goto 3920, 4220, 4670, 5140, 5580, 6050, 6640,
    7240, 7910, 8580, 8870, 9310, 9790, 10320, 10600, 10880
280 cls: width 40: color 13: print: print family: print "будешь еще рас-
считывать ?": a13=input$(1)
290 if a13="y" then goto 130
300 if a13="n" then goto 120
310 if a13<>"q" then goto 280
320 cls: color 11: locate 8,8: print "Работа окончена": end
330 rem *****
340 rem * Ошибка в расчетах *
350 rem *****
360 width 40: sound 570,7: tt1=timer: color 30: locate 5,5: print
    " Внимание !"
370 locate 7,5: color 14: print " Ошибка в расчетах": locate

```

```

10,5: print "проверьте свои расчеты"
380 tt2=timer
390 if tt2-tt1<2.1 then goto 380
400 a36=inkey$: cls: locate 21,15: color 5: print a6: a8=input$(1): goto 120
410 rem *****
420 rem * Подпрограмма выполненной работы *
430 rem *****
440 width 40: color 11: locate 8,12: print "Данная работа": locate 10,12
450 print "уже выполнена": a16=input$(1): return 280
460 rem *****
470 rem * Подпрограмма ответа на отсутствие данных *
480 rem *****
490 cls: color 13: locate 7,8: print "У меня отсутствуют Ваши данные"
500 locate 10,10: print "позовите преподавателя":
    a17 = input$(1): return 120
510 rem *****
520 rem *Расчет оценок, кроме смеси и фосфорной кислоты
530 rem *****
540 if result>100 then goto 460 'отсутствие данных
550 otkl=abs(rock/result*100-100)
560 if otkl<=1 then goto 620 'оценка "отлично"
570 if otkl>5 then goto 640 'незачет
580 v=5-(otkl-1)*2.44/4
590 cls: locate 5,10: print "Работа зачтена"
600 locate 10,10: print "Ваша оценка = " using "#.##"; v: a18=input$(1)
610 return
620 cls: locate 5,10: print "Работа зачтена": locate 10,10: print
    "Ваша оценка = 5.00": v=5: a19=input$(1)
630 goto 610
640 cls: locate 8,9: print "Работа не зачтена": v=0: a20=input$(1): goto 610

650 rem *****
660 rem * Чужая контрольная по нейтрализации *
670 rem *****
680 cls: color 13: locate 9,6: print "Вам была дана другая работа"
690 locate 21,12: color 9: print a6: a31=input$(1): return 280
700 rem *****
710 rem * Расчет оценки для смеси и фосфорной кислоты *
720 rem *****
730 if result1>100 then goto 460 'отсутствие данных
740 if result2>100 then goto 460 'отсутствие данных

```



```

750 otkl1=abs(rock1/result1*100-100):
    otkl2=abs(rock2/result2*100-100): otkl=(otkl1+otkl2)/2
760 if otkl1>4 then goto 640          'незачет
770 if otkl2>8 then goto 640          'незачет
780 if otkl<=2 then goto 620          'оценка "отлично"
790 v=5-(otkl-2)*2.44/5
800 cls: locate 5,10: print "Работа зачтена"
810 locate 10,10: print "Ваша оценка = " using "#.##"; v:
    a32=input$(1): return
820 cls: width 80: color 2: rem *****
830 rem          * Список группы *
840 rem          *****
850 print: print "      Группа 290-2": color 8: print
860 print " 1) Азаргаева Виктория "
870 print " 2) Бубеева Наталья "
880 print " 3) Дунцаева Елена "
890 print " 4) Жалсанова Туяна "
900 print " 5) Иринчеев Алексей "
910 print " 6) Максарова Мэдэгма "
920 print " 7) Маслова Валентина "
930 print " 8) Павлова Елена "
940 print " 9) Русин Сергей "
950 print " 10) Сибиданова Галина "
960 print " 11) Сури́н Вадим "
970 print " 12) Сутаев Евгений "
980 print " 13) Ханхалаева Светлана "
990 print " 14) Хурбугулдаева Елена "
1050 color 2: print: input " Укажите Ваш порядковый номер
    "; qnumstud: print
1060 if qnumstud=111 then return 1310 'аварийный выход
1070 if qnumstud<1 or qnumstud>16 then goto 1280
1080 on qnumstud goto 1090, 1100, 1110, 1120, 1130, 1140,
    1150,1160, 1170, 1180, 1190, 1200, 1210, 1220
1090 family=" Азаргаева Виктория ": goto 1300
1100 family=" Бубеева Наталья ": goto 1300
1110 family=" Дунцаева Елена ": goto 1300
1120 family=" Жалсанова Туяна ": goto 1300
1130 family=" Иринчеев Алексей ": goto 1300
1140 family=" Максарова Мэдэгма ": goto 1300
1150 family=" Маслова Валентина ": goto 1300
1160 family=" Павлова Елена ": goto 1300

```

```

1170 family=" Русин Сергей ": goto 1300
1180 family=" Сибиданова Галина ": goto 1300
1190 family=" Сури́н Вадим ": goto 1300
1200 family=" Сутаев Евгений ": goto 1300
1210 family=" Ханхалаева Светлана ": goto 1300
1220 family=" Хурбугулдаева Елена ": goto 1300
1280 beep: print: print "Нет такого номера в нашем списке"
1290 color 4: print: print "      "; a6: a37=input$(1): goto 820
1300 return
1310 rem          *****
1320 rem          * Блок аварийный выход *
1330 rem          *****
1340 width 40: color 30: vit1=timer: locate 9,8: print "Аварийный выход"
1350 vit2=timer
1360 if vit2-vit1<3 then goto 1350
1370 a7=inkey$: goto 320
1380 rem          *****
1390 rem          * Неверно выбранная тема работы *
1400 rem          *****
1410 beep: width 40: color 4: locate 9,6: print "Неверно выбран номер те-
    мы"
1420 locate 21,15: color 5: print a6: a8=input$(1): sound 700,2: goto 130

1560 rem *****
1570 rem * Подпрограмма данных по карбонату натрия *
1580 rem *****
1590 on qnumstud goto 1600, 1610, 1620, 1630, 1640, 1650,
    1660, 1670, 1680, 1690, 1700, 1710, 1720, 1730
1600 result=0.3181: goto 1790 ' 1 Азаргаева
1610 result=0.4507: goto 1790 ' 2 Бубеева
1620 result=0.3711: goto 1790 ' 3 Дунцаева
1630 result=100000: goto 1790 ' 4 Жалсанова
1640 result=0.2916: goto 1790 ' 5 Иринчеев
1650 result=100000: goto 1790 ' 6 Максарова
1660 result=0.4242: goto 1790 ' 7 Маслова
1670 result=0.2651: goto 1790 ' 8 Павлова
1680 result=0.3710: goto 1790 '10 Русин
1690 result=0.3976: goto 1790 ' 9 Сибиданова
1700 result=100000: goto 1790 '11 Сури́н
1710 result=0.5037: goto 1790 '12 Сутаев
1720 result=0.3446: goto 1790 '13 Ханхалаева

```

```

1730 result=0.3976: goto 1790 '14 Хурбугулдаева
1790 return
1800 rem *****
1810 rem * Данные по титрованию серной кислоты *
1820 rem *****
1830 on qnumstud goto 1840, 1850, 1860, 1870, 1880, 1890,
    1900, 1910, 1920, 1930, 1940, 1950, 1960, 1970
1840 result=0.1940: goto 2030 '1 Азаргаева
1850 result=0.2749: goto 2030 '2 Бубеева
1860 result=0.2264: goto 2030 '3 Дунцаева
1870 result=100000: goto 2030 '4 Жалсанова
1880 result=0.1779: goto 2030 '5 Иринчеев
1890 result=100000: goto 2030 '6 Максарева
1900 result=0.2587: goto 2030 '7 Маслова
1910 result=0.1617: goto 2030 '8 Павлова
1920 result=100000: goto 2030 '9 Русин
1930 result=0.2425: goto 2030 '10 Сибидадова
1940 result=100000: goto 2030 '11 Сурин
1950 result=0.3072: goto 2030 '12 Сутаев
1960 result=0.2102: goto 2030 '13 Ханхалаева
1970 result=0.1617: goto 2030 '14 Хурбугулдаева
2030 return
2040 rem *****
2050 rem * Данные по фосфорной кислоте *
2060 rem *****
2070 on qnumstud goto 2080, 2090, 2100, 2110, 2120, 2130,
    2140, 2150, 2160, 2170, 2180, 2190, 2200, 2210
2075 rem Перед вводом данных необходимо стереть "go to
    650: rem"
2080 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2270 '
    1 Азаргаева
2090 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2270 '
    2 Бубеева
2100 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2270 '
    3 Дунцаева
2110 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2270 '
    4 Жалсанова
2120 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2270 '
    5 Иринчеев
2130 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2270 '
    6 Максарева

```

```

2140 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2270 '
    7 Маслова
2150 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2270 '
    8 Павлова
2160 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2270 '
    9 Русин
2170 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2270
    '10 Сибидадова
2180 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2270
    '11 Сурин
2190 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2270
    '12 Сутаев
2200 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2270
    '13 Ханхалаева
2210 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2270
    '14 Хурбугулдаева
2270 return
2280 rem *****
2290 rem *Данные по титрованию смеси соляной кислотой*
2300 rem *****
2310 on qnumstud goto 2320, 2330, 2340, 2350, 2360, 2370,
    2380, 2390, 2400, 2410, 2420, 2430, 2440, 2450
2315 rem Перед вводом данных необходимо стереть "goto 650: rem"
2320 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2510 '
    1 Азаргаева
2330 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2510 '
    2 Бубеева
2340 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2510 '
    3 Дунцаева
2350 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2510 '
    4 Жалсанова
2360 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2510 '
    5 Иринчеев
2370 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2510 '
    6 Максарева
2380 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2510
    '7 Маслова
2390 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2510
    '8 Павлова
2400 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2510
    '9 Русин

```

