

Содержание	С.
1. Химические методы.....	4
1.1. Общее понятие о гравиметрии.....	4
1.2. Образование осадка.....	7
1.3. Старение осадка.....	9
1.4. Загрязнение осадка.....	11
1.4.1. Соосаждение.....	12
1.4.2. Способы уменьшения соосаждения.....	15
1.5. Условия получения осадка.....	16
2. Титриметрические методы.....	19
2.1. Сущность титриметрии.....	19
2.2. Стандартные растворы.....	22
2.3. Кривые титрования.....	24
2.4. Кислотно-основное титрование.....	29
2.4.1. Кривые титрования.....	29
2.4.2. Способы обнаружения точки эквивалентности.....	35
2.5. Комплексонометрическое титрование. Понятие о комплексонах.....	40
2.5.1. Рабочие растворы.....	41
2.5.2. Выполнение комплексонометрических определений.....	45
2.6. Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия).....	47
2.6.1. Окислительно-восстановительные системы.....	47
2.6.2. Основные факторы, влияющие на потенциал.....	51
2.6.3. Константы равновесия окислительно- восстановительных реакций.....	53
2.7. Кривые титрования.....	54
2.8. Влияние условий на ход кривых титрования.....	57
2.8.1. Определение точки эквивалентности.....	58
2.8.2. Окислительно-восстановительные индикаторы.....	59
Список литературы.....	61

1. Химические методы

В основе химических методов обнаружения и определения лежат химические реакции трех типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные и комплексообразования. Иногда они сопровождаются изменением агрегатного состояния компонентов. Наибольшее значение среди химических методов имеют гравиметрический и титриметрический. Эти аналитические методы называют классическими. Критериями пригодности химической реакции как основы аналитического метода в большинстве случаев являются полнота протекания и большая скорость.

Классические методы постепенно уступают место инструментальным. Однако они остаются непревзойденными по точности: относительная погрешность определения редко превышает 0,1–0,2 %, тогда как погрешность многих инструментальных методов – 2–5 %. Классические методы по-прежнему являются стандартными для оценки правильности определений. Основная область применения гравиметрии и титриметрии – прецизионное определение больших и средних количеств веществ.

1.1. Общее понятие о гравиметрии

Гравиметрический анализ заключается в выделении вещества в чистом виде и его взвешивании. Чаще всего такое выделение проводят осаждением. Реже определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения (метода отгонки). В ряде случаев гравиметрия – лучший способ решения аналитической задачи, например, при анализе образцов с содержанием определяемого компонента более 0,1 %, особенно если требуется проанализировать ограниченное число проб. Погрешность определения не превышает 0,1–0,2 %. Гравиметрия – это абсолютный (безэталонный) метод.

Недостатком гравиметрических методов является длительность определения, особенно при серийных анализах

большого числа проб, а также населективность – реагенты-осадители за небольшим исключением редко бывают специфичными. Поэтому часто необходимы предварительные разделения.

Гравиметрическое определение состоит из нескольких этапов:

1. Осаждение соединения, содержащего определяемое вещество (его называют осаждаемой формой).
2. Фильтрование полученной смеси для отделения осадка от надосадочной жидкости.
3. Промывание осадка для удаления надосадочной жидкости и адсорбированных примесей с его поверхности.
4. Высушивание при низкой температуре для удаления воды или при высокой температуре для превращения осадка в более подходящую для взвешивания форму (гравиметрическую форму).
5. Взвешивание полученного осадка.

Большинство аналитических методов использует зависимость между измеряемым физическим свойством y и количеством определяемого вещества (или его концентрацией), которая в идеальном случае (отнюдь не всегда) линейна:

$$c = ky,$$

где k – константа. Обычно значение k находят эмпирически, измеряя сигнал y от одного или более образцов с известной концентрацией. Из этого правила есть два исключения: гравиметрический и кулонометрический методы анализа. В гравиметрии k – это гравиметрический фактор F , который можно рассчитать непосредственно из общеизвестных констант. В общем случае:

$$F = \frac{a \text{ молекулярная масса определяемого вещества}}{b \text{ молекулярная масса гравиметрической формы}},$$

где a и b – числа, необходимые для уравнивания числа молей определяемого вещества в числителе и знаменателе (табл. 1.1).

К осадкам в гравиметрии предъявляют ряд довольно жестких требований.

Требования к осаждаемой форме. 1. Осадок должен быть практически нерастворимым. Определяемый компонент должен выделяться в осадок количественно, при этом его концентрация в растворе после осаждения не должна превышать 10 М. Осаждение считается количественным, когда остаточное количество осаждаемого вещества лежит за пределами точности взвешивания на аналитических весах (0,0002 г).

Таблица 1.1 – Гравиметрические факторы

Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	F
Cl	AgCl	$M_{Cl} / M_{AgCl} = 0,2474$
Ba	BaSO ₄	$M_{Ba} / M_{BaSO_4} = 0,5884$
SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	$M_{SO_4^{2-}} / M_{BaSO_4} = 0,4116$
S	BaSO ₄	$M_S / M_{BaSO_4} = 0,1374$
Fe	Fe ₂ O ₃	$2M_{Fe} / M_{Fe_2O_3} = 0,6994$
Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	$2M_{Fe_3O_4} / 3M_{Fe_2O_3} = 0,9666$
Mg	Mg ₂ P ₂ O ₇	$2M_{Mg} / M_{Mg_2P_2O_7} = 0,2184$
MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	$2M_{MgO} / M_{Mg_2P_2O_7} = 0,3622$
P ₂ O ₅	Mg ₂ P ₂ O ₇	$M_{P_2O_5} / M_{Mg_2P_2O_7} = 0,6378$
Ni	NiC ₈ H ₁₄ N ₄ O ₄ (диметилглиоксимат никеля, Ni(Dm) ₂)	$M_{Ni} / M_{Ni(Dm)_2} = 0,2032$

2. Осадок должен выделяться в форме, удобной для его отделения от раствора и промывания, и по возможности быть крупнокристаллическим, если он кристаллический, или хорошо скоагулированным, если он аморфен. Важно, чтобы он был однородным по дисперсности.

3. Осадок должен быть чистым, т. е. не содержать посторонних примесей.

Требования к гравиметрической форме

1. Гравиметрическая форма должна быть стехиометрическим соединением известного состава.
2. Она должна быть устойчива.
3. Желательно, чтобы значение F было мало (для снижения относительной погрешности результата определения нужного компонента).

Для выполнения этих требований необходимо соблюдать условия, которые легко сформулировать, если разобраться в механизме образования осадка.

1.2. Образование осадка

При добавлении реагента-осадителя к раствору осаждаемого вещества образования твердой фазы не наблюдается более или менее длительный период. Даже если достигнуто произведение растворимости, т. е. содержание осаждаемого вещества равно или превышает растворимость, система остается гомогенной. Раствор, концентрация которого выше растворимости, является пересыщенным. Такой раствор метастабилен, хотя и может существовать в отсутствие центров кристаллизации (которыми могут быть, например, пылинки) долгое время. Он играет роль переходного состояния. Для пересыщенного раствора существует некоторая предельная концентрация, называемая сверхрастворимостью, выше которой система становится неустойчивой, появляются мельчайшие твердые частицы – зародыши, и система из гомогенной переходит в гетерогенную.

