

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

**АНАЛИЗА**

**ЛЕКЦИЯ 5**

# ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В основе химических методов обнаружения и определения лежат химические реакции трех типов:

- кислотно-основные,
- окислительно-восстановительные,
- комплексообразования.

Иногда они сопровождаются изменением агрегатного состояния компонентов. Наибольшее значение среди химических методов имеют *гравиметрический и титриметрический*. Эти аналитические методы называют *классическими*.

*Критерии пригодности химической реакции* как основы аналитического метода: полнота протекания и большая скорость.

Классические методы уступают место инструментальным. Однако они отличаются высокой точностью: относительная погрешность определения редко превышает **0,1-0,2%**, тогда как погрешность многих инструментальных методов – **2-5%**.

Основная область применения гравиметрии и титриметрии – *прецизионное* определение *больших* и средних количеств веществ.

К химическим методам можно отнести также кинетические и биохимические методы, основанные на проведении соответствующих химических реакций (чаще всего – окислительно-восстановительных) и биохимических процессов, протекающих с участием биологических компонентов (ферментов, антител и др.). Аналитическим сигналом при этом служит скорость реакции, измеряемая каким-либо инструментальным методом.

# 1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

## 1.1 СУЩНОСТЬ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

- В гравиметрическом анализе используют **прямое** измерение массы при помощи взвешивания.
- Определяемую составную часть выделяют либо в чистом виде, либо в виде определенного соединения.
- Определение массы является не только начальной, но и конечной стадией анализа.
- Основным измерительным прибором являются аналитические весы.
- Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы веществ при химических превращениях, законе постоянства состава и законе эквивалентов.

Большую роль в гравиметрическом анализе играет превращение определяемой составной части в *малорастворимое соединение*.

Осадок этого соединения выделяют, высушивают, прокаливают и взвешивают. По массе его рассчитывают содержание определяемой составной части.

Осадками являются малорастворимые соединения: гидроксиды металлов, карбонаты, сульфаты, фосфаты, оксалаты, а также комплексные соединения металлов с органическими реактивами (оксихинолином, купфероном, диметилглиоксимом и т.д.).

В ходе определения выделяют две формы вещества:

- **осаждаемую,**
- **гравиметрическую.**

*Например, при определении железа его осаждают в виде  $Fe(OH)_3$  раствором аммиака. Тригидроксид железа прокаливают и переводят в  $Fe_2O_3$  и уже по массе оксида железа(III), т.е.  $Fe_2O_3$ , определяют содержание железа. В данном случае осаждаемой формой будет  $Fe(OH)_3$ , а гравиметрической – оксид железа  $Fe_2O_3$ , т.к. по массе этого осадка рассчитывают содержание железа во взятой навеске.*

*При определении кальция осаждаемой формой является оксалат кальция  $CaC_2O_4$ , а гравиметрической формой – оксид кальция  $CaO$ .*

Осаждаемая и гравиметрическая формы могут совпадать.

*Барий осаждают в виде  $BaSO_4$  и взвешивают также в виде  $BaSO_4$ , так как при прокаливании его химический состав не изменяется.*

В основе гравиметрических определений лежат химические реакции:

- реакции разложения,
- замещения,
- обмена,
- образования комплексных соединений.

### **Разновидности гравиметрического анализа**

*Пробирный анализ* совокупность приемов для определения драгоценных металлов в сплавах и рудах (наиболее ранний).

*Электрогравиметрический* анализ – определяемые элементы выделяют из раствора с помощью электролиза, а потом взвешивают.

*Термогравиметрия* с помощью термовесов позволяет наблюдать, как изменяется масса твердых тел в широком интервале температур (около  $1000^{\circ}\text{C}$ ). Изменение массы пробы при повышении температуры автоматически регистрируется в виде ступенчатой кривой.

*(Термогравиметрически показано, что кристаллогидрат оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  устойчив до температуры  $100^\circ \text{C}$ . При повышении температуры до  $226^\circ \text{C}$  он переходит в безводную соль  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , при  $420^\circ \text{C}$  оксалат переходит в карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ , при  $660^\circ \text{C}$  карбонат распадается на оксид кальция  $\text{CaO}$  и диоксид углерода  $\text{CO}_2$ . Процесс заканчивается при  $840^\circ \text{C}$ .)*

Гравиметрическим методом был установлен химический состав большого числа веществ.

Он являлся основным методом определения атомных масс.

Его используют для определения гигроскопической влаги у широкого круга веществ, кристаллизационной воды, сульфат-иона, диоксида кремния, щелочных, щелочно-земельных и многих других металлов.

Метод этот хорошо изучен, но в практике современного анализа применяется сравнительно редко. Его **основной недостаток** – **длительность** его проведения.



## 1.2. ТИПЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

### 1. Определяемую составную часть выделяют и взвешивают.

*При определении зольности* различных материалов на аналитических весах взвешивают небольшой образец топлива навеску ( $m_H$ ). Навеску сжигают в тигле и тщательно прокаливают до тех пор, пока масса золы не прекратит уменьшаться. По точной массе золы ( $m_3$ ) легко вычислить содержание ее в исходном материале ( $x$ , %):

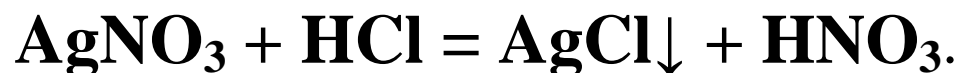
$$x = \frac{m_3 \cdot 100}{m_H}.$$

**2. Определяемую составную часть удаляют, а остаток взвешивают.** Например, определения *гигроскопичности* различных материалов, кристаллизационной воды в солях. В этом случае навеску исследуемого вещества ( $m_H$ ) тщательно высушивают до постоянной массы. По разности масс до высушивания и после высушивания находят массу воды ( $m_B$ ) и рассчитывают ее содержание ( $x$ , %):

$$x = \frac{m_B \cdot 100}{m_H}.$$

3. **Определяемую составную часть переводят в химическое соединение.** Его изолируют и переводят в форму со строго определенным составом – в так называемую **гравиметрическую форму**. По массе осадка гравиметрической формы рассчитывают содержание определяемой составной части.

Например, нужно определить содержание серебра в сплаве. Для этого его растворяют в азотной кислоте. Ионы серебра осаждают хлороводородной кислотой:



Осадок после соответствующей обработки взвешивают на аналитических весах. Зная массу осадка  $m(\text{AgCl})$ , легко вычислить содержание в нем серебра  $m(\text{Ag})$  исходя из пропорции:

$$M(\text{AgCl}) - M(\text{Ag})$$

$$m(\text{AgCl}) - m(\text{Ag})$$

где  $M(\text{AgCl})$ —молярная масса  $\text{AgCl}$ ;  $M(\text{Ag})$  молярная масса  $\text{Ag}$ .

$$x(\text{Ag}) = \frac{m(\text{AgCl})M(\text{Ag})}{m(\text{AgCl})}.$$

Зная массу серебра, легко найти его содержание  $x$  (%) в сплаве:

$$x = \frac{100m_{(\text{Ag})}}{m_{\text{H}}},$$

где  $m_{\text{H}}$  — масса взятой навески сплава.

## 1.3. ТЕОРИЯ ОСАЖДЕНИЯ

Цель осаждения – количественно перевести определяемую составную часть в малорастворимое соединение – в осаждаемую форму.

Осаждаемая и гравиметрическая формы должны соответствовать следующим требованиям.

### Требования к осаждаемой форме

1. **Осадок должен быть практически нерастворим:** *растворимость* не должна превышать  $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л, в растворе после осаждения не должно оставаться более 0,1 мг определяемого элемента.
2. Осадок должен быть по возможности **крупнокристаллическим**. Он должен быть в форме, удобной для отделения его от раствора.
3. Осадок **не должен поглощать** из раствора различные примеси.
4. Осадок должен иметь **постоянный состав**.
5. Осаждаемая форма должна **легко и полно** превращаться в гравиметрическую форму.

## Требования к гравиметрической форме

1. Состав весовой формы должен точно соответствовать её химической формуле (*стехиометрический состав*).
2. ВФ должна обладать *химической устойчивостью к компонентам воздуха* (пары воды, кислород,  $\text{CO}_2$  и т.д.) и продуктам сгорания фильтра.
3. Должна быть *термически устойчивой* в широком интервале температур.
4. Желательно *малое содержание определяемого элемента* в весовой форме (по возможности минимальное значение гравиметрического фактора пересчета), чтобы погрешности в определении её массы в меньшей мере сказывались на результатах анализа.
5. Желательно – *негигроскопичной*.