```

2410 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2510
      '10 Сибиданова
2420 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2510
      '11 Сурин
2430 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2510
      '12 Сутаев
2440 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2510
      '13 Ханхалаева
2450 goto 650: rem result1=10000 : result2=10000 : goto 2510
      '14 Хурбугулдаева
2510 return
2520 rem      *****
2530 rem      * Карбонат кальция - М.О.Н. *
2540 rem      *****
2550 if qnumstud=100 or qnumstud=200 then goto 2570
2560 if qnumstud=300 or qnumstud=400 then goto 2570 else goto 650
2570 if qnumstud=100 then result=10000
2580 if qnumstud=200 then result=10000
2590 if qnumstud=300 then result=10000
2600 if qnumstud=400 then result=10000
2610 return
2620 rem      *****
2630 rem      * Карбонат натрия - М.О.Н. *
2640 rem      *****
2650 if qnumstud=100 or qnumstud=200 then goto 2670
2660 if qnumstud=300 or qnumstud=400 then goto 2670 else goto 650
2670 if qnumstud=100 then result=10000
2680 if qnumstud=200 then result=10000
2690 if qnumstud=300 then result=10000
2700 if qnumstud=400 then result=10000
2710 return
2720 rem      *****
2730 rem      * Данные по щавелевой кислоте *
2740 rem      *****
2750 on qnumstud goto 2760, 2770, 2780, 2790, 2800, 2810,
      2820, 2830, 2840, 2850, 2860, 2870, 2880, 2890
2760 result=10000 : goto 2950 ' 1 Азаргаева
2770 result=10000 : goto 2950 ' 2 Бубеева
2780 result=10000 : goto 2950 ' 3 Дунцаева
2790 result=10000 : goto 2950 ' 4 Жалсанова
2800 result=10000 : goto 2950 ' 5 Иринчеев

```

```

2810 result=10000 : goto 2950 ' 6 Максарова
2820 result=10000 : goto 2950 ' 7 Маслова
2830 result=10000 : goto 2950 ' 8 Павлова
2840 result=10000 : goto 2950 ' 9 Русин
2850 result=10000 : goto 2950 '10 Сибиданова
2860 result=10000 : goto 2950 '11 Сурин
2870 result=10000 : goto 2950 '12 Сутаев
2880 result=10000 : goto 2950 '13 Ханхалаева
2890 result=10000 : goto 2950 '14 Хурбугулдаева
2950 return
2960 rem      *****
2970 rem      * Данные по бихромату калия *
2980 rem      *****
2990 on qnumstud goto 3000, 3010, 3020, 3030, 3040, 3050,
      3060, 3070, 3080, 3090, 3100, 3110, 3120, 3130
3000 result=10000 : goto 3190 ' 1 Азаргаева
3010 result=10000 : goto 3190 ' 2 Бубеева
3020 result=10000 : goto 3190 ' 3 Дунцаева
3030 result=10000 : goto 3190 ' 4 Жалсанова
3040 result=10000 : goto 3190 ' 5 Иринчеев
3050 result=10000 : goto 3190 ' 6 Максарова
3060 result=10000 : goto 3190 ' 7 Маслова
3070 result=10000 : goto 3190 ' 8 Павлова
3080 result=10000 : goto 3190 ' 9 Русин
3090 result=10000 : goto 3190 '10 Сибиданова
3100 result=10000 : goto 3190 '11 Сурин
3110 result=10000 : goto 3190 '12 Сутаев
3120 result=10000 : goto 3190 '13 Ханхалаева
3130 result=10000 : goto 3190 '14 Хурбугулдаева
3190 return
3200 rem      *****
3210 rem      * Титрование раствора меди *
3220 rem      *****
3230 on qnumstud goto 3240, 3250, 3260, 3270, 3280, 3290,
      3300, 3310, 3320, 3330, 3340, 3350, 3360, 3370
3240 result=10000 : goto 3430 ' 1 Азаргаева
3250 result=10000 : goto 3430 ' 2 Бубеева
3260 result=10000 : goto 3430 ' 3 Дунцаева
3270 result=10000 : goto 3430 ' 4 Жалсанова
3280 result=10000 : goto 3430 ' 5 Иринчеев
3290 result=10000 : goto 3430 ' 6 Максарова

```

```

3300 result=10000 : goto 3430 ' 7 Маслова
3310 result=10000 : goto 3430 ' 8 Павлова
3320 result=10000 : goto 3430 ' 9 Русин
3330 result=10000 : goto 3430 '10 Сибиданова
3340 result=10000 : goto 3430 '11 Сурин
3350 result=10000 : goto 3430 '12 Сутаев
3360 result=10000 : goto 3430 '13 Ханхалаева
3370 result=10000 : goto 3430 '14 Хурбугулдаева
3430 return
3440 rem *****
3450 rem * Титрование раствора кальция *
3460 rem *****
3470 on qnumstud goto 3480, 3490, 3500, 3510, 3520, 3530,
      3540, 3550, 3560, 3570, 3580, 3590, 3600, 3610
3480 result=10000 : goto 3670 ' 1 Азаргаева
3490 result=10000 : goto 3670 ' 2 Бубеева
3500 result=10000 : goto 3670 ' 3 Дунцаева
3510 result=10000 : goto 3670 ' 4 Жалсанова
3520 result=10000 : goto 3670 ' 5 Иринчеев
3530 result=10000 : goto 3670 ' 6 Максарова
3540 result=10000 : goto 3670 ' 7 Маслова
3550 result=10000 : goto 3670 ' 8 Павлова
3560 result=10000 : goto 3670 ' 9 Русин
3570 result=10000 : goto 3670 '10 Сибиданова
3580 result=10000 : goto 3670 '11 Сурин
3590 result=10000 : goto 3670 '12 Сутаев
3600 result=10000 : goto 3670 '13 Ханхалаева
3610 result=10000 : goto 3670 '14 Хурбугулдаева
3670 return
3680 rem *****
3690 rem * Весовой анализ *
3700 rem *****
3710 on qnumstud goto 3720, 3730, 3740, 3750, 3760, 3770,
      3780, 3790, 3800, 3810, 3820, 3830, 3840, 3850
3720 result=100000 : goto 3910 ' 1 Азаргаева
3730 result=100000 : goto 3910 ' 2 Бубеева
3740 result=100000 : goto 3910 ' 3 Дунцаева
3750 result=100000 : goto 3910 ' 4 Жалсанова
3760 result=100000 : goto 3910 ' 5 Иринчеев
3770 result=100000 : goto 3910 ' 6 Максарова
3780 result=100000 : goto 3910 ' 7 Маслова

```

```

3790 result=100000 : goto 3910 ' 8 Павлова
3800 result=100000 : goto 3910 ' 9 Русин
3810 result=100000 : goto 3910 '10 Сибиданова
3820 result=100000 : goto 3910 '11 Сурин
3830 result=100000 : goto 3910 '12 Сутаев
3840 result=100000 : goto 3910 '13 Ханхалаева
3850 result=100000 : goto 3910 '14 Хурбугулдаева
3910 return
3920 rem *****
3930 rem * Тетраборат натрия *
3940 rem *****
3950 cls: print: color 3: print " Расчет титра и нормальности
      раствора буры"
3960 print: color 4: print a9: color 14
3970 print: print: input " масса бюкса с тетраборатом натрия = "; m1
3980 if m1>0 then goto 4000
3990 beep: print: print: color 4: print a4: color 14: goto 3970
4000 print: input " масса бюкса с пылью = "; m2
4010 if m2<=0 then goto 4040
4020 if m1>m2 then goto 4050
4030 sound 670,6: print: color 4: print a3: print a10: color 14: goto 3960
4040 beep: print: print: color 4: print a4: color 14: goto 4000
4050 tBura=(m1-m2)/250: nBura=(m1-m2)*4/ebura
4060 print: print " Ваши данные обработаны. Давайте сравним результа-
      ты "
4070 print: print: print a2: print: input "Введите Ваш титр буры = ", tbs
4080 if tbs<=0 or tbs>=1 then goto 4070
4090 print: input "Введите нормальность буры = ", nbs
4100 if nbs<=0 or nbs>=1 then goto 4090
4110 otkl1=abs(tbs/tBura-1): otkl2=abs(nbs/nBura-1)
4120 if otkl1>0.02 then goto 330 'ошибка в расчетах
4130 if otkl2>0.02 then goto 330 'ошибка в расчетах
4180 width 40: color 14: print: print "Результаты, полученные ЭВМ:"
4190 print: print: print "      титр = " using "#.#####"; tBura:
      print "нормальность = ";
4200 if nBura<0.1 then print using "#.#####"; nBura else print
      using "#.#####"; nBura
4210 a12=input$(1): goto 280
4220 rem *****
4230 rem * Блок установки титра и нормальности HCl *
4240 rem *****

```