Растворимость и сверхрастворимость зависят от температуры и природы вещества. Если добавлять к раствору осаждаемого иона осадитель в количестве, не превышающем сверхрастворимость, то осадка сначала не будет, затем при достижении сверхрастворимости образуются первые зародыши. Если теперь добавить осадитель в количестве, не превышающем сверхрастворимость, новые зародыши не образуются, и осадитель тратится на рост уже имеющихся частиц. В этом случае следует ожидать образования крупнокристаллического осадка. В

противном случае, если сверхрастворимость будет превышена сразу или же будет постоянно превышать при добавлении осадителя, то будут появляться все новые зародыши, на рост их не хватит вещества – в результате осадок будет мелкодисперсным.

Например, несмотря на близкую растворимость осадков BaSO_4 ($K_s = 1,3 \cdot 10^{-10}$) и AgCl ($K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$), сверхрастворимость для BaSO_4 больше растворимости в 30 раз, а для AgCl менее чем в 2 раза. Превысить сверхрастворимость для AgCl легче, чем для BaSO_4 , в результате осадок сульфата бария – кристаллический, AgCl – аморфный, состоящий из множества мелких частиц. Ясно, что сверхрастворимость малорастворимых осадков легко превысить, даже если она достаточно сильно отличается от растворимости и осадитель добавлять маленькими порциями.

Образование зародышей может быть спонтанным (гомогенная нуклеация) и индуцированным (гетерогенная нуклеация). При гомогенной нуклеации зародыш появляется в результате скопления около одного центра группы ионов или ионных пар (под действием химических сил). При гетерогенной нуклеации ионы собираются вокруг посторонней твердой частицы (затравки, например пылинки); при этом ионы (или ионные пары) диффундируют к поверхности затравки и адсорбируются на ней. На практике имеет место гетерогенная нуклеация, поскольку в растворе всегда достаточно посторонних твердых частиц. К сожалению, основные теоретические положения относятся к спонтанной нуклеации.

Рассмотрим образование зародышей с термодинамической и кинетической точек зрения. Зародыш – очень маленькая частица, поэтому большинство образующих его ионов находится на внешней части – гранях, ребрах, углах. Такие ионы обладают повышенной свободной энергией, так как силы, действующие со стороны свободных ионов, больше, чем со стороны растворителя. Зародыш с максимальным поверхностным натяжением называется критическим. Он играет роль активированного комплекса в химической реакции. Все зародыши, не достигшие критического размера, распадаются, а достигшие его – растут. Процесс

образования зародышей проходит индукционный период, продолжительность которого зависит от концентрации и природы ионов:

$$t=kc^n,$$

где $n = 2,5 - 9$.

Относительно размеров критического зародыша нельзя сделать категорического утверждения. На основании термодинамического подхода (исходя из значений поверхностного натяжения) он должен содержать около ста ионов. Если же исходить из прямой зависимости индукционного периода от скорости образования зародышей, то критический зародыш должен быть очень небольшим (от 2 до 9 ионов), например $(CaF_2)_3$, $(BaSO_4)_4$. И тот и другой подходы основаны на допущениях, вряд ли приемлемых для окончательных решений.

Рост частиц включает две стадии: диффузию вещества к поверхности и кристаллизацию. Какая из этих стадий будет лимитирующей, зависит от скорости осаждения и концентрации реагирующих ионов. При медленном осаждении лимитирующей скоростью стадией является кристаллизация, частица при этом окружена однородным слоем осаждающихся ионов и в результате получают кристаллы более или менее правильной формы. При высоких концентрациях ионов лимитирующей стадией может стать диффузия. Тогда подвод вещества к углам и ребрам будет больше, чем к граням. В результате получают нити, усы, дендрита, кристаллы неправильной формы с большой поверхностью.

К искажению правильной формы приводят также дефекты в кристаллах (трещины, винтовая дислокация и др.). В этом случае новые ионы стараются занять места подальше от углов и ребер, поскольку угловые и реберные ионы обладают наибольшей поверхностной энергией. В результате грань кристалла растет ступеньками. На практике кристаллы всегда несовершенны.

1.3. Старение осадка

После образования осадка с ним происходит ряд необратимых физико-химических процессов, приводящих к уменьшению энергии и структурным изменениям и называемых *старением* осадка.

Важнейшими из этих процессов являются перекристаллизация первоначально получившихся частиц, переход метастабильных состояний в стабильные, термическое старение вследствие теплового движения ионов, химическое старение в результате изменения состава осадка. Все эти процессы играют важную роль при проведении гравиметрического анализа и в большинстве случаев благоприятно влияют на гравиметрические свойства осадков.

При *перекристаллизации* кристаллы растворяются и осаждаются снова. Скорость перекристаллизации определяется соотношением скоростей обоих процессов, поэтому она зависит от природы осадка и условий. С ростом растворимости растет скорость всего процесса, следовательно, подкисление маточного раствора и повышение температуры способствуют перекристаллизации. Более растворимые осадки перекристаллизуются быстрее, однако кинетический фактор может оказаться решающим. Например, бромид серебра перекристаллизуется очень быстро, а гидрат оксида железа (III) – месяцами, но в то же время сульфат бария, с растворимостью, близкой к бромиду серебра, изменяется гораздо медленнее AgBr , поскольку константа скорости растворения BaSO_4 меньше, чем у AgBr .

Одним из процессов, протекающих при перекристаллизации, является *оствальдовское созревание* – перенос вещества от мелких частиц к крупным. Поверхностное натяжение у мелких частиц больше, чем у крупных, поэтому мелкие частицы растворяются, а крупные растут за их счет. Оствальдовское созревание характерно для веществ с высоким поверхностным натяжением (BaSO_4 , PbCrO_4).

Перекристаллизация осадков, в которой частицы слабо связаны между собой, например AgCl , приводит к укреплению контактов, возникающих между частицами при коагуляции, вследствие оседания дополнительных ионов в местах их сцепления и удаления слабо связанной воды. При этом устойчивость к пептизации повышается. Возникновение мостиков между частицами приводит к получению легко фильтрующихся агрегатов (друз). При перекристаллизации структура

кристалла совершенствуется, исправляются дефекты, осадок очищается от посторонних ионов.

Термическое старение связано с колебанием ионов в решетке. Амплитуда колебаний увеличивается при повышении температуры. При этом ионы, которые при осаждении по каким-то причинам не встали на положенное им место, могут занять его и остаться там, поскольку оно отвечает минимуму свободной энергии; примеси выталкиваются и, если они летучи, удаляются. Наиболее эффективно термическое старение при температуре, в два раза меньшей температуры плавления.