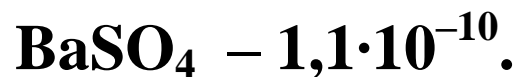
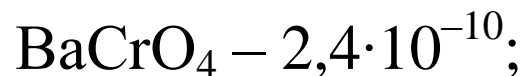
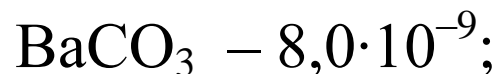
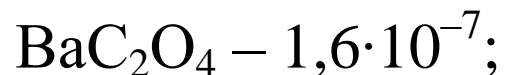
## Выбор осадителя

- Осадитель должен быть (желательно) *летучим* веществом или *легко удаляемым*. (Поэт. ионы  $Ba^{2+}$  осаждают  $H_2SO_4$ , а не  $Na_2SO_4$  или  $K_2SO_4$ , а ионы  $Ag^+$  осаждают действием  $HCl$ , а не  $NaCl$ , ионы  $Fe^{3+}$  – действием  $NH_4OH$ , а не  $NaOH$ .)
- Желательно, чтобы осадитель был *специфичен*, т. е. осаждал бы данный ион и не осаждал бы другие присутствующие в растворе ионы. (Напр., в присутствии ионов  $Fe^{3+}$  ионы  $Al^{3+}$  осаждают тиосульфатом натрия  $Na_2S_2O_3$ , в отсутствие же ионов  $Fe^{3+}$  ионы  $Al$  осаждают  $NH_4OH$ , как, соответственно, и ионы  $Fe^{3+}$  в отсутствие ионов  $Al^{3+}$ .)
- Осадок должен иметь как можно *меньшую растворимость*.

О растворимости осадков можно судить по *произведению растворимости* для одготипных соединений.

**Произведение растворимости (ПР)** есть произведение концентраций ионов в *насыщенном* растворе малорастворимого электролита при данной температуре.

Например, малорастворимые соли бария имеют следующие значения ПР:



Наименьшее значение ПР имеет  $\text{BaSO}_4$ , поэтому определение бария с наименьшими потерями можно вести в виде  $\text{BaSO}_4$ .



## Полнота осаждения

Образование осадка происходит тогда, когда произведение концентраций ионов превысит ПР осаждаемого соединения при данной температуре.

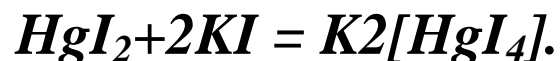
Нельзя использовать слишком большой избыток осадителя. Это может вызвать повышение растворимости осадка из-за образования кислых солей, комплексных соединений или же проявления амфотерных свойств в случае гидроксидов.

*Например, прибавление избытка  $H_2SO_4$  при осаждении  $PbSO_4$  может вызвать частичное растворение осадка по реакции*



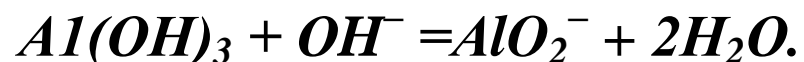
*При осаждении ионов  $Ag^+$  соляной кислотой в виде  $AgCl$  растворимость осадка  $AgCl$  повышается вследствие образования комплексного соединения  $H[AgCl_2]$ . Иногда комплексообразование даже препятствует использованию*

*реакции для целей гравиметрического анализа. Например, осадок  $HgI_2$  при малейшем избытке  $KI$  переходит в раствор вследствие образования комплексной соли по уравнению*



*Поэтому эмпирическое правило о полуторном избытке осадителя нельзя применить к данной системе.*

*При осаждении ионов  $Al^{3+}$  в виде гидроксида избыток реактива может привести к растворению осадка вследствие амфотерности данного гидроксида:*



***Во многих случаях прибавление небольшого избытка осадителя вызывает значительное понижение растворимости и способствует полноте осаждения.***

## На полноту осаждения влияют:

- **ПР;**
- **недостаток или избыток осадителя,**
- **температура** (*увеличение или снижение растворимости при повышении температуры*),
- **кислотность или щелочность среды** (*концентрация ионов  $H^+$* ),
- **солевой эффект** (*в избытке кислоты*),
- **возможность комплексообразования** (*в избытке кислоты*),
- **способность к коллоидообразованию** (*коллоидные растворы образуют гидрофильные вещества:  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $AgCl$ ; в таких случаях необх. меры по разрушению КР: энергичное перемешивание и нагревание, добавление электролитов, напр. разбавленной  $HNO_3$  при осаждении  $AgCl$  и т. п.)*),
- **дисперсности частиц**, размеры частиц осадка (*крупные кристаллы обладают меньшей растворимостью, чем мелкие*).

## **Механизм образования осадков**

В первый момент образуются чрезвычайно мелкие **зародышевые кристаллы**, которые не могут еще выпасть в осадок. В дальнейшем идет процесс укрупнения зародышевых кристаллов. Он протекает двумя различными путями: в одном случае образуются **кристаллические осадки**, в другом – **аморфные**.

Если выделение вещества из раствора преимущественно идет на поверхности зародышей кристаллов и последние постепенно растут, то в дальнейшем возникает кристаллический осадок.

Если зародышевые кристаллы соединяются в более крупные агрегаты и оседают на дно, то образуется аморфный осадок. Аморфные осадки фактически состоят из мельчайших кристаллов.

Особенно легко образуют аморфные осадки малорастворимые вещества. Чем больше концентрация раствора и чем меньше растворимость данного вещества, тем больше возникает зародышевых кристаллов. Ес-

ли зародышей очень много, то образуются мелкие кристаллы (при быстром смешивании концентрированных растворов).

Если растворы будут разбавленными и реактивы смешиваются постепенно, то зародышей образуется меньше, число образовавшихся кристаллов также будет меньше, но они будут крупными.

**Аморфные кристаллы имеют склонность превращаться в кристаллические.** Облик одного и того же кристалла в процессе роста может изменяться. При этом грани передвигаются, но углы между ними сохраняются. Но, достигнув определенных размеров, кристаллы в дальнейшем практически не растут. В случае, когда зародыши кристаллов объединяются в крупные агрегаты, образуются *аморфные осадки*, которые являются как бы *скрыто кристаллическими*.

## Условия осаждения кристаллических осадков

Для аналитических целей лучше работать с крупнокристаллическими осадками. Они легко отфильтровываются, меньше адсорбируют посторонние вещества. Мелкие кристаллы способны проходить через поры фильтра, что ведет к потере осадка и искажает результаты анализа.

Учитывая особенности механизма образования кристаллических осадков, можно создать *условия, которые способствуют получению более крупных кристаллов.*

Более крупные кристаллы образуются в таком растворе, который содержит меньше зародышевых кристаллов. Меньше зародышевых кристаллов будет тогда, когда при осаждении используют разбавленные растворы и при этом осадитель добавляют очень медленно, а в начальной стадии только по каплям. Росту образовавшихся зародышевых кристаллов способствует *перемешивание раствора*, в местах перемешивания не успевают возникнуть новые зародышевые кристаллы.

Для *уменьшения степени пересыщения* раствора нужно *повысить растворимость осадка*. Для этого осаждение проводят при нагревании из горячих растворов. Повышение температуры способствует быстрому растворению мелких кристаллов, и за счет этого увеличению крупных кристаллов.

Другой фактор повышения растворимости – *понижение рН раствора* (увеличение кислотности среды). (Например, при осаждении  $BaSO_4$  добавляют  $HNO_3$ , а осаждение кальция в виде оксалата ведут в кислом растворе.) Для достижения возможно большей полноты осаждения в конце операции *повышенную растворимость вновь понижают*. Это достигается добавлением избытка осадителя и регулированием кислотности раствора.

Несмотря на указанные меры, известная часть осадка выпадает в виде мелких кристаллов, способных проходить через поры фильтра. Но если осадок выдержать несколько часов или еще лучше до следующего дня, то при этом он претерпевает так называемое *созревание*, в ходе ко-

торого мелкие кристаллы растворяются и за счет этого увеличиваются более крупные. *Созреванию способствуют повышенная температура и перемешивание раствора.*

Учет всех факторов позволяет получить осадки, которые хорошо отфильтровываются, и дает возможность избежать потери вещества за счет повышенной растворимости.