```

4254 cls: print: color 3: print " Установка титра и нормальности HCl:"
4260 print: color 14: print a2
4360 print: input " укажите титр тетрабората натрия  = "; tBura
4370 if tBura<=0 or tBura>=1 then goto 4360
4380 print: input " укажите нормальность тетрабората натрия
      = "; nBura
4390 if nBura<=0 or nBura>=1 then goto 4380
4410 print: input " введите объем пипетки      = "; vpip
4420 if vpip=20 or vpip=25 then goto 4440
4430 sound 710,7: print: color 4: print a3: print a5: color 14:
      goto 4410
4440 print: input " введите объем HCl, ушедшей на титрование буры = ";
vHCl
4450 if vHCl<=0 then goto 4440
4460 tHCl1=eHCl*tBura*vpip/(vHCl*ebura): nHCl1=tHCl1*1000/eHCl
4470 nHCl2=nBura*vpip/vHCl: tHCl2=nHCl2*eHCl/1000
4480 tHCl=(tHCl1+tHCl2)/2: nHCl=(nHCl1+nHCl2)/2
4490 print: print " Ваши данные обработаны. Давайте сравним результа-
ты "
4500 print: input " укажите титр HCl      = "; tHCl
4510 if tHCl<=0 or tHCl>=1 then goto 4500
4520 print: input " укажите нормальность HCl = "; nHCl
4530 if nHCl<=0 or nHCl>=1 then goto 4520
4540 otk1=abs(tHCl/tHCl-1): otk2=abs(nHCl/nHCl-1)
4550 if otk1>0.02 then goto 330      'ошибка в расчетах
4560 if otk2>0.02 then goto 330      'ошибка в расчетах
4630 width 40: color 14: print: print "Результаты, полученные ЭВМ:"
4640 print: print: print "      титр = " using "#.#####"; tHCl:
      print "нормальность = ";:
4650 if nHCl<0.1 then print using "#.#####"; nHCl else print
      using "#.#####"; nHCl
4660 a14=input$(1): goto 280
4670 rem *****
4680 rem * Блок - содержание карбоната натрия в соде *
4690 rem *****
4700 cls: print: color 3: print " Определение содержания карбоната на-
трия: "
4710 print: color 14: print a2
4810 print: input " укажите титр HCl      = "; tHCl
4820 if tHCl<=0 or tHCl>=1 then goto 4810
4830 print: input " укажите нормальность HCl = "; nHCl

```

```

4840 if nHCl<=0 or nHCl>=1 then goto 4830
4860 print: input " введите объем пипетки      = "; vpip
4870 if vpip=20 or vpip=25 then goto 4890
4880 sound 710,7: color 4: print: print a3: print a5: color 14: goto 4860
4890 print: input " введите объем HCl, ушедшей на титрование соды = ";
vHCl
4900 if vHCl<=0 then goto 4890
4910      msoda1=esoda*vHCl*tHCl*250/vpip/eHCl:
msoda2=esoda*nHCl*vHCl/4/vpip
4920 msoda=(msoda1+msoda2)/2
4930 print: print " Ваши данные обработаны. Давайте сравним результа-
ты "
4940 print: input " Введите Ваше значение g соды = "; msoda
4950 if msoda<=0 then goto 4940
4960 otk1=abs(msoda/msoda-1)
4970 if otk1>0.02 then goto 330      'ошибка в расчетах
4980 width 40: color 14: print: print "Результаты, полученные ЭВМ:"
4990 print: print: print " расчет по титру HCl"
5000 print "      g = " using "#.#####"; msoda
5010 print: print: print " расчет по нормальности HCl"
5020 print "      g = " using "#.#####"; msoda
5030 a15=input$(1): gosub 1560      'чтение исходных данных по соде
5040 rock=msoda: gosub 510      'расчет оценки
5050 age=date$: clock=time$: open "290-2.val" for append as #1
5060 print #1, "дата = "; age:; print #1, "      время = "; clock
5070 print #1, "Фамилия "; family: print #1, "определение
      содержания карбоната натрия в соде"
5080 print #1, "      g = ";: print #1, using "#.#####"; msoda
5090 print #1, "отклонение = ";: print #1, using "###.###"; otk1: print #1, "%"
5100 if v=0 then print #1, "      не зачтено " else goto 5120
5110 goto 5130
5120 print #1, "      оценка = ";: print #1, using "#.###"; v
5130 close #1: goto 280
5140 rem *****
5150 rem * Блок расчета титра и нормальности NaOH *
5160 rem *****
5170 cls: print: color 3: print " Установка титра и нормальности NaOH: "
5180 print: color 14: print a2
5280 print: input " укажите титр HCl      = "; tHCl
5290 if tHCl<=0 or tHCl>=1 then goto 5280
5300 print: input " укажите нормальность HCl = "; nHCl

```

```

5310 if nHCl<=0 or nHCl>=1 then goto 5300
5330 print: input " введите объем пипетки          = "; vpip
5340 if vpip=20 or vpip=25 then goto 5360
5350 sound 710,7: color 4: print: print a3: print a5: color 14: goto 5330
5360 print: input " введите объем HCl, ушедшей на титрование NaOH = ";
vHCl
5370 if vHCl<=0 then goto 5360
5380 tNaOH1=eNaOH*tHCl*vHCl/(vpip*eHCl):nNaOH1=tNaOH1*1000/e
NaOH
5390 nNaOH2=nHCl*vHCl/vpip: tNaOH2 = nNaOH2 * eNaOH/1000
5400 tNaOH=(tNaOH1+tNaOH2)/2: nNaOH=(nNaOH1+nNaOH2)/2
5410 print: print " Ваши данные обработаны. Давайте сравним результа-
ты "
5420 print: input " укажите титр NaOH          = "; tNaOHs
5430 if tNaOHs<=0 or tNaOHs>=1 then goto 5420
5440 print: input " укажите нормальность NaOH = "; nNaOHs
5450 if nNaOHs<=0 or nNaOHs>=1 then goto 5440
5460 otkl1=abs(tNaOHs/tNaOH-1):otkl2=abs(nNaOHs/ nNaOH-1)
5470 if otkl1>0.02 then goto 330      'ошибка в расчетах
5480 if otkl2>0.02 then goto 330      'ошибка в расчетах
5540 width 40: color 14: print: print "Результаты, полученные ЭВМ:"
5550 print: print: print "      титр = " using "#.#####"; tNaOH:
print "нормальность = ";:
5560 if nNaOH<0.1 then print using "#.#####"; nNaOH else
print using "#.#####"; nNaOH
5570 a25=input$(1): goto 280
5580 rem *****
5590 rem * Блок расчета содержания серной кислоты *
5600 rem *****
5610 cls: print: color 3: print " Определение содержания
серной кислоты: "
5620 print: color 14: print a2
5720 print: input " укажите титр NaOH          = "; tNaOH
5730 if tNaOH<=0 or tNaOH>=1 then goto 5720
5740 print: input " укажите нормальность NaOH = "; nNaOH
5750 if nNaOH<=0 or nNaOH>=1 then goto 5740
5770 print: input " введите объем пипетки          = "; vpip
5780 if vpip=20 or vpip=25 then goto 5800
5790 sound 710,7: color 4: print: print a3: print a5: color 14: goto 5770
5800 print: input "введите объем NaOH, ушедшей на титрование кислоты
= "; vNaOH

```

```

5810 if vNaOH<=0 then goto 5800
5820 msulp1=esulph*vNaOH*tNaOH*250/vpip/eNaOH:
msulp2=esulph*nNaOH*vNaOH/4/vpip
5830 msulp=(msulp1+msulp2)/2
5840 print: print " Ваши данные обработаны. Давайте сравним результа-
ты "
5850 print: input " Введите Ваше значение g кислоты = "; msulps
5860 if msulps<=0 or msulps>=1 then goto 5850
5870 otkl=abs(msulps/msulp-1)
5880 if otkl>0.02 then goto 330 'ошибка в расчетах
5890 width 40: color 14: print: print "Результаты, полученные ЭВМ:"
5900 print: print: print " расчет по титру NaOH"
5910 print "      g = " using "#.#####"; msulp1
5920 print: print: print " расчет по нормальности NaOH"
5930 print "      g = " using "#.#####"; msulp2
5940 a26=input$(1): gosub 1800 'чтение исходных данных по кислоте
5950 rock=msulps: gosub 510      'расчет оценки
5960 age=date$: clock=time$: open "290-2.val" for append as #1
5970 print #1, "дата = "; age:; print #1, " время = "; clock
5980 print #1, "Фамилия "; family: print #1, "определение
содержания серной кислоты"
5990 print #1, "      g = ";: print #1, using "#.#####"; msulps
6000 print #1, " отклонение = ";: print #1, using "###.###"; otkl:; print " %"
6010 if v=0 then print #1, " не зачтено " else goto 6030
6020 goto 6040
6030 print #1, " оценка = ";: print #1, using "#.###"; v
6040 close #1: goto 280
6050 rem *****
6060 rem * Блок расчета фосфорной кислоты *
6070 rem *****
6080 cls: print: color 3: print " Определение содержания
фосфорной кислоты: "
6090 print: color 14: print a2
6190 print: input " укажите титр NaOH          = "; tNaOH
6200 if tNaOH<=0 or tNaOH>=1 then goto 6190
6210 print: input " укажите нормальность NaOH = "; nNaOH
6220 if nNaOH<=0 or nNaOH>=1 then goto 6210
6240 print: input " введите объем пипетки          = "; vpip
6250 if vpip=20 or vpip=25 then goto 6270
6260 sound 710,7: color 4: print: print a3: print a5: color 14: goto 6240

```