Особый случай старения наблюдается для оксалата кальция, который при комнатной температуре осаждается в виде смеси дигидрата и тригидрата. При нагревании эти продукты становятся метастабильными по отношению к моногидрату. В результате превращения *метастабильных модификаций в устойчивую форму* – моногидрат – соосажденные примеси при нагревании в основном удаляются.

При *химическом старении* осадок может перейти в другую кристаллическую модификацию или полимеризоваться. Один из видов химического старения наблюдается в случае осадков гидратированных оксидов. Например, рентгенографическое исследование аморфного осадка гидратированного оксида алюминия, полученного при комнатной температуре, обнаруживает структуру бёмита – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При старении бёмит превращается в байерит – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – метастабильный гидрат, который очень медленно переходит в стабильную форму $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (гиббсит). Наконец, при высоких температурах образуется негигроскопичный продукт алунд – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1.4. Загрязнение осадка

Получить абсолютно чистый осадок невозможно. Посторонние вещества попадают в осадок в результате совместного осаждения, соосаждения и последующего осаждения.

При *совместном осаждении* одновременно превышаете произведение растворимости осаждаемого и постороннего

соединений. Например, при pH 2-3 совместно осаждаются гидраты оксидов железа (III) и алюминия.

Последующее осаждение наблюдается, если осаждаемое и постороннее соединения имеют общий ион, но скорость образования осадка-примеси меньше. Тогда раствор после выпадения основного осадка остается: пересыщенным относительно примеси. Твердые частицы осадка могут служить затравкой для примеси, и через какое-то время происходит последующее осаждение постороннего соединения. Классическим примером, очень важным в гравиметрическом анализе, является последующее осаждение MgC_2O_4 на осадке $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Оксалат магния проявляет склонность к образованию пересыщенного раствора, вероятно, вследствие довольно высокой растворимости, а также комплексообразования с избытком $C_2O_4^{2-}$. Выпавшие частицы $CaC_2O_4 \cdot nH_2O$ служат зародышами для осадка MgC_2O_4 : на их поверхности адсорбируются оксалат-ионы, концентрация которых оказывается достаточной для превышения произведения растворимости MgC_2O_4 . В результате наблюдается замедленное осаждение оксалата магния.

При гравиметрических определениях совместное и последующее осаждение сводят к минимуму путем предварительного разделения и правильного выбора условий осаждения. Основной причиной загрязнения является соосаждение.

Соосаждение – это загрязнение осадка веществами, которые в данных условиях должны оставаться в растворе; другими словами, при соосаждении происходит захват примесей из ненасыщенного раствора. Например, осадок $BaSO_4$, полученный при добавлении раствора $BaCl_2$ к раствору Na_2SO_4 , содержит примеси ионов, входящих в состав и осадителя, и осаждаемого вещества. Примеси могут оказаться на поверхности осадка (*адсорбция*) и внутри его (*абсорбция*).

1.4.1. Соосаждение

По механизму захвата посторонних веществ различают несколько видов соосаждения: адсорбцию, окклюзию, образование твердого раствора (изоморфное соосаждение).

Адсорбция. Причиной адсорбции является нескомпенсированность заряда ионов на поверхности кристаллов. Количественно адсорбция зависит от: 1) общей площади поверхности осадка; 2) концентрации загрязняющих веществ; 3) температуры.

Очевидно, что адсорбция – главный источник загрязнения мелко кристаллических и аморфных осадков. Существует ряд правил, определяющих, какие из ионов будут адсорбироваться предпочтительнее.

1. Правило Панета – 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 степень ковалентности связи, чем больше поляризуемость аниона и поляризующая сила катиона. Сильнее всего 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 ее ребра. Схематически запишем это так: $\text{AgI} \cdot \text{Ag}^+ : \text{CH}_3\text{COO}^-$.

2. При прочих равных условиях преимущественно адсорбируется ион, концентрация которого больше. При этом может оказаться, что посторонний ион адсорбируется предпочтительнее собственного (специфическая адсорбция). Однако в гравиметрическом анализе всегда имеются в избытке ионы осадка: до осаждения – ионы осаждаемого вещества, после формирования осадка – ионы осадителя. Поэтому в первую очередь осадок адсорбирует собственные ионы, а какие именно, зависит от их концентрации.

3. Многозарядные ионы адсорбируются сильнее, чем однозарядные.

4. Преимущественно адсорбируются ионы примерно такого же размера, что и ионы решетки.

Количественно адсорбция описывается уравнениями, вид которых зависит от типа адсорбции. Адсорбция собственных (потенциалопределяющих) ионов подчиняется уравнению:

$$\frac{a}{m} = k \ln \frac{c_i}{c_o},$$

где a – количество адсорбированного иона; m – масса осадка; k – константа; c_o – концентрация ионов в изоэлектрической точке, т. е. при $a = 0$; c_i – концентрация ионов в растворе (все массы и количества должны быть выражены в одних единицах, например граммах или молях).

Окклюзия – это захват посторонних ионов в процессе образования осадка. Захват может осуществляться, во-первых, вследствие адсорбции ионов на поверхности растущих кристаллов по правилам, описанным выше, в процессе роста кристаллов примеси оказываются внутри осадка (*внутренняя адсорбция*), во-вторых, в результате захвата маточного раствора, попадающего в трещины и полости в осадке (инклюзив). Окклюзия – основной вид загрязнения осадков. Очевидно, что вид и количество примесей в осадке будут зависеть от скорости его формирования и порядка сливания растворов. Например, сульфат бария можно получить, прибавляя серную кислоту к раствору соли бария, и наоборот. В первом случае образующиеся кристаллы сульфата бария будут адсорбировать в процессе роста ионы Ba^+ и в качестве противоионов Cl^- , т. е. осадок будет преимущественно окклюдировать хлорид бария (возможна небольшая окклюзия и серной кислоты). Во втором случае кристаллы сульфата бария будут преимущественно адсорбировать ионы SO_4^{2-} и в качестве противоионов H_3O^+ . В этом случае осадок окклюдировать преимущественно серную кислоту (хотя возможна небольшая окклюзия и хлорида бария). Отсюда общее правило окклюзии: в осадке будут преобладать 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.

Образование твердых растворов (изоморфизм). Раствор одного твердого вещества в другом называется твердым. При образовании твердого раствора один из ионов замещается в кристаллической решетке другим ионом при условии, что заряд их одинаков, размеры близки (разница до 10–15 %), а строение кристаллической решетки

(сингония) обоих соединений одинаково. Например, изоморфно сосаждаются тетрароданомеркуриаты Zn^{2+} ($r_i = 0,83 \text{ \AA}$), Co^{2+} ($r_i = 0,78$), Cu^{2+} ($r_i = 0,80$), Fe^{2+} ($r_i = 0,80$) и Ni^{2+} ($r_i = 0,74$). Поэтому при осаждении $ZnHg(SCN)_4$ (белого цвета) в присутствии даже очень малых количеств этих ионов получают смешанные кристаллы. Небольшая разница в размерах ионов приводит к деформации решетки и, как следствие, к изменению окраски осадка (осадок голубой в присутствии Co^{2+} , фиолетовый в присутствии Cu^{2+} , серо-зеленый в присутствии Ni^{2+}), что используется для обнаружения ионов. Изоморфно сосаждаются $BaSO_4$ и $RaSO_4$ ($r_{Ba^{2+}} = 1,43 \text{ \AA}$, $r_{Ra^{2+}} = 1,52 \text{ \AA}$).