### **Условия осаждения аморфных осадков**

Аморфные осадки возникают за счет слипания коллоидных частиц в крупные агрегаты, которые оседают из раствора в виде хлопьев. Поэтому при работе с аморфными осадками важно предотвратить *пептизацию* и вызвать коагуляцию. Для этого осаждение ведут в присутствии соответствующего *электролита-коагулятора* (эту роль очень часто выполняют различные соли аммония и кислоты).

Коагуляции способствует повышение температуры раствора, т.к. при этом разрушается гидратная оболочка коллоидных частиц и



уменьшается адсорбция ионов, которые придают частицам электрический заряд (*за счет этого заряда и за счет гидратной оболочки коллоидные частицы удерживаются во взвешенном состоянии и не выпадают в осадок*). Поэтому *осаждение аморфных осадков ведут из **нагретого*** анализируемого раствора горячим раствором осадителя.

При использовании разбавленных растворов аморфные осадки получаются рыхлыми, с очень большой поверхностью и поэтому сильно адсорбируют посторонние вещества. Чтобы исключить это нежелательное явление, осаждение аморфных осадков ведут из достаточно концентрированных растворов. При этом ***раствор осадителя прибавляют быстро***. Усиление адсорбции за счет увеличения концентрации устраняют прибавлением большого объема горячей воды сразу же после завершения осаждения. При стоянии усиливается процесс адсорбции посторонних примесей большой поверхностью аморфного осадка, ему не дают стоять после осаждения, а ***сразу же отфильтровывают***.

## Соосаждение

Соосаждение – это захват примесей осадком микрокомпонента. *Примеси, захваченные осадком, очень часто сами по себе хорошо растворимы и в данных условиях не осаждаются. Явление соосаждения весьма распространено. Например, осадок  $BaSO_4$  может захватить из раствора  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ -ионы, а осадок  $Fe(OH)_3$  захватывает ионы  $Cu^{2+}$  при осаждении железа аммиаком. Сама медь с используемым осадителем  $NH_4OH$  дает хорошо растворимый аммиачный комплекс.*

Соосаждение вызывает значительные ошибки в качественном и количественном анализе. Но его можно использовать **для предварительного концентрирования следов элементов**. После проведенного концентрирования определение проводят уже известными методами. Этим пользуются в химии *рассеянных, редких и радиоактивных элементов*.

Определяемые микрокомпоненты соосаждаются с каким-нибудь **носителем** (или **коллектором**).

*В роли коллектора используют малорастворимые неорганические, а также органические соединения (тригидроксиды железа и алюминия, карбонат кальция, сульфат бария, фосфат кальция). При определении очень малых количеств ионов свинца в воде, когда его нельзя осадить даже в виде самого малорастворимого соединения  $PbS$ , его соосаждают, используя в качестве коллектора  $CaCO_3$ .*

Соосаждение можно использовать для повышения специфичности реакций.

*Сульфат бария способен образовывать с  $KMnO_4$  смешанные кристаллы розового цвета, что позволяет отличить осадок  $BaSO_4$  от серы.*

## Причины соосаждения

- **Поверхностная адсорбция** (*осадок AgI адсорбирует из раствора ионы  $Ag^+$ , которые могут удерживать ионы с противоположным зарядом  $NO_3^-$ -ионы, т. е. осадок AgI будет загрязнен  $AgNO_3$* ).
- **Образование химических соединений** между осадком и соосаждаемой примесью.
- **Образование смешанных кристаллов**
- **Внутренняя адсорбция.**

В трех последних случаях примесь находится внутри осадка, такой вид соосаждения называют **окклюзией**. Примеси в этом случае нельзя удалить промыванием.

Соосаждение происходит во время образования осадка и необходимо его ослабить.

**Для ослабления соосаждения важно соблюдать**

- порядок сливания растворов,
- скорость приливания осадителя,
- концентрации используемых растворов.

**Эти моменты указываются в методиках и требуют неукоснительного выполнения.**

## 1.4. ОПЕРАЦИИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Гравиметрические методы, связанные с получением осадков, включают следующие операции:

- 1) отбор средней пробы;
- 2) взятие навески;
- 3) растворение навески;
- 4) осаждение определяемой составной части;
- 5) фильтрование и промывание осадков;
- 6) высушивание и прокаливание осадков;
- 7) взвешивание осадков;
- 8) вычисление результатов анализа.

## **Отбор средней пробы**

Состав отобранной средней пробы должен приближаться к среднему химическому составу большого количества исследуемого материала.

## **Взятие навески**

Из отобранной для анализа средней пробы, отражающей состав исследуемого материала, или же из предварительно очищенного от примесей вещества берут навеску. *Навеска* представляет собой строго определенное количество вещества, необходимое для выполнения анализа.

*При выборе размера навески учитывают:*

- 1) метод, с помощью которого проводят определение (грамм-метод, сантиграмм-метод, миллиграмм-метод);
- 2) при большой навеске достигается более высокая относительная точность определения;

- 3) при больших навесках осадок трудно отфильтровывать, промывать, прокалить;
- 4) при большой навеске удлиняется время выполнения анализа;
- 5) при малых навесках снижается точность определения.

При определении размера навески исходят из количества осаждаемой формы.

При обычных гравиметрических определениях масса аморфных осадков должна быть около 0,1 г, легких кристаллических осадков – около 0,1-0,2, тяжелых кристаллических осадков – 0,2-0,4, очень тяжелых кристаллических осадков – около 0,4-0,5 г.

При определении влажности или зольности различных материалов берут навеску в 1,0 2,0 г и даже больше.

При определении содержания примесей порядка 0,001 % навеску увеличивают до нескольких граммов и даже до нескольких десятков граммов.



Вещества, которые не выделяют паров и не поглощают из воздуха его составных частей, взвешивают на часовом стекле.

Вещества, способные выделять пары и взаимодействующие с атмосферой, взвешивают в бюксах.

### **Растворение навески**

Навеску переносят в чистый химический стакан или коническую колбу. В качестве растворителей используют дистиллированную воду, кислоты, смеси кислот, щелочи. Количество кислоты или щелочи, необходимое для растворения навески, рассчитывают по уравнению реакции с учетом концентрации растворителя.

При растворении может энергично выделяться газ. Пузырьки газа могут уносить капельки раствора. Чтобы исключить потери, стакан накрывают часовым стеклом, а в отверстие конической колбы вставляют воронку с короткой шейкой.

Выпаривание (уменьшение объема раствора) проводят химическом стакане или фарфоровой чашке на водяной бане (температура не должна превышать  $100^{\circ}\text{C}$ ) или на песочной бане.

### **Осаждение**

Осаждение проводят в стаканах вместимостью 200-250 мл. В большинстве случаев его ведут из горячих растворов. Необходимое количество осадителя берут в соответствии с расчетом. Для полноты реакции добавляют избыток растворителя 50% для нелетучих растворителей и 100-200% для летучих растворителей.

Для медленного добавления осадителя его наливают в бюретку со стеклянным краном, соответственно регулируя скорость вытекания. После осаждения и просветления жидкости над осадком проверяют полноту осаждения. Для этого 2-3 капли раствора осадителя прибавляют по стенке стакана и наблюдают появление мути в месте смешивания. При появлении даже легкой мути добавляют несколько миллилит-

ров осадителя, перемешивают раствор стеклянной палочкой и снова нагревают. После просветления жидкости вновь проверяют полноту осаждения. Кристаллические осадки следует фильтровать через несколько часов после осаждения, а еще лучше на следующие сутки. Аморфные осадки отфильтровывают горячими через 10-15 мин после осаждения. К фильтрованию приступают тогда, когда жидкость над осадком становится совершенно прозрачной.

### **Фильтрование и промывание осадков**

Аморфные и кристаллические осадки отфильтровывают через **беззольные бумажные фильтры**. Через бумажные фильтры не рекомендуется отфильтровывать осадки, которые разлагаются при сжигании (например,  $\text{AgCl}$ ).