```

6270 print: input " введите объем NaOH (по метилоранжу) V' = ";
vNaOH1
6280 if vNaOH1<=0 then goto 6270
6290 print: input " введите объем NaOH (по фенолфталеину)
      V" = "; vNaOH2
6300 if vNaOH2<=0 then goto 6290
6310 if vNaOH2>vNaOH1 then goto 6330
6320 sound 710,7: color 4: print: print a3: print " V' не может
      быть больше, чем V" ": color 14: goto 6270
6330 mph11=tNaOH*vNaOH1*ephos1*250/(eNaOH*vpip):
      mph12=tNaOH*vNaOH2*ephos2*250/(eNaOH*vpip)
6340 mph21=nNaOH*vNaOH1*ephos1/4/vpip:
      mph22=nNaOH*vNaOH2*ephos2/4/vpip
6350 mph1=(mph11+mph21)/2: mph2=(mph12+mph22)/2
6360 print: print " Ваши данные обработаны. Давайте срав-
      ним результаты "
6370 print: input " Введите Ваше значение g' кислоты = "; mph1s
6380 if mph1s<=0 then goto 6370
6390 print: input " Введите Ваше значение g" кислоты = "; mph2s
6400 if mph2s<=0 then goto 6390
6410 otkl1=abs(mph1s/mph1-1): otkl2=abs(mph2s/mph2-1)
6420 if otkl1>0.02 then goto 330 'ошибка в расчетах
6430 if otkl2>0.02 then goto 330 'ошибка в расчетах
6440 width 40: color 14: print: print "Результаты, полученные ЭВМ:"
6450 print: print: print " расчет по титру NaOH"
6460 print " g' = " using "#.####"; mph11
6470 print " g" = " using "#.####"; mph12
6480 print: print: print " расчет по нормальности NaOH"
6490 print " g' = " using "#.####"; mph21
6500 print " g" = " using "#.####"; mph22
6510 a30=input$(1): gosub 2040 'чтение исходных данных по кислоте
6520 rock1=mph1s: rock2=mph2s: gosub 700 'расчет оценки
6530 age=date$: clock=time$: open "290-2.val" for append as #1
6540 print #1, "дата = "; age;; print #1, " время = "; clock
6550 print #1, "Фамилия "; family: print #1, "определение
      содержания фосфорной кислоты"
6560 print #1, " g' = ";: print #1, using "#.####"; mph1s
6570 print #1, " отклонение = ";: print #1, using "##.###"; otkl1;; print " %"
6580 print #1, " g" = ";: print #1, using "#.####"; mph2s
6590 print #1, " отклонение = ";: print #1, using "##.###"; otkl2;; print " %"
6600 if v=0 then print #1, " не зачтено " else goto 6620

```

```

6610 goto 6630
6620 print #1, " оценка = ";: print #1, using "#.###"; v
6630 close #1: goto 280
6640 rem *****
6650 rem *Блок расчета содержания соды и NaOH в их *
      смеси *
6660 rem *****
6670 cls: print: color 3: print " Определение содержания соды
      и NaOH в их смеси "
6680 print: color 14: print a2
6780 print: input " укажите титр HCl = "; tHCl
6790 if tHCl<=0 or tHCl>=1 then goto 6780
6800 print: input " укажите нормальность HCl = "; nHCl
6810 if nHCl<=0 or nHCl>=1 then goto 6800
6830 print: input " введите объем пипетки = "; vpip
6840 if vpip=20 or vpip=25 then goto 6860
6850 sound 710,7: color 4: print: print a3: print a5: color 14: goto 6830
6860 print: input " введите объем HCl (по фенолфталеину)
      V' = "; vHCl1
6870 if vHCl1<=0 then goto 6860
6880 print: input " введите объем HCl (по метилоранжу) V" = "; vHCl2
6890 if vHCl2<=0 then goto 6880
6900 if vHCl2>vHCl1 then goto 6920
6910 sound 710,7: color 4: print: print a3: print " V' не может
      быть больше, чем V" ": color 14: goto 6860
6920 msoda1=tHCl*(vHCl2-vHCl1)*esoda*500/(vpip*eHCl)
6930 mNaOH1=tHCl*(2*vHCl1-vHCl2)*eNaOH*250/(vpip*eHCl)
6940 msoda2=nHCl*(vHCl2-vHCl1)*esoda/2/vpip:
      mNaOH2=nHCl*(2*vHCl1-vHCl2)*eNaOH/(vpip*4)
6950 msoda=(msoda1+msoda2)/2: mNaOH=(mNaOH1+mNaOH2)/2
6960 print: print " Ваши данные обработаны. Давайте сравним результа-
      ты "
6970 print: input " Введите Ваше значение g соды = "; msodas
6980 if msodas<=0 then goto 6970
6990 print: input " Введите Ваше значение g NaOH = "; mNaOHs
7000 if mNaOHs<=0 then goto 6990
7010 otkl1=abs(msodas/msoda-1): otkl2=abs(mNaOHs/mNaOH-1)
7020 if otkl1>0.02 then goto 330 'ошибка в расчетах
7030 if otkl2>0.02 then goto 330 'ошибка в расчетах
7040 width 40: color 14: print: print "Результаты, полученные ЭВМ:"
7050 print: print: print " расчет по титру HCl"

```

```

7060 print "      g соды = " using "#.####"; msoda1
7070 print "      g NaOH = " using "#.###"; mNaOH1
7080 print: print: print " расчет по нормальности HCl"
7090 print "      g соды = " using "#.####"; msoda2
7100 print "      g NaOH = " using "#.###"; mNaOH2
7110 a33=input$(1): gosub 2280 'чтение исходных данных по смеси
7120 rock1=msodas: rock2=mNaOHs: gosub 700 'расчет оценки
7130 age=date$: clock=time$: open "290-2.val" for append as #1
7140 print #1, "дата = "; age;: print #1, " время = "; clock
7150 print #1, "Фамилия "; family: print #1, "определение
      содержания смеси соды и NaOH"
7160 print #1, "      g соды = ";: print #1, using "#.####"; msodas
7170 print #1, " отклонение = ";: print #1, using "##.##";
      otkl1;: print " %"
7180 print #1, "      g NaOH = ";: print #1, using "#.####"; mNaOHs
7190 print #1, " отклонение = ";: print #1, using "##.##";
      otkl2;: print " %"
7200 if v=0 then print #1, " не зачтено " else goto 7220
7210 goto 7230
7220 print #1, "      оценка = ";: print #1, using "#.##"; v
7230 close #1: goto 280
7240 rem *****
7250 rem * Блок расчета содержания карбоната кальция *
7260 rem *****
7270 cls: print: color 3: print " Определение содержания
      карбоната кальция - м.о.н.: "
7280 print: color 14: print a9
7290 print: print: input " масса бюкса с карбонатом кальция = "; m1
7300 if m1<=0 then goto 7290
7310 print: input " масса бюкса с пылью = "; m2
7320 if m2<=0 then goto 7310
7330 if m2<m1 then goto 7350
7340 sound 670,6: color 4: print: print a3: print a10: color 14: goto 7280
7350 m=m1-m2
7440 print: print a2
7450 print: input " укажите титр HCl = "; tHCl
7460 if tHCl<=0 or tHCl>=1 then goto 7450
7470 print: input " укажите нормальность HCl = "; nHCl
7480 if nHCl<=0 or nHCl>=1 then goto 7470
7590 print: input " укажите титр NaOH = "; tNaOH
7600 if tNaOH<=0 or tNaOH>=1 then goto 7590

```

```

7610 print: input " укажите нормальность NaOH = "; nNaOH
7620 if nNaOH<=0 or nNaOH>=1 then goto 7610
7640 print: print " введите объем HCl,": input " взятой для
      растворения карбоната кальция = "; vHCl
7650 if vHCl<=0 then goto 7640
7660 print: input " введите объем NaOH, ушедший на титрование = ";
vNaOH
7670 if vNaOH<=0 then goto 7660
7680 pHCl=tHCl*vHCl/eHCl:pNaOH=tNaOH*vNaOH/eNaOH: pdol1 =
(pHCl-pNaOH)*edolom*100/m
7690 pdol2=(nHCl*vHCl-nNaOH*vNaOH)*edolom/(10*m): pdol =
(pdol1+pdol2)/2
7700 print: print " Ваши данные обработаны. Давайте сравним результа-
ты "
7710 print: input " Введите Ваше значение р% = "; pdols
7720 if pdols<=0 then goto 7710
7730 otkl=abs(pdols/pdol-1)
7740 if otkl>0.02 then goto 330 'ошибка в расчетах
7750 width 40: color 14: print: print "Результаты, полученные ЭВМ:"
7760 print: print: print " расчет по титру "
7770 print "      p = " using "##.##"; pdol1;: print "%"
7780 print: print: print " расчет по нормальности "
7790 print "      p = " using "##.##"; pdol2;: print "%"
7800 a33=input$(1): gosub 2520 'чтение исходных данных
7810 rock=pdols: gosub 510 'расчет оценки
7820 age=date$: clock=time$: open "290-2.val" for append as #1
7830 print #1, "дата = "; age;: print #1, " время = "; clock
7840 print #1, "Фамилия "; family: print #1, "определение
      карбоната кальция - М.О.Н."
7850 print #1, "      p = ";: print #1, using "##.##"; pdols;: print " %"
7860 print #1, " отклонение = ";: print #1, using "##.##"; otkl;: print " %"
7870 if v=0 then print #1, " не зачтено " else goto 7890
7880 goto 7900
7890 print #1, "      оценка = ";: print #1, using "#.##"; v
7900 close #1: goto 280
7910 rem *****
7920 rem * Блок расчета содержания карбоната натрия *
7930 rem *****
7940 cls: print: color 3: print " Определение содержания
      карбоната натрия - м.о.н.: "
7950 print: color 14: print a9

```