Возможно также замещение пары ионов кристаллической решетки парой посторонних ионов, если их суммарные размеры близки, а сингония соединений одинакова. Типичным примером служит изоморфное сосаждение $BaSO_4$ и $KMnO_4$, $BaSO_4$ и KBF_4 .

1.4.2. Способы уменьшения сосаждения

Для уменьшения адсорбции необходимо увеличение среднего размера частиц (приемами, описанными в предыдущем разделе), повышение температуры и промывание осадка промывными жидкостями. При этом можно использовать обменную адсорбцию, заметив адсорбированную нелетучую примесь на летучую. Например, при промывании осадка Ag_2O , загрязненного ионами Na^+ , азотной кислотой поверхность оказывается загрязненной летучей HCl . При выборе промывной жидкости следует принимать во внимание характер примесей и свойства осадка. Так, малорастворимый кристаллический $BaSO_4$ обычно промывают водой. Сравнительно растворимые осадки промывают разбавленными растворами, содержащими ионы осадителя. Например, осадок $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ промывают раствором оксалата аммония. Аморфные осадки, склонные к пептизации, следует промывать раствором летучего электролита. Например, гидраты оксидов железа (III) и алюминия промывают раствором NH_4NO_3 , к которому добавляют немного NH_3 (для поддержания

нужного значения рН). Для устранения адсорбции можно воспользоваться также следующим приемом: добавлять осадитель до изоэлектрической точки, где адсорбция отсутствует (этот прием дает эффект, если эта точка находится в избытке осадителя).

Для борьбы с окклюдируемыми примесями наиболее эффективным приемом является переосаждение.

Осадок растворяют в подходящем растворителе (растворе кислоты и т. п.) и снова осаждают. Так как одной из причин окклюзии является адсорбция посторонних веществ в процессе роста, то ясно, что количество примесей в повторно осажденном осадке будет меньше (см. рис. 9.6).

Осадок очищается также при старении; особенно эффективна самоочистка мелкодисперсных осадков.

От изоморфно-соосажденных примесей освободится переосаждением или промыванием не удастся. Для снижения количества соосажденной примеси требуется несколько переосаждений, поэтому здесь нужны превентивные меры — изменение заряда или размера соосаждающегося иона, например комплексообразованием.

При осаждении органическими осадителями осадки получаются, как правило, более чистыми, чем при использовании неорганических осадителей.

1.5. Условия получения осадка

Итак, успех гравиметрического определения зависит от структуры осадка и размера его частиц, которые в свою очередь зависят от природы соединения и условий формирования осадка. Очевидно, для соединений с полярной связью, обладающих сравнительно большой растворимостью (BaSO_4 , $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ионы которых сравнительно мало гидратированы, можно надеяться на получение кристаллического осадка.

Условия получения кристаллических осадков.
Условия формирования крупных чистых кристаллов вытекают

из механизмов образования и загрязнения осадков, рассмотренных нами в предыдущих разделах:

1. Нужно уменьшить относительное пересыщение.
2. Избегать затравок, вызывающих индуцированную нуклеацию.
3. Замедлять осаждение.
4. Оставлять осадок под маточным раствором для старения.

Как снизить относительное пересыщение? Для этого следует вести осаждение при высокой температуре, уменьшать концентрацию ионов и увеличивать растворимость в процессе осаждения. Чтобы не превысить сверхрастворимость, нужно добавлять осадитель маленькими порциями при интенсивном перемешивании во избежание местного пересыщения. Вспомним, что растворимость является функцией температуры, ионной силы, а для соединений, в состав которых входит ион-основание, — функцией pH раствора.

Таким образом, условия осаждения кристаллических осадков можно сформулировать следующим образом: медленное добавление при интенсивном перемешивании к горячему разбавленному (при необходимости подкисленному) раствору осаждаемого вещества разбавленного раствора осадителя.

В каждом конкретном случае методика осаждения может быть различной (при сохранении основных условий). Например, осадок $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ осаждают на холоде из-за его сравнительно высокой растворимости ($K_s \sim 10^{-12}$). Для осаждения $BaSO_4$ раствор подкисляют соляной кислотой. При этом сульфат-ионы частично связываются в гидросульфат-ионы, что увеличивает растворимость почти вдвое. Осадок $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ при определении кальция получают добавлением аммиака к кислому раствору, содержащему оксалат аммония (pH~4). В таком растворе оксалат-ион существует в основном в виде $H_2C_2O_4$ и $HC_2O_4^{2-}$. При медленном добавлении аммиака равновесие



медленно смещается вправо и осадок получается крупнокристаллическим. В присутствии магния осадок не следует оставлять под маточным раствором во избежание последующего осаждения.

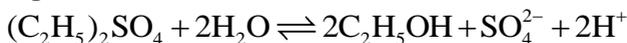
Особенно медленное поступление осадителя обеспечивается приемом, называемым осаждением из гомогенного раствора, или методом возникающих реагентов. Гомогенное осаждение осуществляют несколькими путями: регулированием pH, генерированием аниона или катиона осадителя, синтезом реагентов, испарением растворителя.

В качестве типичного примера первого способа приведем осаждение оксалата кальция мочевиной при гравиметрическом определении кальция. Мочевина настолько слабое основание, что добавление ее мало влияет на pH, но при нагревании до 85—100 °С она гидролизуеться



Получающийся карбонат-ион может реагировать с ионом гидроксония, гидрооксалат-ионом и другими кислотами.

Генерирование сульфат-ионов при гидролизе диэтилсульфата



приводит к гомогенному осаждению сульфата бария. Фосфат-ионы генерируются при гидролизе триэтилфосфата, оксалат-ионы - при гидролизе метилоксалата.

Добавление органических растворителей иногда приводит к полному растворению осадков, особенно осадков малорастворимых соединений с органическими лигандами. Медленным испарением растворителя можно регулировать протекание реакции осаждения. Этот прием используют при осаждении оксихинолинов металлов из водно-ацетоновых растворов.

Условия получения аморфных осадков. Если растворимость соединения мала, ионы сильно гидратированы, а связь ковалентная или неполярная, то осадок получается

скрытокристаллическим или аморфным. В этом случае для получения легко фильтруемого чистого осадка следует соблюдать следующие условия.

1. Вести осаждение из горячего раствора при перемешивании в присутствии электролита в количестве, достаточном для коагуляции осадка.