По плотности бумаги различают *3 сорта бумажных фильтров*:

1) черная или *красная лента* – наименее плотные для отделения аморфных осадков гидроксидов, таких, как  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и др.;

2) *белая лента* – средней плотности для отделения большинства кристаллических осадков;

3) *синяя лента* – наиболее плотные для отделения мелкокристаллических осадков ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  и др.).

*Сначала на бумажный фильтр по палочке выливают из стакана маточный раствор. Оставшийся в стакане осадок взмучивают, добавляя небольшие порции дистиллированной воды или промывной жидкости. Эту операцию повторяют 2-3 раза.*

*Затем осадок переносят на фильтр. Для этого его смешивают с небольшим количеством дистиллированной воды или промывной жидкости. Образующуюся суспензию переливают по стеклянной палочке на фильтр. Для удаления частиц осадка, приставших к стенкам стакана, их протирают стеклянной палочкой с чистым каучуковым наконечником или маленькими кусочками беззольного фильтра. Эти кусочки потом бросают в фильтр с осадком. В стакане и на стеклянной палочке не должно быть частиц осадка.*

После перенесения всего осадка на фильтр приступают к его *про-мыванию на фильтре*. Для этого струю жидкости из промывалки направляют в воронку. Когда фильтр заполняется наполовину, жидкости дают стечь полностью с фильтра. Эту операцию повторяют несколько раз. При этом струю из промывалки направляют по краям фильтра сверху вниз по спирали, пока осадок не будет собран в глубине фильтра (рис. 1).

Промывание заканчивают, когда проверочная реакция покажет отрицательный результат на присутствие ионов-примесей.

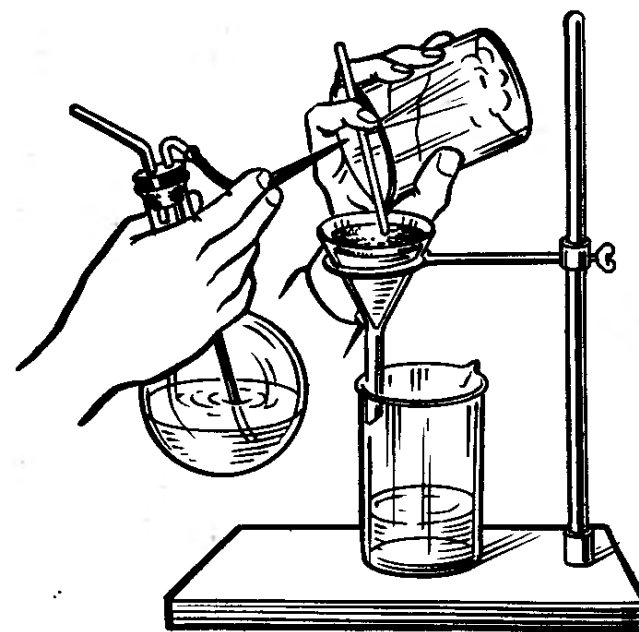


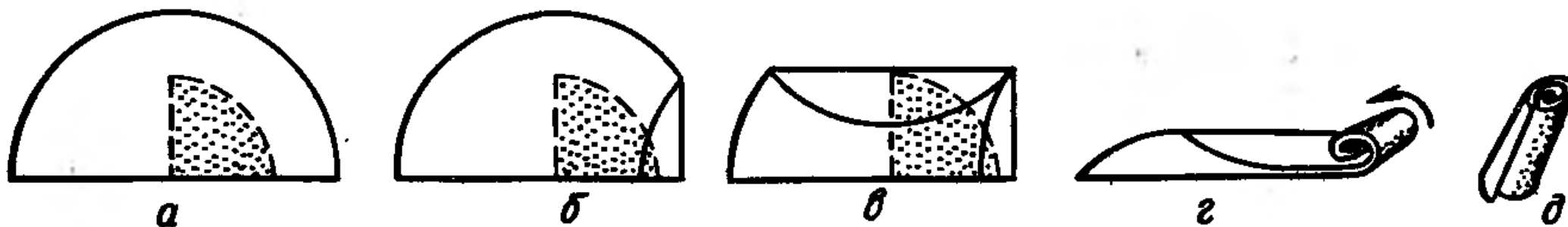
Рис. 1 Промывание

**Стеклянные фильтрующие тигли** удобны для отделения кристаллических осадков, если их не прокаливают, а высушивают. Для ускорения работы фильтрование можно вести под вакуумом. Через фильтрующие тигли нельзя отфильтровывать студенистые осадки.

### **Высушивание, прокаливание и взвешивание осадков**

Воронку с осадком закрывают фильтровальной бумагой и помещают в сушильный шкаф. При этом полное высушивание осадка не обязательно и не желательно, так как при складывании сухих фильтров с осадком возможны потери осадка в виде мелкой пыли. Слегка влажный фильтр легче укладывать в фарфоровый тигель.

Фильтр с осадком осторожно переносят в тигель пинцетом с полиэтиленовым наконечником или свертывают в спираль (рис. 2) и помещают в подготовленный тигель. Фарфоровый тигель должен быть предварительно доведен до постоянной массы.



а, б, в – сгибание краев фильтра; г – свертывание в спираль;  
 д – свернутый фильтр с осадком

Рис.2. Свертывание фильтра с осадком

Для прокаливания осадков применяют только фарфоровые фильтрующие тигли (выдерживают температуры от 300 до 1000 °С).

Прокаливание ведут на газовой горелке или в муфельной печи.

После прокаливания раскаленный тигель переносят щипцами на гранитную плиту приблизительно на 30 с. Затем тигель помещают в эксикатор приблизительно на 30 мин (до полного охлаждения). В эксика-



торе тигель переносят в весовую комнату и взвешивают. После взвешивания прокаливают еще 15-20 мин, затем вновь охлаждают в эксикаторе и опять взвешивают. Так продолжают до получения постоянной массы. Постоянная масса считается достигнутой тогда, когда разность между предыдущей и последующей массой составляет 0,0001-0,0002 г. Наименьшее из двух таких чисел берут как окончательное.

## 1.5 РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

В гравиметрическом анализе рассчитывают:

- 1) размер навески;
- 2) количество растворителя, необходимое для растворения навески;
- 3) количество осаждаемого реактива;
- 4) результаты анализа.

Расчеты по 1, 2 и 3-му пунктам ведут приближенно. В этом случае необходимо знать 1-2 значащие цифры. Вычисление результатов анализа (п. 4) ведут с той точностью, которая отвечает точности взвешивания.

**Пример 1.** *Рассчитать размер навески железной руды, содержащей около 25% железа. Железо будет осаждаться в виде  $Fe(OH)_3$ .*

Поскольку осадок  $Fe(OH)_3$  является аморфным, его масса должна быть около 0,1 г. Вычислим, сколько железа необходимо, чтобы иметь 0,1 г осадка  $Fe(OH)_3$ . Для этого составим соответствующую пропорцию, беря округленные значения молярной массы  $Fe(OH)_3$  (107 г/моль) и молярные массы Fe (56 г/моль):

$$\begin{array}{l|l} 56 \text{ г} & -107 \text{ г} \\ x \text{ »} & -0,1 \text{ »} \end{array} \quad \left| \quad x = \frac{56 \cdot 0,1}{107} = 0,05 \text{ г.} \right.$$

Найдем теперь, сколько нужно взять руды, чтобы в ней было 0,05 г Fe. Для этого составим новую пропорцию, в которой через  $y$  обозначим размер навески:

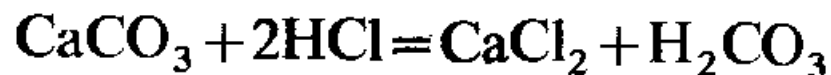
$$\begin{array}{l|l} 0,05 \text{ г} & -25 \text{ г} \\ y \text{ »} & -100 \text{ »} \end{array} \quad \left| \quad y = \frac{0,05 \cdot 100}{25} = 0,2 \text{ г.} \right.$$

Размер навески должен быть около 0,2 г.

Расчет количества растворителя для растворения навески и количества осаждающего реактива также ведут, опираясь на **закон эквивалентов** и на использование пропорций. Для обеспечения полноты реакции нелетучих реактивов берут в полтора раза больше, а летучих – в 2-3 раза больше.