```

7960 print: print: input " масса бюкса с карбонатом натрия = "; m1
7970 if m1<=0 then goto 7960
7980 print: input " масса бюкса с пылью = "; m2
7990 if m2<=0 then goto 7980
8000 if m2<m1 then goto 8020
8010 sound 670,6: color 4: print: print a3: print a10: color 14: goto 7950
8020 m=m1-m2
8110 print: print a2
8120 print: input " укажите титр HCl = "; tHCl
8130 if tHCl<=0 or tHCl>=1 then goto 8120
8140 print: input " укажите нормальность HCl = "; nHCl
8150 if nHCl<=0 or nHCl>=1 then goto 8140
8260 print: input " укажите титр NaOH = "; tNaOH
8270 if tNaOH<=0 or tNaOH>=1 then goto 8260
8280 print: input " укажите нормальность NaOH = "; nNaOH
8290 if nNaOH<=0 or nNaOH>=1 then goto 8280
8310 print: print " введите объем HCl,": input " взятой для
      растворения карбоната натрия = "; vHCl
8320 if vHCl<=0 then goto 8310
8330 print: input " введите объем NaOH, ушедшего на титрование = ";
vNaOH
8340 if vNaOH<=0 then goto 8330
8350 pHCl=tHCl*vHCl/eHCl: pNaOH=tNaOH*vNaOH/eNaOH: psoda1 =
( pHCl-pNaOH)*esoda*100/m
8360 psoda2=(nHCl*vHCl-nNaOH*vNaOH)*esoda/(10*m):
psoda=(psoda1+psoda2)/2
8370 print: print " Ваши данные обработаны. Давайте сравним результа-
ты "
8380 print: input " Введите Ваше значение р% = "; psodas
8390 if psodas<=0 then goto 8380
8400 otkl=abs(psodas/psoda-1)
8410 if otkl>0.02 then goto 330 'ошибка в расчетах
8420 width 40: color 14: print: print "Результаты, полученные ЭВМ:"
8430 print: print: print " расчет по титру "
8440 print "      p = " using "##.##"; psoda1;: print "%"
8450 print: print: print " расчет по нормальности "
8460 print "      p = " using "##.##"; psoda2;: print "%"
8470 a33=input$(1): gosub 2620 'чтение исходных данных
8480 rock=psodas: gosub 510 'расчет оценки
8490 age=date$: clock=time$: open "290-2.val" for append as #1
8500 print #1, "дата = "; age;: print #1, " время = "; clock

```

```

8510 print #1, "Фамилия "; family: print #1, "определение
      карбоната натрия - М.О.Н."
8520 print #1, "      p = ";: print #1, using "##.##"; psodas;: print " %"
8530 print #1, " отклонение = ";: print #1, using "##.##"; otkl;: print " %"
8540 if v=0 then print #1, " не зачтено " else goto 8560
8550 goto 8570
8560 print #1, "      оценка = ";: print #1, using "#.##"; v
8570 close #1: goto 280
8580 rem *****
8590 rem * Блок расчета титра и нормальности оксалата *
      аммония *
8600 rem *****
8610 cls: print: color 3: print " Расчет титра и нормальности
      оксалата аммония:"
8620 print: color 14: print a9
8630 print: print: input " масса бюкса с оксалатом аммония = "; m1
8640 if m1<=0 then goto 8630
8650 print: input " масса бюкса с пылью = "; m2
8660 if m2<=0 then goto 8650
8670 if m2<m1 then goto 8690
8680 sound 670,6: color 4: print: print a3: print a10: goto 8620
8690 toksa=(m1-m2)/250: noksa=(m1-m2)*4/eoksa
8700 print: print " Ваши данные обработаны. Давайте сравним результа-
ты "
8710 print: print: print a2: print: input "Введите Ваш титр = ", toksas
8720 if toksas<=0 or toksas>=1 then goto 8710
8730 print: input "Введите нормальность = ", noksas
8740 if noksas<=0 or noksas>=1 then goto 8730
8750 otkl1=abs(toksas/toksa-1): otkl2=abs(nbs/noksa-1)
8760 if otkl1>0.02 then goto 330 'ошибка в расчетах
8770 if otkl2>0.02 then goto 330 'ошибка в расчетах
8830 width 40: color 14: print: print "Результаты, полученные ЭВМ:"
8840 print: print: print "      титр = " using "#.#####"; toksa:
      print "нормальность = ";:
8850 if noksa<0.1 then print using "#.#####"; noksa else print
      using "#.#####"; noksa
8860 a12=input$(1): goto 280
8870 rem *****
8880 rem* Блок установки титра и нормальности *
      перманганата калия *
8890 rem *****

```

```

8900 cls: print: color 3: print " Установка титра и
      нормальности перманганата калия:"
8910 print: color 14: print a2
9010 print: input " укажите титр оксалата аммония      = "; toksa
9020 if toksa<=0 or toksa>=1 then goto 9010
9030 print: input " укажите нормальность оксалата аммония = "; noksa
9040 if noksa<=0 or noksa>=1 then goto 9030
9060 print: input " введите объем пипетки              = "; vper
9070 if vper=20 or vper=25 then goto 9090
9080 sound 710,7: color 4: print: print a3: print a5: color 14: goto 9060
9090 print: input " введите объем перманганата калия,
      ушедшего на титрование = "; vper
9100 if vper<=0 then goto 9090
9110 tper1=eper*toksa*vper/(vper*eksa): nper1=tper1*1000/eper
9120 nper2=noksa*vper/vper: tper2=nper2*eper/1000
9130 tper=(tper1+tper2)/2: nper=(nper1+nper2)/2
9140 print: print " Ваши данные обработаны. Давайте сравним результа-
      ты "
9150 print: input " укажите титр перманганата          = "; tpers
9160 if tpers<=0 or tpers>=1 then goto 9150
9170 print: input " укажите нормальность перманганата = "; npers
9180 if npers<=0 or npers>=1 then goto 9170
9190 otkl1=abs(tpers/tper-1): otkl2=abs(npers/nper-1)
9200 if otkl1>0.02 then goto 330      'ошибка в расчетах
9210 if otkl2>0.02 then goto 330      'ошибка в расчетах
9270 width 40: color 14: print: print "Результаты, полученные ЭВМ:"
9280 print: print: print "      титр = " using "#.#####"; tper
9290 print "нормальность = " using "#.#####"; nper
9300 a14=input$(1): goto 280
9310 rem *****
9320 rem * Блок расчета содержания щавелевой кислоты *
9330 rem *****
9340 cls: print: color 3: print " Определение содержания щавелевой ки-
      слоты: "
9350 print: color 14: print a2
9450 print: input " укажите титр перманганата          = "; tper
9460 if tper<=0 or tper>=1 then goto 9450
9470 print: input " укажите нормальность перманганата = "; nper
9480 if nper<=0 or nper>=1 then goto 9470
9500 print: input " введите объем пипетки              = "; vper
9510 if vper=20 or vper=25 then goto 9530

```

```

9520 sound 710,7: color 4: print: print a3: print a5: color 14: goto 9500
9530 print: print " введите объем перманганата калия, ушедшего"
9540 input "      на титрование щавелевой кислоты = "; vper
9550 if vper<=0 then goto 9530
9560 msh1=eshavel*vper*tper*250/vper/eper:
      msh2=eshavel*nper*vper/4/vper
9570 msh=(msh1+msh2)/2
9580 print: print " Ваши данные обработаны. Давайте сравним результа-
      ты "
9590 print: input " Введите Ваше значение g кислоты = "; mshs
9600 if mshs<=0 then goto 9590
9610 otkl=abs(mshs/msh-1)
9620 if otkl>0.02 then goto 330      'ошибка в расчетах
9630 width 40: color 14: print: print "Результаты, полученные ЭВМ:"
9640 print: print: print " расчет по титру перманганата калия"
9650 print "      g = " using "#.#####"; msh1
9660 print: print: print " расчет по нормальности ": print "
      перманганата калия"
9670 print "      g = " using "#.#####"; msh2
9680 a15=input$(1): gosub 2720      'чтение исходных данных
9690 rock=mshs: gosub 510          'расчет оценки
9700 age=date$: clock=time$: open "290-2.val" for append as #1
9710 print #1, "дата = "; age;: print #1, "      время = "; clock
9720 print #1, "Фамилия      "; family: print #1, "определение
      щавелевой кислоты"
9730 print #1, "      g = ";: print #1, using "#.#####"; mshs
9740 print #1, " отклонение = ";: print #1, using "###.###"; otkl;: print " %"
9750 if v=0 then print #1, "      не зачтено " else goto 9770
9760 goto 9780
9770 print #1, "      оценка = ";: print #1, using "#.###"; v
9780 close #1: goto 280
9790 rem *****
9800 rem * Блок расчета содержания бихромата калия *
9810 rem *****
9820 cls: print: color 3: print "Определение содержания бихромата калия:"
9830 print: color 14: print a2
9930 print: input " укажите титр перманганата          = "; tper
9940 if tper<=0 or tper>=1 then goto 9930
9950 print: input " укажите нормальность перманганата = "; nper
9960 if nper<=0 or nper>=1 then goto 9950
9980 print: input " введите объем пипетки              = "; vper

```