2. Оставить скоагулированный осадок не более, чем на один – два часа в горячем маточном растворе. При этом, вероятно, удаляется слабо связанная вода и в результате осадок становится более плотным.

Так же, как и при получении кристаллического осадка, можно использовать осаждение из гомогенного раствора. Например, регулировать рН при осаждении гидратов оксидов железа (III) и алюминия можно, применив мочевины, а также слабые основания типа формиат-иона, сукцинат-иона и т.п.

2. Титриметрические методы

2.1. Сущность титриметрии

Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах ($n_1 = n_2$). Так как $n = cV \cdot 10^{-3}$, где c – молярная концентрация эквивалента, а V – объем, в котором растворено вещество, то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение

$$c_1V_1 = c_2V_2.$$

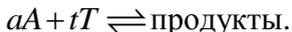
Следовательно, можно найти неизвестную концентрацию одного из веществ (пусть c_2), если известны объем его раствора и объем и концентрация прореагировавшего с ним вещества.

Зная молекулярную массу эквивалента M , находят массу вещества:

$$m_2 = c_2MV_o \cdot 10^{-3}. \quad (2.1)$$

Чтобы зафиксировать конец реакции, который называют точкой стехиометричности, или **точкой эквивалентности (ТЭ)**, раствор с известной концентрацией вещества (его называют титрантом, Т) постепенно, небольшими порциями, добавляют к

раствору определяемого вещества А. Этот процесс называют титрованием. После добавления каждой порции титранта в растворе устанавливается равновесие реакции титрования



Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям: 1) быть строго стехиометричной; 2) протекать быстро; 3) протекать количественно, поэтому константа равновесия должна быть высокой; 4) должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности.

Экспериментально конец титрования устанавливают по изменению цвета индикатора или какого-либо физико-химического свойства раствора. Эта точка, называемая **конечной точкой титрования (КТТ)**, в общем случае не совпадает с теоретически рассчитанной точкой эквивалентности.

В титриметрии используют реакции всех типов — с переносом протона, электрона, электронной пары, а также процессы осаждения (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Классификация титриметрических методов

Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов	Вещества, применяемые для приготовления титрантов
Кислотно-основное $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$. Окислительно-восстановительное $a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 =$ $= a\text{Red}_1 + b\text{Ox}_2$.	Ацидиметрия (H_3O^+). Алкалиметрия (OH^-). Перманганатометрия. Иодометрия. Дихроматометрия. Броматометрия. Иодатометрия. Цериметрия. Ванадатометрия. Титанометрия. Хромометрия. Аскорбинометрия.	HCl NaOH, Na ₂ CO ₃ KMnO ₄ I ₂ K ₂ Cr ₂ O ₇ KBrO ₃ KIO ₃ Ce(SO ₄) ₂ NH ₄ VO ₃ TiCl ₃ CrCl ₂

Продолжение табл. 2.1

<p>Комплексометрическое $M + L = ML$. Осадительное $M + X = MX \downarrow$ (тв.).</p>	<p>Меркуриметрия. Комплексонометрия. Аргентометрия. Меркурометрия</p>	<p>$Hg(NO_3)_2$ ЭДТА $AgNO_3$ $Hg_2(NO_3)_2$</p>
--	--	--

По способу выполнения различают прямое, обратное титрование и титрование заместителя.

При **прямом титровании**, титрант непосредственно добавляют к титруемому веществу. Такой способ применим только при выполнении всех требований, перечисленных выше.

Если скорость реакции мала, или не удастся подобрать индикатор, или наблюдаются побочные эффекты, например, потери определяемого вещества вследствие летучести, можно использовать прием обратного титрования: добавить к определяемому веществу заведомый избыток титранта T_1 , довести реакцию до конца, а затем найти количество непрореагировавшего титранта титрованием его другим реагентом T_2 с концентрацией c_2 . Очевидно, что на определяемое вещество затрачивается количество титранта T_1 , равное разности $c_{T_1}V_{T_1} - c_{T_2}V_{T_2}$.

Обычно при титриметрическом определении проводят несколько параллельных титрований. При этом возможны два варианта: метод пипетирования и метод отдельных навесок.

Метод пипетирования заключается в титровании равных порций раствора (аликвот V_x), отбираемых пипеткой из мерной колбы определенного объема V_o , в которой растворена навеска анализируемого вещества. Массу определяемого вещества m_A вычисляют по уравнению (2.1), подставляя в него среднее арифметическое из результатов параллельных титрований \bar{V}_T . При этом учитывают молекулярную массу

эквивалента определяемого вещества M_A и вводят коэффициент 10^{-3} , поскольку все объемы выражают в миллилитрах, а концентрация титранта c_T выражена в молях эквивалентов в литре:

для прямого титрования

$$m_A = \frac{c_T \bar{V}_T V_o M_A}{V_x} 10^{-3},$$

для обратного титрования

$$m_A (\text{в аликвоте}) = (c_{T_1} V_{T_1} - c_{T_2} V_{T_2}) \cdot M_A \cdot 10^{-3}.$$

Для нахождения процентного содержания следует учесть массу навески m :

$$w_A, \% = \frac{m_A}{m} 100.$$

Метод отдельных навесок заключается в том, что n навесок вещества (m_1, m_2 и т. д.), взятых на аналитических весах, растворяют в небольших объемах растворителя (знать их нет необходимости) и проводят титрование в каждом растворе. В этом случае количество вещества в каждой навеске равно $c_T V_T$ миллимоль и

$$w_A = \frac{1}{n} \left(\frac{c_T V_{T_1}}{m_1} + \frac{c_T V_{T_2}}{m_2} + \dots \right) M_A \cdot 10^{-3}.$$

Метод пипетирования более экспрессен и менее трудоемок, но и менее точен, чем метод отдельных навесок.

2.2. Стандартные растворы

Для титриметрического определения необходимо знать концентрацию титранта. Титрант с известной концентрацией называют стандартным раствором. По способу приготовления различают первичные и вторичные стандартные растворы.

Первичный стандартный раствор готовят растворением точного количества чистого химического вещества известного стехиометрического состава в определенном объеме растворителя. Вторичный стандартный раствор получают

следующим образом: готовят раствор с приблизительной концентрацией, близкой к желаемой, и определяют его концентрацию (стандартизируют) по подходящему первичному стандартному раствору.

Первичные стандартные вещества должны отвечать ряду требований.

1. Состав соединения должен строго соответствовать химической формуле. Оно либо выпускается промышленностью в высокочистом состоянии, либо легко подвергается очистке простыми методами, например перекристаллизацией. Содержание примесей не должно превышать 0,05 %, что примерно соответствует относительному стандартному отклонению при измерении массы навески.

2. Вещество должно быть устойчивым при комнатной температуре; вещества гигроскопичные или легко окисляющиеся атмосферным кислородом или поглощающие диоксид углерода непригодны. Вещество не должно претерпевать изменения при высушивании. Поэтому первичное стандартное вещество должно быть по возможности безводным и нелетучим. Можно использовать и кристаллогидрат, если его довести до определенной степени гидратации путем длительного выдерживания в атмосфере с постоянной относительной влажностью и затем сохранить эту степень гидратации во время взвешивания.