**Пример 2.** *Сколько миллилитров 0,5 М раствора HCl потребуется для растворения 0,5 г мела при двукратном избытке хлороводородной кислоты?*

Напишем уравнение реакции:



Из этого равенства видно, что на 100 г CaCO<sub>3</sub> пойдет 73 г HCl. Рассчитаем, в каком объеме 0,5 М раствора HCl содержится 73 г HCl. Используя формулу

$$m=cMV,$$

где  $m$  – масса кислоты, г;  $c$  – молярная концентрация HCl;  $M$  – молярная масса HCl;  $V$  – объем HCl, л.

Найдем объем:  $V = \frac{73}{0,5 \cdot 36,5} = 4$  л. Следовательно, 73 г HCl содержатся в 4 л или 4000 мл 0,5 М раствора.

Составим пропорцию:

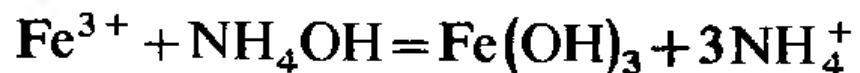
для растворения 100 г CaCO<sub>3</sub> необходимо 4000 мл 0,5 М HCl  
» » » » » 0,5 » CaCO<sub>3</sub> » x » 0,5 М HCl.

$$x = \frac{0,5 \cdot 4000}{100} = 20 \text{ мл.}$$

С учетом двукратного избытка необходимо взять  $20 \cdot 2 = 40$  мл 0,5 М HCl.

**Пример 3.** *Какой объем 2 М раствора аммиака необходим при тройном избытке для осаждения ионов Fe из раствора, если было растворено 0,1 г железа?*

Напишем уравнение реакции



Из равенства видно, что на 56 г железа необходимо 105 г  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Определим, в каком объеме содержится 105 г  $\text{NH}_4\text{OH}$ , исходя из формулы  $m=cMV$ . После подстановки имеем  $105 = 2 \cdot 35 \cdot V$ . Отсюда  $V=1,5$  л, или 1500 мл. Объем, необходимый для осаждения 0,1 г железа в соответствии с уравнением реакции, найдем из пропорции:

$$\begin{array}{l|l} 56 \text{ г} & \text{---} 1500 \\ 0,1 \text{ г} & \text{---} x \end{array} \quad \left| \quad x = \frac{0,1 \cdot 1500}{56} = 2,7 \text{ мл.} \right.$$

При тройном избытке необходимо взять  $2,7 \cdot 3 \approx 8$  мл 2 М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

**Результаты гравиметрических определений** обычно выражают в процентах, реже – в единицах массы.

Если анализируют металлы или их сплавы, то результат относят к химическим элементам, например %Fe, %Mn, %C, %S.

Если анализируют силикаты, горные породы и другие вещества, содержащие кислород, то результат анализа выражают в виде содержащихся в них оксидов, например %SiO<sub>2</sub>, %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %FeO, %CaO, %P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, %K<sub>2</sub>O и т.д.

Если определяемая составная часть (элемент, вода, зола, оксид) выделена в той форме, в какой выражают ее содержание в пробе, то для нахождения содержания  $x$  (в %) используют формулу

$$x = \frac{m_0 \cdot 100}{m_H},$$

где  $m_0$  – масса выделенной составной части;  $m_H$  – масса навески.

## 2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### 2.1 ХАРАКТЕРИСТИКА ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Титриметрический анализ – метод количественного анализа, в котором измеряют количество реактива, затраченного в ходе химической реакции.

В титриметрическом анализе используют точное измерение объемов реагирующих веществ. Титриметрические методы дают большой выигрыш во времени, поэтому их так широко используют в химических лабораториях.

В титриметрическом анализе реакцию проводят между двумя растворами и как можно точнее определяют момент завершения реакции между обоими веществами. *Зная концентрацию одного, можно установить и точную концентрацию другого.*



Гравиметрический и титриметрический анализы основаны на законе эквивалентов. Точность титриметрических определений несколько ниже точности гравиметрических определений.

## 2.2 РЕАКЦИИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

В титриметрии находят применение реакции

- кислотно-основного взаимодействия,
- окислительно-восстановительные реакции,
- реакции комплексообразования
- реакции осаждения.

Средой для осуществления реакции служит не только вода, но и самые разнообразные растворители – различные безводные кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая, серная и др.), жидкий аммиак, гидразин, пиридин, бензол, толуол, хлороформ, спирты (метиловый, этиловый, пропиловый и др.), кетоны, диоксан.

## **Реакции должны удовлетворять следующим требованиям.**

1. Реакция должна протекать достаточно быстро.
2. Реакция должна быть практически необратимой. В отличие от гравиметрии нельзя использовать избыток реактива для смещения химического равновесия.
3. Для всякой используемой реакции необходимы методы, позволяющие установить момент завершения реакции. Если такого метода нет, то такая реакция не может быть использована.
4. Концентрация одного из используемых веществ должна быть известна с достаточной точностью и в течение определенного времени она не должна изменяться.
5. Желательно, чтобы реакция протекала при обычных условиях.

## 2.3 КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ТИТРИМЕТРИИ

В зависимости *от природы используемых растворителей*:

1. Методы, основанные на использовании *водных* растворов.
2. Методы, основанные на использовании *неводных* растворителей.
3. Методы, основанные на использовании *смешанных* растворителей.

В зависимости *от типа химических реакций* выделяют:

1. Методы кислотно-основного титрования или методы нейтрализации, основанные на реакции между кислотным и щелочным реагентами.
2. Методы окисления-восстановления, основанные на взаимодействии между окислителем и восстановителем.
3. Методы комплексообразования, основанные на образовании малодиссоциирующих комплексных ионов или молекул.
4. Методы осаждения, основанные на реакциях образования малорастворимых соединений.
5. Методы, основанные на использовании реакций с применением ионитов.

В зависимости *от способа определения* (или индикации) *конца титрования* выделяют:

1. **Индикаторное** титрование, основанное на применении индикаторов, т. е. веществ, способных менять окраску в конце титрования.

2. **Потенциометрическое** титрование, в котором роль индикатора выполняет электрод, потенциал которого зависит от концентрации одного из веществ, взаимодействующих в данной реакции.

3. **Амперометрическое** титрование. В этом случае раствор помещают в электролизер, снабженный капельным ртутным катодом и большим ртутным анодом. При титровании уменьшается как концентрация свободных ионов металла, так и сила тока. Наиболее резкий скачок наблюдается в конце титрования. Метод применяют для определения катионов, анионов и органических веществ. Кроме капельного ртутного электрода применяют твёрдые микроэлектроды.

4. **Кондуктометрическое** титрование, основанное на изменении электрической проводимости растворов в процессе титрования. Сначала электрическая проводимость может падать, а затем вновь возрастет. Для расчета строят график, на котором пересекаются две прямые; точка пересечения соответствует эквивалентности.

5. **Высокочастотное** титрование, в котором для установления конечной точки титрования используют переменные токи высокой частоты. Электроды не соприкасаются с раствором, поэтому Данный метод называют еще безэлектродной кондуктометрией.

6. **Оптические** методы, основанные на измерении светопоглощения в процессе титрования. Они применимы в тех случаях, когда существует линейная зависимость между светопоглощением и концентрацией определяемого вещества в анализируемом растворе.

В зависимости *от приемов определения* выделяют:

1. **Прямое** титрование, когда непосредственно (прямо) реагируют два раствора, концентрация одного из которых известна, а концентрация другого неизвестна. *Например, раствор кислоты ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) с известной концентрацией приливают по каплям к раствору щелочи с неизвестной концентрацией.* В большинстве случаев используют прямое титрование.

2. **Обратное** титрование (титрование по остатку). В некоторых случаях нельзя применить прием прямого титрования, например, если раствор *A* не реагирует с раствором *B* или же реагирует очень медленно, но существует третье вещество *C*, которое реагирует с *A* и *B*. В этом случае осуществляют реакцию между веществом *A* и веществом *C*, которое берут с заведомым избытком, и избыток вещества *C* заставляют прореагировать с веществом *B*. Если концентрации веществ *B* и *C* известны, то можно определить и концентрацию вещества *A*.

3. **Метод замещения.** Если вещества  $A$  и  $B$  не взаимодействуют между собой, можно найти вещество  $C$ , которое при взаимодействии с веществом  $A$  выделяют эквивалентное количество вещества  $D$ , которое взаимодействует с веществом  $B$ . По количеству выделенного вещества  $D$  можно определить количество вещества  $A$ .