```

9990 if vpip=20 or vpip=25 then goto 10010
10000 sound 710,7: color 4: print: print a3: print a5: color 14: goto 9980
10010 print: print " введите объем перманганата калия, ушедшего"
10020 input "    на титрование чистой соли Мора V' = "; vper1
10030 if vper1<=0 then goto 10010
10040 print: print " введите объем перманганата калия, ушедшего"
10050 input "    на титрование бихромата калия V" = "; vper2
10060 if vper2<=0 then goto 10040
10070 if vper2<vper1 then goto 10090
10080 sound 680,6: print: print a4: print "    V" не может
        превышать V' ": goto 10010
10090 vper=vper1-vper2: mbi1=ebich*vper*tper*250/vpip/eper
10100 mbi2=ebich*nper*vper/4/vpip: mbi=(mbi1+mbi2)/2
10110 print: print " Ваши данные обработаны. Давайте сравним резуль-
таты "
10120 print: input " Введите Ваше значение g бихромата = "; mbis
10130 if mbis<=0 then goto 10120
10140 otkl=abs(mbis/mbi-1)
10150 if otkl>0.02 then goto 330      'ошибка в расчетах
10160 width 40: color 14: print: print "Результаты, полученные ЭВМ:"
10170 print: print: print " расчет по титру перманганата калия"
10180 print "    g = " using "#.####"; mbi1
10190 print: print: print " расчет по нормальности ": print "
        перманганата калия"
10200 print "    g = " using "#.####"; mbi2
10210 a15=input$(1): gosub 2960      'чтение исходных
        данных по бихромату
10220 rock=mbis: gosub 510          'расчет оценки
10230 age=date$: clock=time$: open "290-2.val" for append as #1
10240 print #1, "дата = "; age;: print #1, "    время = "; clock
10250 print #1, "Фамилия    "; family: print #1, "определение
        бихромата калия"
10260 print #1, "    g = ";: print #1, using "#.####"; mbis
10270 print #1, " отклонение = ";: print #1, using "##.##"; otkl;: print " %"
10280 if v=0 then print #1, "    не зачтено " else goto 10300
10290 goto 10310
10300 print #1, "    оценка = ";: print #1, using "#.##"; v
10310 close #1: goto 280
10320 rem *****
10330 rem *Расчеты по иодометрическому определению меди *
10340 rem *****

```

```

10350 cls: print: color 3: print " Определение содержания меди: "
10360 print: print: color 14: input " введите объем пипетки  = "; vpip
10370 if volpip=20 or volpip=25 then goto 10390
10380 sound 690,7: color 4: print: print a3: print a5: color 14: goto 10360
10390 print: input " введите объем тиосульфата натрия,
        ушедшего на титрование = "; vtio
10400 if vtio<=0 then goto 10390
10410 m=ecu*0.1*vtio/4/vpip
10420 print: print " Ваши данные обработаны. Давайте сравним резуль-
таты "
10430 print: input " Введите Ваше значение g меди = "; ms
10440 if ms<=0 then goto 10430
10450 otkl=abs(ms/m-1)
10460 if otkl>0.02 then goto 330      'ошибка в расчетах
10470 width 40: color 14: print: print "Результаты, полученные ЭВМ:"
10480 print: print: print "    g = " using "#.####"; m
10490 a15=input$(1): gosub 3200      'чтение исходных данных по меди
10500 rock=ms: gosub 510            'расчет оценки
10510 age=date$: clock=time$: open "290-2.val" for append as #1
10520 print #1, "дата = "; age;: print #1, "    время = "; clock
10530 print #1, "Фамилия    "; family: print #1, "иодометрическое опр-
еделение содержания меди"
10540 print #1, "    g = ";: print #1, using "#.####"; ms
10550 print #1, " отклонение = ";: print #1, using "##.##"; otkl;: print " %"
10560 if v=0 then print #1, "    не зачтено " else goto 10580
10570 goto 10590
10580 print #1, "    оценка = ";: print #1, using "#.##"; v
10590 close #1: goto 280
10600 rem *****
10610 rem * Расчеты по комплексонометрическому
        определению кальция*
10620 rem *****
10630 cls: print: color 3: print " Определение содержания кальция: "
10640 print: print: color 14: input " введите объем пипетки  = "; vpip
10650 if vpip=20 or vpip=25 then goto 10670
10660 sound 690,7: color 4: print: print a3: print a5: goto 10640
10670 print: input " введите объем трилона Б, ушедшего на титрование =
"; vttri
10680 if vttri<=0 then goto 10670
10690 m=eca*0.1*vttri/4/vpip

```

```

10700 print: print " Ваши данные обработаны. Давайте сравним результаты "
10710 print: input " Введите Ваше значение g кальция = "; ms
10720 if ms<=0 then goto 10710
10730 otkl=abs(ms/m-1)
10740 if otkl>0.02 then goto 330 'ошибка в расчетах
10750 width 40: color 14: print: print "Результаты, полученные ЭВМ:"
10760 print: print: print " g = " using "#.####"; m
10770 a15=input$(1): gosub 3440 'чтение исходных данных по кальцию
10780 rock=ms: gosub 510 'расчет оценки
10790 age=date$: clock=time$: open "290-2.val" for append as #1
10800 print #1, "дата = "; age;: print #1, " время = "; clock
10810 print #1, "Фамилия "; family: print #1, "комплексометрическое
определение содержания кальция"
10820 print #1, " g = ";: print #1, using "#.####"; ms
10830 print #1, " отклонение = ";: print #1, using "##.##"; otkl;: print " %"
10840 if v=0 then print #1, " не зачтено " else goto 10860
10850 goto 10870
10860 print #1, " оценка = ";: print #1, using "#.##"; v
10870 close #1: goto 280
10880 rem *****
10890 rem * Гравиметрическое определение железа *
10900 rem *****
10910 cls: print: color 3: print " Определение содержания железа: "
10920 print: print: color 14: print a9
10930 print: input " масса пустого тигля = "; m1
10940 if m1<=0 then goto 10930
10950 print: input " масса тигля с осадком = "; m2
10960 if m2<=0 then goto 10950
10970 if m2>m1 then goto 11000
10980 sound 650,7: color 4: print: print a3
10990 print " масса пустого тигля не может быть больше
массы тигля с осадком": color 14: goto 10930
11000 m=(m2-m1)*0.6994
11010 print: print " Ваши данные обработаны. Давайте сравним результаты "
11020 print: input " Введите Ваше значение g железа = "; ms
11030 if ms<=0 then goto 11020
11040 otkl=abs(ms/m-1)
11050 if otkl>0.02 then goto 330 'ошибка в расчетах
11060 width 40: color 14: print: print "Результаты, полученные ЭВМ:"

```