3. Вещество должно обладать по возможности большой молекулярной массой, чтобы уменьшить влияние неизбежной погрешности взвешивания.

Для приготовления многих стандартных растворов можно воспользоваться фиксанами. Фиксанал представляет собой ампулу, в которой запаяно точно известное количество стандартного вещества или раствора. Для приготовления раствора известной концентрации нужно разбить ампулу над специальной воронкой с пробивным устройством, перенести содержимое ампулы в мерную колбу подходящего объема и разбавить водой до метки. Однако, чтобы застраховаться от случайных погрешностей, следует стандартизировать даже

приготовленный таким образом раствор и периодически повторять стандартизацию (за исключением тех случаев, когда известно, что раствор совершенно устойчив).

Способы выражения концентрации стандартных растворов. Обычно концентрацию растворов выражают в молях эквивалентов вещества в 1 л раствора (молярная концентрация эквивалента). Иногда используют также титр по исходному веществу: это количество граммов стандартного вещества в 1 мл раствора. При проведении однотипных титриметрических определений удобен титр по определяемому веществу — масса определяемого вещества, с которой реагирует 1 мл стандартного раствора. Например, $T_{\text{HCl}/\text{CaCO}_3} = 0,008 \text{ г/мл}$ означает, что 1 мл раствора HCl реагирует с 0,008 г CaCO_3 .

2.3. Кривые титрования

В процессе титрования изменяются равновесные концентрации определяемого вещества, титранта и продуктов реакции. При этом пропорционально концентрациям этих веществ изменяются свойства раствора. Например, при окислительно-восстановительном титровании изменяются равновесные концентрации окислителя и восстановителя и, следовательно, потенциал; при изменении концентраций компонентов кислотно-основной реакции изменяется pH раствора. График зависимости параметра системы, связанного с концентрацией титруемого вещества, титранта или продукта, от состава раствора в процессе титрования называют кривой титрования.

Кривые титрования помогают выбрать индикатор, оценить погрешность, наглядно проследить за ходом титрования. При построении кривых по осям координат можно откладывать разные величины. Если по оси ординат отложить логарифм концентрации (или отношения концентраций) или величину, пропорциональную этому логарифму, получаются логарифмические кривые титрования. Если же по оси ординат откладывать концентрацию или физико-химический параметр,

пропорциональный концентрации, получаются линейные кривые титрования.

По оси абсцисс обычно откладывают объем добавленного титранта V_T или степень оттитрованно f , т.е. отношение количества оттитрованного в данный момент вещества n_T к исходному количеству n_o . Поскольку $c_T V_T = n_T$ и $n_o = c_o V_o = c_T V_{TЭ}$, получаем

$$f = \frac{n_T}{n_o} = \frac{c_T V_T}{c_o V_o} = \frac{c_T V_T}{c_T V_{TЭ}} = \frac{V_T}{V_{TЭ}}, \quad (2.2)$$

а при $c_o = c_T$

$$f = \frac{V_T}{V_o}, \quad (2.3)$$

где V_T – объем титранта, добавленный к данному моменту титрования; V_o – исходный объем титруемого вещества; $V_{TЭ}$ – объем титранта, добавленный к моменту эквивалентности; c_o и c_T – молярные концентрации эквивалентов (или нормальные концентрации) титруемого вещества и титранта.

Степень оттитрованности иногда выражается в процентах. Очевидно, что до ТЭ $f < 1$ (<100 %), заТЭ $f > 1$ (>100 %), в ТЭ $f = 1$ (100 %).

В некоторых случаях продукты реакции титрования практически не влияют на равновесные концентрации [А] или [Т]. Например, при титровании сильной кислоты сильным основанием, при осадительном титровании, при комплексонометрическом титровании продукты (H_2O , малорастворимое соединение или комплекс) практически выводятся из реакции. В этих случаях при построении кривых титрования по оси ординат можно отложить логарифм концентрации А (или Т). Такие кривые называют монологарифмическими (рис. 2.1).

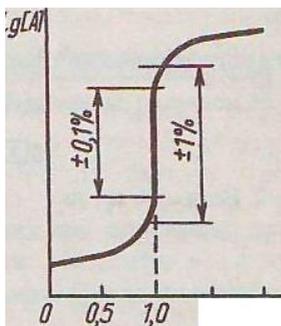


Рисунок 2.1 – Монологарифмическая кривая титрования

Если же продукты реакции каким-то образом влияют на $[A]$ или $[T]$, то при расчете $[A]$ следует учитывать равновесные концентрации продуктов. Например, при титровании слабых кислот (или оснований) и окислительно-восстановительном титровании получаются сопряжённые вещества: при титровании слабой кислоты — сопряженное основание, при титровании окислителя — его восстановленная форма. Переменный параметр (рН или E) будет определяться отношением концентраций сопряженной пары. Кривые, по оси координат которых отложен логарифм отношения концентраций (или пропорциональная ему величина), называют часто билогарифмическими.

Моноларифмические кривые. В любой момент титрования до ТЭ концентрацию титруемого вещества можно представить так:

$$[A] = \frac{c_o V_o - c_T V_T}{V_o + V_T} = c_o (1 - f) \frac{V_o}{V_o + V_T}. \quad (2.4)$$

Концентрация титранта в растворе до ТЭ ничтожно мала, поскольку при высоком значении константы реакции (а это одно из условий титрования) титрант практически весь тратится на взаимодействие с А.

За ТЭ концентрация А ничтожно мала, поэтому за ходом титрования следят по изменению равновесной концентрации титранта

$$[T] = \frac{c_T V_T - c_T V_{T(TЭ)}}{V_o + V_T} = c_T (f - 1) \frac{V_{T(TЭ)}}{V_o + V_T}. \quad (2.5)$$

Формулы (2.4) и (2.5) можно упростить.

1. Если концентрация титранта значительно выше концентрации определяемого вещества, то множитель $V_o / (V_o + V_T)$ мало отличается от единицы и выражения (2.4) и (2.5) упрощаются до

$$\begin{aligned} [A] &= c_o (1 - f), \\ [T] &= c_T (f - 1), \end{aligned} \quad (2.6; 2.7)$$

или в логарифмической форме

$$\lg[A] = \lg c_o + \lg(1 - f), \quad (2.8)$$

$$\lg[T] = \lg c_T + \lg(f - 1). \quad (2.9)$$

2. Если $c_o \approx c_T$, то

$$[A] = c_o \frac{V_o - V_T}{V_o + V_T},$$

$$[T] = c_o \frac{V_T - V_o}{V_T + V_o}.$$

3. Если $c_o \approx c_T$ и при этом пренебрегают изменением объема при титровании, то получают формулы (2.6) – (2.7).

За $TЭ$ можно выразить $[A]$ через $[T]$, воспользовавшись для этого константой реакции титрования K_T .