## 2.4 СТАНДАРТНЫЕ РАСТВОРЫ. ФИКСАНАЛЫ

Применяемые в анализе растворы с точной концентрацией называют **рабочими** или **стандартными** растворами. Точную концентрацию таких растворов устанавливают несколькими способами.

1. Если вещество можно получить в химически чистом виде, оно устойчиво при хранении, сравнительно хорошо растворимо и если состав его строго соответствует определенной формуле, то точную концентрацию определяют по точной навеске (тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , щавелевую кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др.).

Титрованные растворы, полученные из точной навески вещества, называют **приготовленными**, а исходные или установочные вещества называют **первичными** стандартами.

Растворы с установленным титром называют **вторичными** стандартами.

Процесс установления точной концентрации называют **стандартизацией**.

В большинстве случаев в качестве стандартных растворов используют такие вещества, титр которых не может быть определен по точной навеске или это весьма затруднительно.

Растворы, титр которых устанавливают по другому веществу, называют **установленными**.

Широкое применение титрованные растворы, приготовленные из **фиксаналов** или **станцарт-титров**. *Фиксанал представляет собой запаянную стеклянную трубку с количеством вещества, необходимым для приготовления 1 л точно 0,1 н. или 0,01 н. раствора. Выпускают фиксаналы серной и хлороводородной кислот, гидроксидов калия и натрия, оксалата натрия, карбоната натрия, перманганата калия и др.*

## 2.5 СХЕМА ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Для проведения титриметрических определений необходимы стандартные или рабочие растворы, т. е. растворы с точной концентрацией. Иногда такие растворы можно приготовить по точной навеске.

Во многих случаях стандартные растворы готовят по грубой приближенной навеске, а точную концентрацию их определяют затем путем титрования. Для этого используют растворы установочных веществ.

**Приготовление растворов** включает 3 этапа:

- 1) расчет навески;
- 2) взятие навески;
- 3) растворение навески.

Если концентрацию раствора устанавливают по точной навеске, то ее взвешивают на аналитических весах, а затем растворяют в мерной колбе.

Если концентрация не может быть установлена по точной навеске, то навеску берут на технохимических весах, в случае жидких веществ отмеривают рассчитанный объем, а затем добавляют необходимое количество растворителя.

Растворение проводят в подготовленном сосуде, предназначенном для хранения раствора. Если предполагают выполнить большое число определений, то сразу готовят большой объем раствора.

Для определения точной концентрации таких растворов проводят *титрование*.

***Сущность титрования*** заключается в том, что два раствора заставляют взаимодействовать друг с другом, фиксируя момент эквивалентности. При этом один из растворов приливают к другому. Концентрация одного из них известна точно, а концентрация другого или неизвестна, или известна приближенно.

Титрование проводят не менее чем до трех сходящихся результатов.

Важнейшим моментом в титриметрическом определении является установка точки эквивалентности. Завершается определение расчетом результата анализа.

## 2.6 УСТАНОВЛЕНИЕ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

Точность титриметрических определений в значительной степени зависит от правильности установления точки эквивалентности, или, иначе говоря, от индикации точки эквивалентности.

Все **способы индикации точки эквивалентности** можно разделить на три группы:

- 1) самоиндикация;
- 2) использование специальных индикаторов;
- 3) физико-химические способы.

1. В способах первой группы (самоиндикация) точка эквивалентности достигается точным добавлением титранта (т. е. раствора, которым титруют). В этом случае сам титрант играет роль индикатора. (*В методе перманганатометрии одна лишняя капля  $KMnO_4$  придаёт раствору бледную малиновую окраску.*)

*В аргентометрическом методе к раствору с бромид-ионами добавляют стандартный раствор  $AgNO_3$ . Приливание его заканчивают тогда, когда последующая капля раствора  $AgNO_3$  не вызывает образования новых количеств осадка  $AgBr$ . Титруемый раствор полностью просветляется над осадком. Такой прием называют **методом просветления**.*

*В методе **равного помутнения** титрование заканчивается тогда, когда две пробы, одну из которых принимают за стандарт, дают одинаковое помутнение. Такой метод требует большого навыка, его широко использовали для разработки индикаторных методов, в настоящее время им не пользуются.*

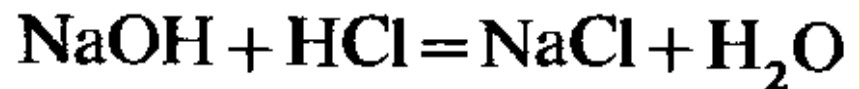
2. **Индикаторы** позволяют установить точку эквивалентности по изменению цвета, появлению или исчезновению мути, свечения. *В большинстве случаев индикатор вводят в анализируемый раствор, тогда его называют **внутренним**. Если же отбирают каплю раствора и смешивают ее с индикатором на белой фарфоровой пластинке или фильтровальной бумаге, то индикатор называют **внешним**.*

3. Физико-химические методы индикации можно применять и тогда, когда нет полноты протекания реакции между титрантом и титруемым веществом. Некоторые из них можно полностью автоматизировать. Физико-химические методы требуют значительных расходов на аппаратуру.



## Методы кислотно-основного титрования

Реакции в растворах между кислотами и основаниями. В классической химии реакцию между кислотой и основанием с образованием соли и воды называют реакцией **нейтрализации** и метод называют **методом нейтрализации**.



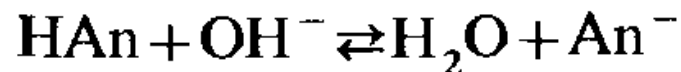
В качестве титрантов предпочитают использовать для получения лучших результатов либо сильные кислоты, либо сильные основания. С учетом этого можно выделить следующие системы.

1. Титрование сильной кислотой сильного основания.
2. Титрование сильным основанием сильной кислоты.

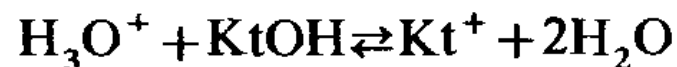
Обе эти системы основываются на уравнении



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



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



**Титрование сильным электролитом слабого электролита** в анализе не находит применения.

Метод кислотно-основного титрования широко применяется для определения разнообразных веществ: сильных и слабых кислот и оснований, многих солей, оксидов, азота, фосфора, бора.

Возможности метода кислотно-основного титрования были значительно расширены использованием неводных сред.

## Окислительно-восстановительное титрование

В окислительно-восстановительном титровании используют реакции, связанные с изменением степени окисления реагирующих веществ, т. е. реакции окисления – восстановления. Все методы в окислительно-восстановительном титровании основаны на количественном окислении или восстановлении анализируемого вещества. Другие названия для этих методов – *редоксиметрия*, *оксидиметрия*, *оксредметрия* происходят от соединения начальных слогов слов *reductio* (восстановление) и *oxydatio* (окисление).

Методы в окислительно-восстановительном титровании классифицируют в соответствии с применяемым титрованным раствором.

1. **Перманганатометрия.** Определение основано на использовании реакций окисления раствором перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ .

2. **Иодометрия.** Определение основано на использовании реакций окисления иодом или восстановления иодид-ионами.

3. **Хроматометрия.** Определение основано на использовании растворов дихромата или хромата калия, а иногда триоксида хрома.

4. **Броматометрия.** Метод основан на использовании реакций окисления раствором бромата калия  $\text{KBrO}_3$ .

5. **Ванадатометрия.** Метод основан на использовании реакций окисления раствором бромата калия  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ .

6. **Цериметрия.** Метод основан на использовании реакций окисления раствором бромата калия  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ .

## Молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей

Для нахождения молярной массы эквивалентов  $M_{эkv}$  в реакциях окисления-восстановления необходимо молярную массу  $M$  окислителя или восстановителя разделить на число электронов, присоединяемых или отдаваемых в данной реакции одной молекулой реагирующих веществ:

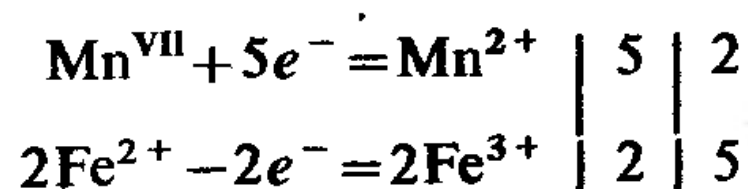
$$M_{эkv} = M / n.$$

где  $n$  – число электронов, присоединяемых или отдаваемых одной молекулой окислителя или восстановителя.