```

11070 print: print: print " g = " using "#.####"; m
11080 a15=input$(1): gosub 3680 'чтение исходных данных по железу
11090 rock=ms: gosub 510 'расчет оценки
11100 age=date$: clock=time$: open "290-2.val" for append as #1
11110 print #1, "дата = "; age;: print #1, " время = "; clock
11120 print #1, "Фамилия "; family: print #1, "весовое
определение железа"
11130 print #1, " g = ";: print #1, using "#.####"; ms
11140 print #1, " отклонение = ";: print #1, using "##.##"; otkl;: print " %"
11150 if v=0 then print #1, " не зачтено " else goto 11170
11160 goto 11180
11170 print #1, " оценка = ";: print #1, using "#.##"; v
11180 close #1: goto 280

```

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА	4
I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ	4
I.1. Взаимодействие растворенное вещество – растворитель	4
I.1.1. Некоторые сведения о растворителях	4
I.1.2. Классификация растворителей по характеру участия в протонно-донорно-акцепторном взаимодействии	5
I.1.3. Классификация растворителей по характеру их нивели- рующе- дифференцирующего действия на силу электролитов	9
I.1.4. Важнейшие свойства растворителей	14
I.1.4.1. Характеристика кислотно-основных свойств растворителя	14
I.1.4.2. Диэлектрическая проницаемость растворителя	15
I.1.4.3. Ионная ассоциация	15
I.1.4.4. Константа автопротолиза растворителя	17
I.1.5. Классификация растворителей по признакам полярности	20
I.1.6. Методы определения сольватных чисел	24
I.1.7. Электростатическая концепция ион-дипольного взаимодействия и характеристики сольватированных ионов	28
I.1.8. Учет электростатических взаимодействий	32
I.1.9. Плазмоподобная концепция растворов электролитов	35
I.1.10. Расчеты равновесных составов химических систем	41
I.1.11. Методы Э.Д.С. и титрования для определения термодинамических констант диссоциации электролитов	43
Вопросы для самоконтроля	55
II. ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ	57
II.1. Концепции Лавуазье, Деви, Либиха, Берцелиуса	57
II.2. Концепция Аррениуса – Оствальда	59
II.3. Сольвентная теория	62
II.4. Химические концепции кислот и оснований	64
II.5. Протонная концепция кислот и оснований	68
II.6. Концепция Гутмана и Линдквиста	74
II.7. Концепция Льюиса	76
II.8. Концепция Усановича	79
II.9. Концепция Шатенштейна	82
II.10. Протонно-электронно-гидридная концепция кислот и оснований (ПЭГ) Крешкова	82
II.10.1. Основные положения ПЭГ	83
II.10.2. ПЭГ-концепция и кислоты	85
II.10.3. Концепция ПЭГ и основания	86
II.10.4. Основные отличия концепции ПЭГ Крешкова от других теорий кислот и оснований	90
Вопросы для самоконтроля	92
III. РЕАКЦИИ С ПЕРЕНОСОМ ПРОТОНА (КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ)	93
III.1. Введение в теорию кислотно-основных взаимодействий	93
III.2. Логарифмические рН-диаграммы одноосновных кислот и однокислотных оснований	97
III.2.1. Математическое описание логарифмических рН-диаграмм	104
III.3. МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ (КИСЛОТНО- ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ)	106
III.3.1. Кривые титрования	106
III.3.2. Связь между диаграммами lgC-pH и кривыми титрования	111
III.4. Кислотно-основные индикаторы	115
III.4.1. Теории индикаторов	115
III.4.1.1. Теория индикаторов Оствальда	115
III.4.1.2. Хромофорная теория индикаторов	117
III.4.1.3. Ионно-хромофорная теория индикаторов	118
III.4.2. Индикаторные ошибки	124
III.4.2.1. Систематическая индикаторная ошибка	124
III.4.2.2. Определение систематической индикаторной ошибки из диаграммы lgC-pH	127
Вопросы для самоконтроля	128
III.5. ПРАКТИКА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ	131
III.5.1. Приготовление стандартных растворов	131
III.5.1.1. Приготовление титрованного раствора по точной навеске исходного вещества	131
III.5.1.2. Установка титра раствора при помощи установочного вещества	132
III.5.1.3. Требования, предъявляемые к установоч- ным веществам	132
III.5.1.4. Стандартизация раствора с помощью другого титрованного раствора	133
III.5.1.5. Правила, соблюдаемые при приготовлении титрованных растворов и при определении их титров	133

III.5.2. Приготовление 0.1 н. раствора хлороводородной кислоты	134
III.5.2.1. Установка титра 0.1 н. раствора хлористоводородной кислоты	135
III.5.2.2. Стандартизация раствора хлороводородной кислоты по тетраборату натрия	137
III.5.3. Приготовление 0.1 н. раствора едкого натра (гидроксида натрия).	139
III.5.3.1. Установка титра 0.1 н. раствора гидроксида натрия по раствору хлороводородной кислоты	140
III.5.4. Определение карбонатов	141
III.5.4.1. Определение содержания растворимых в воде карбонатов щелочных металлов	141
III.5.4.2. Определение нерастворимых в воде карбонатов.	143
III.5.4.3. Определение содержания H_2SO_4 в технической серной кислоте	144
III.5.4.4. Определение содержания Na_2CO_3 и NaOH при их совместном присутствии	145
III.5.4.5. Определение содержания Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ при их совместном присутствии	149
III.5.4.6. Определение жесткости воды	151
III.5.4.7. Определение содержания фосфорной кислоты	154
III.5.4.8. Анализ полифосфатов	156
IV. РЕАКЦИИ С ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА (РЕДОКСИМЕТРИЯ)	159
IV.1. Равновесия в окислительно-восстановительных системах	159
IV.2. Основные понятия электрохимии	161
IV.2.1. Ячейки	162
IV.2.2. Электродные процессы	163
IV.2.3. Электродный потенциал	164
IV.2.4. Стандартный водородный электрод	165
IV.2.5. Измерение электродных потенциалов	167
IV.2.5.1. Соглашение о знаках электродных потенциалов	169
IV.2.5.2. Влияние концентрации на электродные потенциалы	170
IV.2.5.3. Стандартный электродный потенциал	172
IV.2.5.4. Вычисление потенциалов полуреакций из величин E^0	174

IV.2.5.5. Электродные потенциалы в присутствии реагентов, образующих малорастворимые или комплексные соединения	176
IV.2.6. Ячейки и потенциалы ячеек. Схематическое изображение ячеек	177
IV.2.7. Расчет констант равновесий по стандартным электродным потенциалам	180
IV.2.8. Потенциометрическое определение констант диссоциации, произведений растворимости и констант устойчивости комплексов	182
IV.3. ТЕОРИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ	184
IV.3.1. Кривые титрования	184
IV.3.2. Потенциал в точке эквивалентности	185
IV.3.3. Зависимость потенциала от объема реагента	188
IV.3.4. Титрование смесей	192
IV.3.5. Окислительно-восстановительные индикаторы	194
IV.3.5.1. Химические индикаторы	195
IV.3.5.2. Выбор химических индикаторов	199
Вопросы для самоконтроля	200
IV.4. ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ	201
IV.4.1. Вспомогательные реагенты	201
IV.4.2. Окислители	202
IV.4.3. Восстановители	203
IV.4.4. Перманганатометрия	203
IV.4.4.1. Преимущества и недостатки перманганатометрического метода	204
IV.4.4.2. Реакции перманганат-иона	205
IV.4.4.3. Конечная точка	206
IV.4.4.4. Устойчивость растворов перманганата	207
IV.4.4.5. Приготовление, стандартизация и хранение растворов перманганата	207
IV.4.4.5.1. Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте, оксалатам натрия, аммония	209
IV.4.4.5.2. Метод отдельных навесок	210
IV.4.4.5.3. Установка титра раствора $KMnO_4$ методом пипетирования	211
IV.4.4.5.4. Расчет титра и нормальности раствора перманганата калия	211
IV.4.4.6. Определение восстановителей	212

IV.4.4.6.1. Определение щавелевой кислоты и оксалатов	212
IV.4.4.6.2. Определение соединений железа (II)	213
IV.4.4.6.3. Определение содержания железа (II) в присутствии Cl^- -ионов	214
IV.4.4.6.4. Определение содержания металлического железа в присутствии оксидов железа	215
IV.4.4.6.5. Определение азотистой кислоты и нитритов	216
IV.4.4.6.6. Определение содержания марганца (II) в рудах	217
IV.4.4.7. Определение окислителей	219
IV.4.4.7.1. Определение соединений железа (III)	219
IV.4.4.7.2. Определение нитратов	221
IV.4.4.7.3. Определение дихроматов	222
IV.4.4.7.4. Определение содержания MnO_2 в пиролюзите	224
IV.4.4.7.5. Определение ионов кальция	225
IV.5. Иодометрия	229
IV.5.1. Основы иодометрии	229
IV.5.2. Методы иодометрического титрования	230
IV.5.2.1. Метод прямого титрования	230
IV.5.2.2. Метод обратного титрования	231
IV.5.2.3. Косвенные методы	231
IV.5.2.4. Титрование заместителя	232
IV.5.2.5. Иодометрическое определение кислот	232
IV.5.2.6. Вещества, определяемые иодометрическим методом	232
IV.5.3. Преимущества и недостатки иодометрического метода	234
IV.5.3.1. Преимущества	234
IV.5.3.2. Недостатки	234
IV.5.4. Приготовление стандартного раствора тиосульфата и его стандартизация	236
IV.5.4.1. Индикатор в иодометрии (крахмал)	237
IV.5.4.2. Установка титра стандартного раствора тиосульфата	237
IV.5.4.3. Установка титра раствора тиосульфата по дихромату методом пипетирования	238
IV.5.4.4. Приготовление стандартного (титрованного) раствора иода и установка его титра	239
IV.5.4.4.1. Приготовление стандартного раствора иода	239
IV.5.4.4.2. Стандартизация раствора иода по тиосульфату натрия	240
IV.5.5. Методы прямого титрования в иодометрии	240
IV.5.5.1. Определение мышьяка (III)	240
IV.5.6. Методы обратного титрования	242
IV.5.6.1. Определение сульфита натрия	242

IV.5.6.2. Определение содержания формальдегида в формалине	243
IV.5.6.3. Иодометрическое определение гексацианоферрата (III)	244
IV.5.7. Методы косвенного определения	244
IV.5.7.1. Определение ионов меди (II)	244
IV.5.7.2. Определение диоксида свинца в сурике	248
IV.5.8. Косвенное определение кислот иодометрическим методом	248
IV.5.8.1. Определение хлороводородной кислоты	248
IV.5.8.2. Определение воды по Фишеру	250
V. РЕАКЦИИ С ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР (КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ)	254
V.1. Зависимость устойчивости комплексов в растворах от положения центрального атома в Периодической системе элементов	256
V.2. Титрование неорганическими комплексобразующими реагентами	261
V.3. Титрование аминополикарбоновыми кислотами	262
V.3.1. Комплексы ЭДТА с ионами металлов	263
V.3.2. Построение кривых титрования	265
V.3.3. Конечная точка (точка эквивалентности) при титровании ЭДТА	273
V.3.4. Металлоиндикаторы	273
V.3.5. Область применения комплексометрического титрования	274
Вопросы для самоконтроля	275