Для кислотно-основных реакций

$$K_T = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

и

$$pH = pK_w + \lg c_T + \lg(f - 1); \quad (2.10)$$

для реакций осаждения

$$K_T = [A][B] = K_s$$

и

$$pA = pK_s + \lg c_T + \lg(f - 1); \quad (2.11)$$

для реакции комплексообразования

$$K_T = \frac{[ML]}{[M][L]} = \beta$$

и

$$pM = \lg \beta + \lg(f - 1) - \lg c_o + \lg c_T, \quad (2.12)$$

Поскольку за ТЭ $[ML] \approx c_o$.

В ТЭ рассчитываемый параметр определяется только константой реакции титрования, например для кислотно-основных реакций

$$pH = \frac{1}{2} pK_w, \quad (2.13)$$

для реакций осаждения

$$pA = \frac{1}{2} pK_s, \quad (2.14)$$

для комплексообразования

$$pM = \frac{1}{2} \lg \beta - \frac{1}{2} \lg c_o. \quad (2.15)$$

Билогарфические кривые. Выражая отношение концентраций компонентов сопряженной пары через известные величины, получаем до ТЭ:

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \frac{1-f}{f} \quad (2.16)$$

и

$$pH = pK_a + \lg \frac{f}{1-f}.$$

За ТЭ ветви кривых представляют собой монологарфические кривые. При рассмотрении конкретных методов титрования мы остановимся на вычислении их соответствующих параметров за ТЭ и вТЭ.

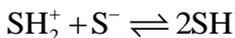
Логарифмические кривые имеют S-образную форму (см. рис. 2.1). На кривых имеются области плавного (до и после ТЭ) и резкого (вблизи ТЭ) изменения, рассчитываемого (или

измеряемого) параметра. Область резкого изменения называют **скачком титрования**. Границы скачка устанавливаются в зависимости от заданной точности титрования. Чем выше требования к точности определения, тем уже скачок титрования. На величину скачка влияет ряд факторов: константа равновесия реакции, концентрация веществ, температура, ионная сила и др.

При визуальном обнаружении ТЭ пользуются индикаторами. Это вещества, окраска которых изменяется при определенном значении параметра. Индикатор выбирают так, чтобы его окраска изменялась в пределах установленного скачка титрования (не обязательно в ТЭ). При этом точка изменения окраски индикатора (конечная точка титрования, КТТ) не совпадает с ТЭ, что вызывает погрешность титрования (положительную, если титрование закаливается после достижения ТЭ, в отрицательную, если раньше). Очевидно, что для правильного выбора индикатора и оценки погрешности титрования необходимо построение кривой титрования.

2.4. Кислотно-основное титрование

В основе метода лежит протолитическая реакция:



в частности, в водных растворах



2.4.1. Кривые титрования

В процессе титрования изменяется рН раствора, поэтому кривые титрования целесообразно строить в координатах рН – f (логарифмическая кривая) или $[\text{H}^+] - f$ (линейная кривая). На практике второй вид кривых для кислотно-основного титрования не используется, поскольку $[\text{H}^+]$ меняется в очень широких пределах.

Титрование сильной кислоты сильным основанием. До ТЭ значение рН определяется только ионами водорода за счет неоттитрованной сильной кислоты, поскольку другими источниками (автопротолиз воды; уголекислота, поглощенная из воздуха) можно пренебречь. Для расчета рН можно пользоваться формулой (2.8):

$$pH = -\lg c_o - \lg(1 - f).$$

За ТЭ значение рН определяется избытком добавленного титранта — сильного основания по формуле (2.10):

$$pH = pK_w + \lg c_T + \lg(f - 1).$$

В ТЭ значение рН определяется ионами водорода, поступающими за счет автопротолиза воды (если считать, что CO_2 не поглощается), по формуле (2.13).

Пример. Пусть 10,0 мл (V_0) 0,10 М НСl (c_o) титруют 0,10 М (c_T) NaOH. Допустим, что ионная сила близка к нулю (это, конечно, не так, но учет ионной силы загроздит расчеты, а влияние ее невелико; при необходимости такие расчеты можно выполнить). Пренебрежем также изменением объема. Ионы Na^+ и Cl^- не влияют на кислотно-основное равновесие. Составим таблицу значений рН и построим кривую титрования (рис. 2.2).

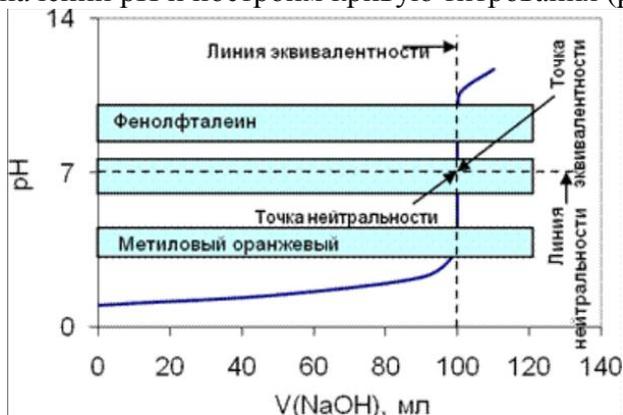


Рисунок 2.2 – Кривые титрования сильной кислоты сильным основанием

- Прямую, параллельную оси абсцисс и пересекающую ось ординат при pH 7,0, называют линией нейтральности.
- Прямую, параллельную оси ординат и пересекающую ось абсцисс при значении эквивалентного объема щелочи ($V_{\text{NaOH}}=100,0$ мл), называют линией эквивалентности.
- Точку пересечения кривой титрования с линией эквивалентности, называют точкой эквивалентности, а пересечение кривой титрования с линией нейтральности – точкой нейтральности.
- Резкое изменение pH в области точки эквивалентности называют скачком титрования.

$f = \frac{V_T}{V_0}$	Состав раствора	pH-определяющий компонент	Формула расчета, pH	Значение pH
0	HCl, H ₂ O	HCl	(9.11)	1,0
0,50	HCl, H ₂ O	HCl	(9.11)	1,3
0,90	HCl, H ₂ O	HCl	(9.11)	2,0
0,99	HCl, H ₂ O	HCl	(9.11)	3,0
0,999	HCl, H ₂ O	HCl	(9.11)	4,0
1,000	H ₂ O	H ₂ O	(9.16)	7,0
1,001	NaOH, H ₂ O	NaOH	(9.13)	10,0
1,01	NaOH, H ₂ O	NaOH	(9.13)	11,0
1,10	NaOH, H ₂ O	NaOH	(9.13)	12,0

Найдем значения pH, учитывая изменения объема:

f	0	0,90	0,99	0,999	1,0	1,001	1,01	1,10
pH	1,0	2,3	3,3	4,3	7,0	9,7	10,7	11,7

Как видно, разница в значениях pH с учетом и без учета изменения объема, при титровании достигает 0,3 единицы pH. При большом скачке титрования ($\Delta \text{pH} = 6 - 8$) такая разница мало влияет на выбор индикатора. Поэтому при расчете кривой титрования изменением объема вполне можно пренебречь.