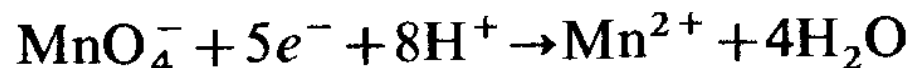
В перманганатометрии вычисление молярной массы эквивалентов проводят с учетом применяемой среды.

Рассчитаем молярную массу эквивалентов перманганата калия на примере окисления им солей железа (II) в кислой среде.

Реакция окисления происходит по уравнению



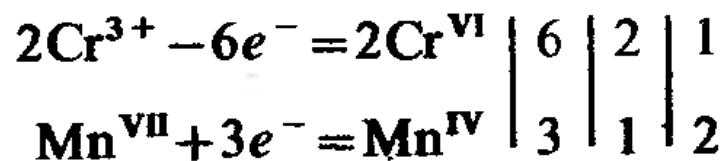
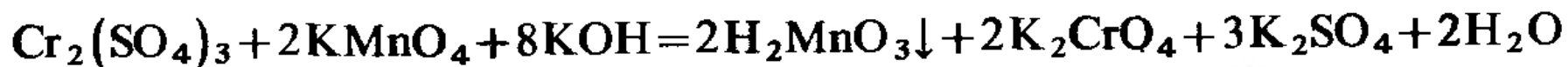
Mn(VII) принимает 5 электронов и восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$  Основное уравнение метода перманганатометрии будет:



Фактор эквивалентности будет равен  $1/5$ , а молярная масса эквивалентов  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде  $158,04:5 = 31,6$  г/моль.

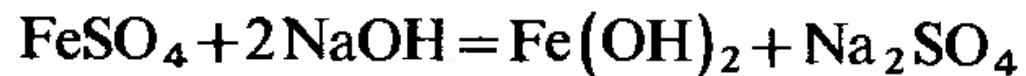
При окислении в щелочной или нейтральной средах Mn(VII) восстанавливается до Mn(IV), принимая 3 электрона, с образованием  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , выпадающего в виде бурого осадка.

Реакция окисления проходит по уравнению



Отсюда молярная масса эквивалентов  $\text{KMnO}_4$  в щелочной или нейтральной среде  $158,04:3 = 52,68$  г/моль. Фактор эквивалентности равен  $1/3$ . При расчете молярной массы эквивалентов солей железа(II), вступающих во взаимодействие с перманганатом калия, видим, что каждая молекула  $\text{FeSO}_4$ , окисляясь, отдает один электрон, поэтому его молярная масса эквивалентов равна молярной массе, т. е.  $151,9$  г/моль, а фактор эквивалентности равен  $1$ . Для сопоставления рассчитываем молярную массу эквивалентов в обменных реакциях, не изменяющих степени окисления железа(II).

Реакция взаимодействия соли железа(II) с гидроксидом натрия *без доступа воздуха* протекает по уравнению



Отсюда молярная масса эквивалентов  $\text{FeSO}_4$  в обменных реакциях будет равна:

Таким образом, при расчете молярной массы эквивалентов необходимо учитывать условия и химизм протекающей реакции.

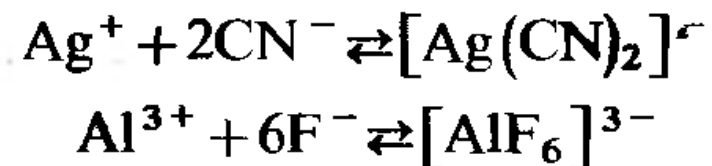
$$M_{\text{экв}}(\text{FeSO}_4) = \frac{151,9}{2} = 75,95 \text{ г/моль.}$$



# КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

## СУЩНОСТЬ МЕТОДОВ КОМПЛЕКСОМЕТРИИ

Методы комплексометрии основаны на реакциях комплексообразования, например:

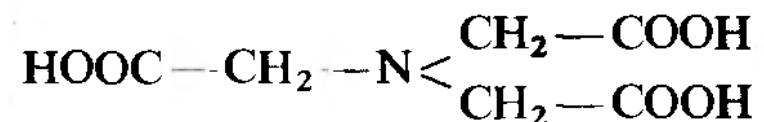


Методами комплексометрии можно количественно определять разные катионы ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и др.) и анионы ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.), склонные вступать в реакции комплексообразования.

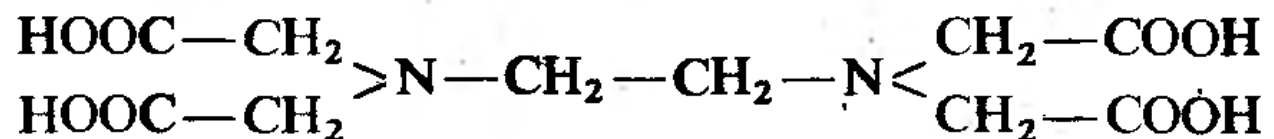
Особое положение среди методов комплексообразования занимает так называемая комплексометрия, основанная на применении реакций образования прочных комплексных соединений с нитрилотриуксусной, этилендиаминтетрауксусной и другими аминополикарбоновыми кислотами, дающими прочные комплексные соединения с  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и

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

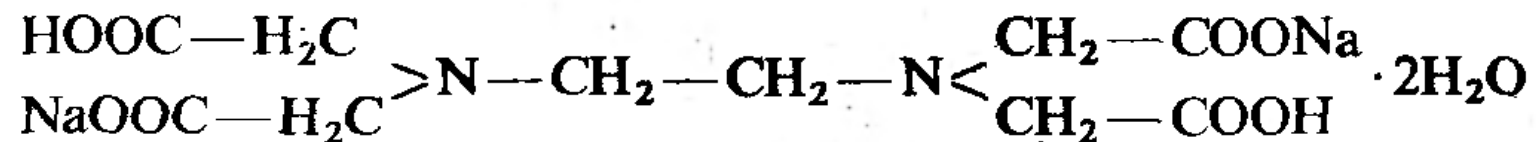
Трехосновная нитрилотриуксусная кислота НТА или  $\text{H}_3\text{Y}$ , где  $\text{Y}^{3+}$  – анион (комплексон I):



Этилендиаминтетрауксусная кислота ЭДТУ или  $\text{H}_4\text{Y}$  (комплексон II):



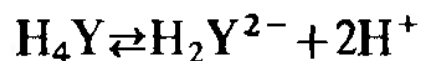
Двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  – ЭДТА (комплексон III, трилон Б). Этот реактив применяют наиболее часто:



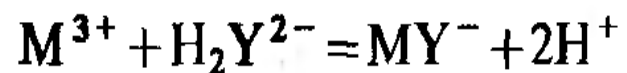
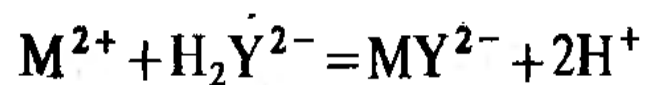
Этилендиаминтетрауксусная кислота  $\text{H}_4\text{Y}$  ведет себя как сильная двухосновная кислота. Из кривых нейтрализации были выведены константы диссоциации,  $\text{pK}$  которых при  $20^\circ\text{C}$  следующие:

$$\text{pK}_1 = 1,996; \quad \text{pK}_2 = 2,672; \quad \text{pK}_3 = 6,161; \quad \text{pK}_4 = 10,262.$$

При нейтрализации прежде всего отщепляются одновременно два иона водорода и затем последовательно два следующих, что доказывает существование различных анионов:



Комплексным соединениям двух- и трехзарядных катионов с этилендиаминтетрауксусной кислотой приписывается строение *клетчаточных* соединений. Образование указанных комплексных соединений этилендиаминтетрауксусной кислотой с двух- и трехзарядными катионами может быть выражено уравнениями:

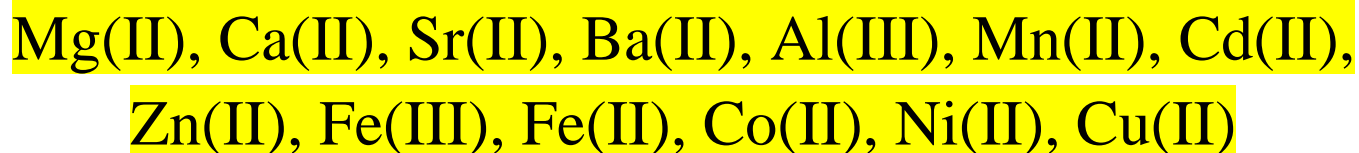


Способы объемного определения с помощью комплексонов можно подразделить на две группы. К первой группе относится прямое титрование раствором комплексона, ко второй – кислотноосновное титрование с использованием комплексона.