V.4. ПРАКТИКА КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ	276
V.4.1. Приготовление и стандартизация раствора ЭДТА	276
V.4.2. Комплексометрический метод определения кальция	277
V.4.2.1. Определение кальция в природных и сточных водах	279
V.4.3. Определение жесткости воды комплексометрическим методом	281
V.4.4. Определение содержания магния	284
V.4.5. Комплексометрическое определение алюминия	285
V.4.6. Раздельное определение ионов алюминия и железа	286
V.4.7. Анализ силикатных материалов методом комплексометрического титрования	287
V.4.7.1. Определение оксида железа (III) в цементе	287
V.4.7.2. Определение триоксида алюминия в цементе	288

V.4.7.3. Определение CaO в цементе комплексометрическим титрованием	288
V.4.7.4. Определение суммы CaO и MgO в силикатном материале	289
VI. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ	291
VI.1. Растворимость осадков	291
VI.1.1. Влияние конкурирующих равновесий на растворимость осадков	292
VI.1.2. Описание сложных равновесий	292
VI.1.3. Влияние pH на растворимость	293
VI.1.4. Расчет растворимости при заданной концентрации ионов водорода	294
VI.1.5. Расчет растворимости при различной концентрации ионов водорода	296
VI.1.6. Растворимость гидроксидов металлов в воде	301
VI.1.7. Комплексобразование и растворимость	303
VI.1.8. Разделение ионов при контролируемой концентрации осадителя	307
VI.1.9. Влияние концентрации электролита на растворимость	309
VI.1.10. Дополнительные факторы, влияющие на растворимость осадков	311
VI.1.11. Кривые титрования в методе осаждения	312
Вопросы для самоконтроля	315
VI.2. ПРАКТИКА ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ	317
VI.2.1. АРГЕНТОМЕТРИЯ	317
VI.2.1.1. Характеристика метода	317
VI.2.1.2. Адсорбционные индикаторы	318
VI.2.1.3. Приготовление стандартного раствора хлорида натрия	320
VI.2.1.4. Определение ионов хлора в техническом хлориде натрия по методу Мора	322
VI.2.1.4.1. Определение хлоридов в природных водах методом Мора	322
VI.2.1.4.2. Определение хлоридов в природных водах методом Карпентера-Фольгарда	323
VI.2.1.5. Определение хлоридов по методу Фаянса	324
VI.3. РОДАНОМЕТРИЯ	325
VI.3.1. Характеристика метода	325
VI.3.2. Приготовление 0.1н. раствора роданида аммония	326
VI.3.3. Определение ионов хлора в растворимых хлоридах по методу Фольгарда	327

VI.3.4. Определение серебра в сплавах	329
VI.4. МЕРКУРИМЕТРИЯ	330
VI.4.1. Характеристика метода	330
VI.4.2. Приготовление 0.1н. раствора нитрата ртути (II)	332
VI.4.3. Стандартизация раствора нитрата ртути (II)	332
VI.4.4. Определение ионов хлора в воде меркуриметрическим методом	334
VI.4.4.1. Определение хлоридов в природных водах титрованием нитратом ртути (II)	334
VII. МЕТОДЫ МАСКИРОВАНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ	336
VII.1. Метод маскирования	336
VII.1.1. Способы маскирования веществ	336
VII.2. Методы разделения и концентрирования	339
VII.2.1. Параметры разделения и концентрирования	339
VII.2.2. Разделение осаждением и соосаждением	340
VII.2.2.1. Разделение в растворах сильных кислот	341
VII.2.2.2. Осаждение основных оксидов при контролируемой кислотности (из буферных растворов)	341
VII.2.2.3. Разделение в растворах сильных оснований	342
VII.2.2.4. Разделение соединений в виде сульфидов	342
VII.2.2.5. Соосаждение	343
VII.2.2.5.1. Адсорбция	343
VII.2.2.5.2. Окклюзия	346
VII.2.2.5.3. Образование твердых растворов (изоморфизм)	347
VII.2.2.5.4. Уменьшение соосаждения	349
VII.3. Экстракция	350
VII.3.1. Условия выполнения экстракции вещества	351
VII.3.2. Основные уравнения экстракции	351
VII.3.3. Влияние различных факторов на скорость экстракции	357
VII.3.4. Признаки классификации процессов экстракции	359
VII.3.4.1. Экстрагенты и растворители	359
VII.3.4.2. Экстрагируемые соединения	360
VII.3.4.3. Способы выполнения экстракции	363
Вопросы для самоконтроля	365
VII.4. ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ	367
VII.4.1. Определение константы распределения	367
VII.4.2. Определение константы гидратации	371

VII.4.3. Определение константы ионизации	374
VII.4.4. Определение константы образования молекулярных комплексов	377
VII.4.5 Определение чисел гидратации (сольватации)	379
VII.4.6. Термодинамические параметры экстракции растворенного вещества	381
VIII. ВЕСОВОЙ АНАЛИЗ	383
VIII.1. Общая характеристика весового анализа	383
VIII.2. Классификация методов весового анализа	383
VIII.2.1. Методы выделения	384
VIII.2.2. Методы осаждения	385
VIII.2.3. Методы отгонки	386
VIII.3. Преимущества и недостатки весового анализа	386
VIII.4. Техника весового анализа	387
VIII.4.1. Взятие и растворение навески	387
VIII.4.2. Взятие навески для анализа	388
VIII.4.3. Перенесение навески твердого вещества	388
VIII.4.4. Растворение навески	389
VIII.4.5. Техника осаждения	390
VIII.4.6. Фильтрование и промывание осадков	391
VIII.5. Теоретические основы выделения осадков из растворов	393
VIII.5.1. Влияние различных факторов на параметры осадка	394
VIII.5.2. Требования к осадкам	396
VIII.5.3. Оптимальные условия осаждения кристаллических осадков	397
VIII.5.4. Оптимальные условия осаждения аморфных осадков	398
VIII.5.5. Повышение точности весовых определений	398
VIII.5.6. Выбор оптимальных условий для весовых определений	400
VIII.5.6.1. Выбор осадителя	400
VIII.5.6.2. Количество осадителя	401
VIII.5.6.3. Влияние pH на условия (полноту) осаждения	401
VIII.5.6.4. Весовая форма	402
VIII.6. Расчеты в весовом анализе	402
VIII.6.1. Запись результатов анализа	402
VIII.6.2. Расчет навески анализируемого вещества	404
VIII.6.3. Расчет объема раствора осадителя	405
VIII.6.4. Расчет результатов определения при	

анализе по методу осаждения	406
VIII.6.5. Расчет процентного содержания определяемого вещества	407
VIII.6.6. Расчет результатов определения при анализе по методу выделения	407
VIII.6.7. Расчет результатов анализа при прямом весовом определении по методу отгонки	408
VIII.6.8. Расчет результатов анализа при косвенном определении по методу отгонки	408
VIII.6.9. Расчет результатов анализа по разности косвенного определения	408
Вопросы для самоконтроля	409
VIII.7. ПРАКТИКА ВЕСОВОГО АНАЛИЗА	410
VIII.7.1. Определение ионов железа (III)	410
VIII.7.2. Определение сульфат-ионов. I метод	412
VIII.7.3. Определение сульфат-ионов. II метод	415
VIII.7.4. Определение кристаллизационной воды в соединении $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	419
VIII.7.5. Определение содержания кальция в карбонате кальция	420
VIII.7.6. Весовое определение кальция в сточных и природных водах	422
VIII.7.7. Количественное определение содержания магния	422
VIII.7.8. Количественное определение ионов хлора	424
VIII.7.9. Анализ силикатов	426
VIII.7.9.1. Определение гигроскопической влаги в силикатах	427
VIII.7.9.2. Определение потерь при прокаливании (п.п.п.)	428
VIII.7.9.3. Определение диоксида кремния в силикатах	428
VIII.7.9.4. Количественное определение полуторных оксидов и диоксида титана	431
VIII.7.9.5. Определение оксидов кальция и магния в силикатных материалах	432
VIII.7.9.6. Определение сульфатной серы в силикатных материалах	435
VIII.7.10. Весовой анализ бронзы и латуни	435
VIII.7.10.1. Определение олова в латуни или бронзе	435
VIII.7.10.2. Определение свинца в латуни или бронзе	436
VIII.7.10.3. Определение меди в латуни (в бронзе)	437
VIII.7.10.4. Определение железа в латуни (бронзе)	438
VIII.7.10.5. Определение цинка в латуни или бронзе	439

IX. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	440
IX.I. Оценка достоверности аналитических данных	440
IX .1.1. Некоторые понятия	442
IX.1.1.1. Среднее	442
IX.1.1.2. Воспроизводимость	442
IX .1.1.3. Способы выражения абсолютной воспроизводимости	442
IX.1.1.4. Относительная воспроизводимость	443
IX.1.1.5. Правильность	443
IX.1.1.6.Воспроизводимость и правильность экспериментальных данных	444
IX.1.2. Классификация ошибок	445
IX.1.2.1. Систематические ошибки	446
IX.1.2.2. Случайные ошибки	446
IX.1.3. Типы систематических ошибок	447
IX.1.3.1. Индивидуальные ошибки	447
IX.1.3.2. Инструментальные ошибки	447
IX.1.3.3. Ошибки метода	448
IX.1.3.4. Влияние систематической ошибки на результаты анализа	448
IX.1.4. Проявление систематической ошибки	449
IX.1.4.1. Обнаружение инструментальных и индивидуальных ошибок	450
IX.1.4.2. Обнаружение ошибок метода	450
IX.1.4.3. Анализ стандартных образцов	450
IX.1.4.4. Анализ независимыми методами	451
IX.1.4.5. Холостой опыт	451
IX.1.4.6. Варьирование размера пробы	451
IX.1.5. Случайные ошибки (погрешности)	452
IX.1.5.1. Распределение данных параллельных измерений	453
IX.1.6. Основные понятия классической статистики	455
IX.1.6.1. Оценка случайной погрешности прямых измерений	455
IX.1.6.2. Сравнение результатов нескольких серий измерений	464
IX.1.6.2.1. Использование критерия $t_{\alpha,k}$	465
IX.1.6.2.2. Использование критерия F	466
IX.1.6.3. Выявление и исключение промахов (грубых ошибок) из серии измерений	467
IX.1.6.4. Погрешности косвенных измерений	471

IX.1.7. Примеры статистической обработки результатов количественных определений	476
IX.2. Нахождение параметров экспериментальных зависимостей	483
IX.2.1. Метод наименьших квадратов	483
IX.2.2. Нахождение параметров линейной зависимости вида $y(t) = a + bt$	486
IX.2.3. Нахождение параметров параболической зависимости вида $y(t) = a + b \cdot t + c \cdot t^2$	488
IX.2.4. Метод множественной регрессии (ММР) при обработке результатов эксперимента и оценке отсутствующих (дефицитных) характеристик систем	492
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	499
Приложение I	
<i>Программа статистической обработки результатов количественных определений</i>	504
Приложение II	
<i>Программа для выполнения расчетов методом наименьших квадратов</i>	507
Приложение III	
<i>Программа расчета параболической функции $y = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_n$</i>	508
Приложение IV	
<i>Программа для решения системы из n уравнений методом Гаусса</i>	510
Приложение V	
<i>Программа расчета функции по аргументам методом множественной регрессии</i>	511
Приложение VI	
<i>Расчетная и контролирующая программа при выполнении лабораторных работ по количественному анализу (на примере группы 290-2)</i>	514
ОГЛАВЛЕНИЕ	541