Как видно из приведенных уравнений, реакция образования комплексов с ЭДТА сопровождается накоплением кислоты в растворе, следовательно, связывание ионов  $H^+$  должно способствовать образованию

комплекса. Наиболее благоприятной для комплексообразования средой является рН 8-10. Поэтому титрование солей металлов ЭДТА проводят в присутствии аммонийного буферного раствора.

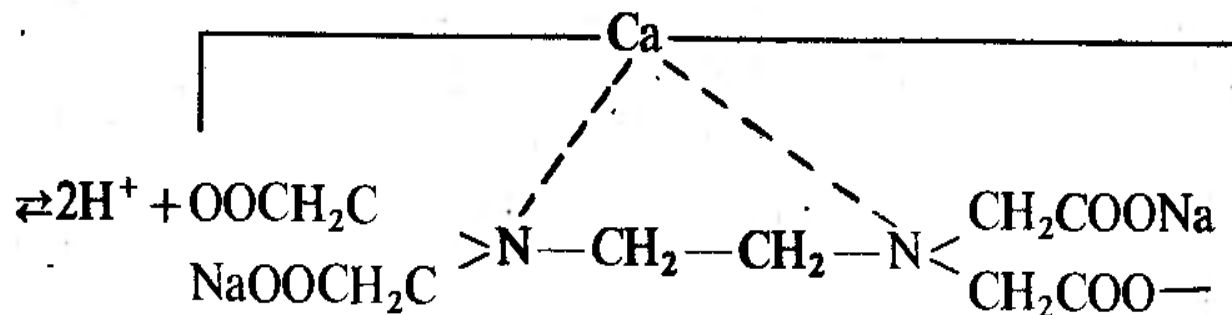
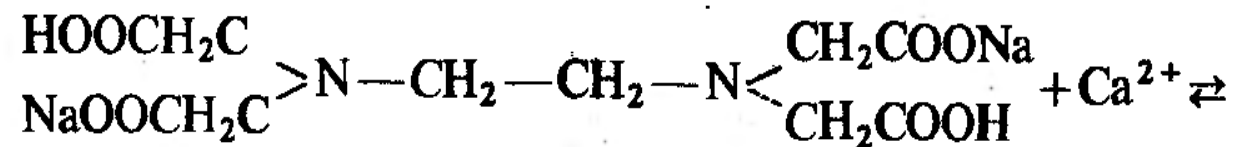
ЭДТА наряду с карбоксильными группами содержит **аминный азот**. Благодаря такому строению он является кислотой и комплексообразующим веществом. Внутрикислотные соли катионов



образуются с ЭДТА в результате:

1) замещения ионами металла комплексообразующих активных атомов карбоксильных групп ЭДТА (соединяются главными валентными связями) и

2) взаимодействия с третичной аминогруппой  $\equiv \text{N}$ , способной соединяться с ионами металла-комплексообразователя посредством координационной связи:



## ТИТРОВАНИЕ ПО МЕТОДАМ ОСАЖДЕНИЯ СУЩНОСТЬ МЕТОДОВ ОСАЖДЕНИЯ

Методы осаждения основаны на использовании реакций, которые сопровождаются образованием осадков. По этому признаку данные методы сходны с гравиметрическим анализом. Но в отличие от гравиметрических методов образовавшиеся осадки, как правило, не подвергают

исследованию. Их не фильтруют, не промывают, не взвешивают. Количество определяемого вещества находят так же, как и в других титриметрических методах.

Точка эквивалентности совпадает в этих методах с моментом прекращения дальнейшего образования осадка. Этот момент может быть установлен без применения индикаторов, но для этого необходим значительный навык. В большинстве случаев точку эквивалентности определяют с помощью индикаторов или же физико-химических методов (кондуктометрии, амперометрии).

Для титриметрических определений используют только незначительное число реакций осаждения. Прежде всего это реакция между ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{SCN}^-$ -ионами, реакции между ионами  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ -ионами, а также между ионами  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Широкому использованию в титриметрии реакций осаждения мешает обратимость процесса осаждения, незначительная скорость многих реакций осаждения, побочные явления при образовании осадка (сооса-

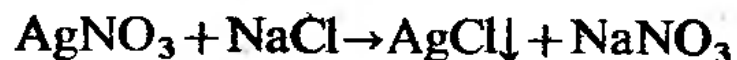
ждение, коллоидообразование, адсорбция) и трудности в определении точки эквивалентности.

Процесс титрования может быть охарактеризован кривой титрования, построенной в координатах: концентрации ионов, образовавших осадок, рассчитанных с помощью правила произведения растворимости, – объем титранта.

## КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ОСАЖДЕНИЯ

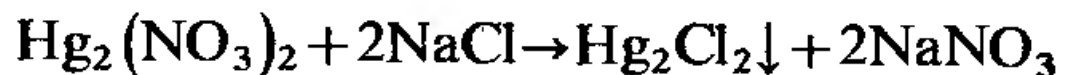
К наиболее известным методам осаждения относят аргентометрию, меркурометрию и тиоцианатометрию.

**Аргентометрия** основана на реакции образования малорастворимых солей серебра с галогенидами. В качестве титранта используют нитрат серебра:

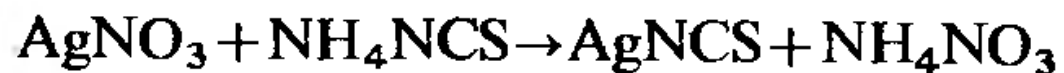




**Меркурометрия** основана на образовании малорастворимых солей ртути(I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  и т. д. В качестве титранта используют нитрат ртути(I):



**Тиоцианатометрия** основана на образовании малорастворимой соли серебра  $\text{AgNCS}$ . В качестве титранта используют тиоцианат калия или аммония ( $\text{KNCS}$  или  $\text{NH}_4\text{NCS}$ ):



## **КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ**

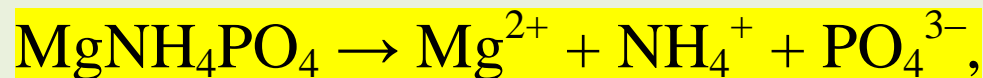
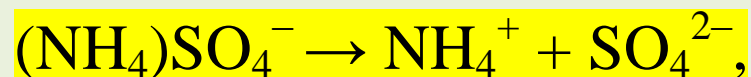
### **ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА**

#### **§1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ**

Изображая формулу любого вещества, указывают в определенной последовательности те химические элементы, которые входят в его состав. На первый взгляд может показаться, что для установления состава вещества необходимо выделить в чистом виде те элементы, которые его образуют. Например, для определения состава  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  нужно выделить азот, водород, серу и кислород, для определения состава  $\text{KNO}_3$  – калий, азот и кислород. На самом деле практическое решение этой за-

дачи чрезвычайно затруднительно. В химическом анализе используют те реакции, которые характерны для отдельных ионов. Для осуществления реакций анализируемое вещество переводят в водный раствор. Водные растворы веществ наиболее широко распространенных классов соединений, т. е. кислот, оснований и солей, представляют собой электролиты. Их поведение определяется теорией электролитической диссоциации.

Каждый отдельный электролит в той или иной степени диссоциирует, отщепляя ионы двух, трех видов:



Если известно, какие ионы находятся в данном растворе, то можно определить, какое вещество переведено в раствор. Зная левую часть уравнения, можно судить о ее правой части.

Например, если известно, что в растворе обнаружены ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , значит, взятое вещество представляет собой сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . В результате автоматически отпадает необходимость выделять азот, водород, серу и кислород для определения сульфата аммония.