Индекс крутизны кривой вблизи ТЭ велик. Для f в интервале 0,999 – 1,001 f

$$\eta = \frac{\Delta pH}{\Delta V} = \frac{6,0}{(1,001 - 0,999) \cdot 10} = 300,$$

для f от 0,99 до 1,00

$$\eta = \frac{7,0}{(1,00 - 0,99) \cdot 10} = 70.$$

Глядя на кривую, видим, что кривая симметрична относительно ТЭ; ТЭ совпадает с точкой нейтральности.

Титрование слабой кислоты сильным основанием. В начале титрования в растворе находится только слабая кислота (другими источниками ионов водорода можно пренебречь). В растворе кислоты при степени ее диссоциации менее 5 %

$$[H^+] = \sqrt{K_a c_0} \text{ и } pH = \frac{1}{2}(pK_a + pc_0). \quad (2.17)$$

До ТЭ при титровании получается сопряженное основание, и раствор представляет собой буферную смесь, поэтому рН вычисляют по формуле (9.20). В ТЭ вся кислота оттитрована, и рН раствора определяется наличием сопряженного основания (другими источниками OH^- -ионов можно пренебречь). В растворе слабого основания

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c_B}; [H^+] = K_w / \sqrt{K_b c_B} \text{ и } pH = 14 - 1/2 pK_b - 1/2 pc_B. \quad (2.18)$$

Поскольку при титровании количество получившегося основания равно исходному количеству кислоты, пренебрегая изменением объема, можно считать, что $c_B = c_0$.

После ТЭ основным источником OH^- -ионов будет добавленное сильное основание.

Пример. Пусть 10,0 мл 0,10 М CH_3COOH титруют 0,10 М $NaOH$. Составим таблицу значений рН, сделав те же допущения, что и в примере 2 (см. рис 2.3).

$f = \frac{V_T}{V_0}$	Состав раствора	pH-определяющий компонент	Формула расчета, pH	Значение, pH
0	CH ₃ COOH, H ₂ O	CH ₃ COOH	(9.22)	2,9
0,50	CH ₃ COOH, CH ₃ COO ⁻	Буферная смесь	(9.20)	4,8
0,90	CH ₃ COOH, CH ₃ COO ⁻	Буферная смесь	(9.20)	5,8
0,99	CH ₃ COOH, CH ₃ COO ⁻	Буферная смесь	(9.20)	6,8
1,0	CH ₃ COO ⁻ , H ₂ O	CH ₃ COO ⁻	(9.23)	8,9
1,01	CH ₃ COO ⁻ , OH ⁻	OH ⁻	(9.13)	10,9
1,10	CH ₃ COO ⁻ , OH ⁻	OH ⁻	(9.13)	11,9

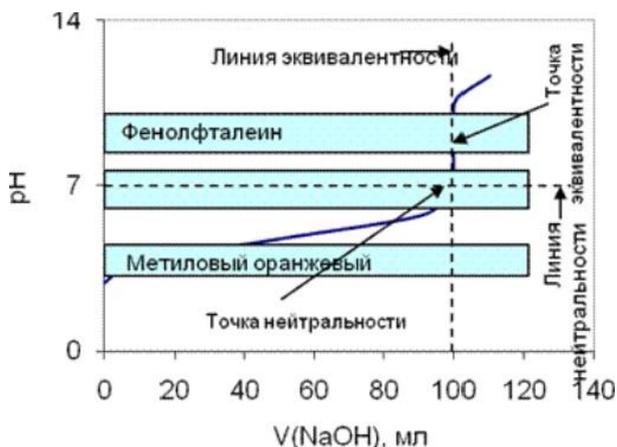


Рисунок 2.3 — Кривые титрования слабой кислоты сильным основанием

Выводы:

- Несовпадение точки эквивалентности с точкой нейтральности и расположение точки эквивалентности в щелочной области.
- Скачок титрования 0,1 М уксусной кислоты намного меньше, чем соляной или другой сильной кислоты.
- Кривая несимметрична относительно линии нейтральности.

Титрование многоосновных кислот и оснований, а также смесей кислот или оснований. В растворах многоосновных кислот (оснований), так же как и в смеси кислот (оснований), диссоциация более слабых электролитов подавлена более сильными. Поэтому при добавлении сильного основания к

смеси кислот оттитровывается прежде всего сильная и только, когда оставшегося количества ее не хватает для подавления ее диссоциации более слабой, начинается ее титрование. При этом если последовательные константы кислотности различаются более, чем в 10^4 раз, то на кривых титрования наблюдаются отчетливые скачки титрования (рис. 2.4).

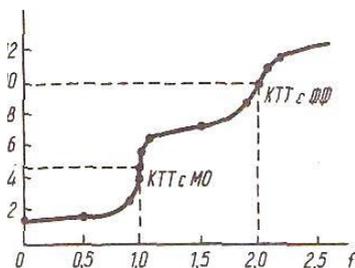


Рисунок 2.4 – Кривая титрования 0,1 М H_2SO_3 0,1 М раствором NaOH с индикаторами фенолфталеином (ФФ) и метиловым оранжевым (МО)

В противном случае скачки сливаются. Степени оттитрованности в процессе титрования выражаются так: для первого скачка

$$f = V_{T,1} / V_{TЭ,1},$$

для второго скачка

$$f = 1 + V_{T,2} / V_{TЭ,2},$$

для третьего скачка

$$f = 2 + V_{T,3} / V_{TЭ,3}.$$

Факторы, влияющие на скачок титрования. На величину скачка влияют все факторы, от которых зависят значения рН: константа диссоциации титруемого вещества, концентрации титруемого вещества и титранта, температура, ионная сила.

Чем слабее кислота, тем выше рН в начале титрования и в области буферного действия. Следовательно, ветвь кривой

титрования до ТЭ смещается в щелочную область. В ТЭ образуется основание тем более сильное, чем слабее исходная кислота, следовательно, рН смещается также в щелочную область. В то же время ветвь за ТЭ остается неизменной. В целом скачок уменьшается. Аналогично для оснований: чем слабее титруемое основание, тем скачок меньше и тем более он смещен в кислую область. Для кислот и оснований с $k < 5 \cdot 10^{-8}$ ТЭ сливается с началом правой ветви кривой, т. е. скачок отсутствует. Так нельзя оттитровать в водных растворах такие вещества, как H_3BO_3 ($K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$), NH_4^+ ($K_a = 5,7 \cdot 10^{-10}$), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($K_b = 1,7 \cdot 10^{-10}$), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ($K_b = 1,5 \cdot 10^{-9}$) ит.п.

Чем меньше концентрация титруемого вещества и титранта, тем меньше скачок. Практически невозможно оттитровать сильные протолизиты с $c < 10^{-4}$ М, а слабые с $c < 10^{-2}$ М.

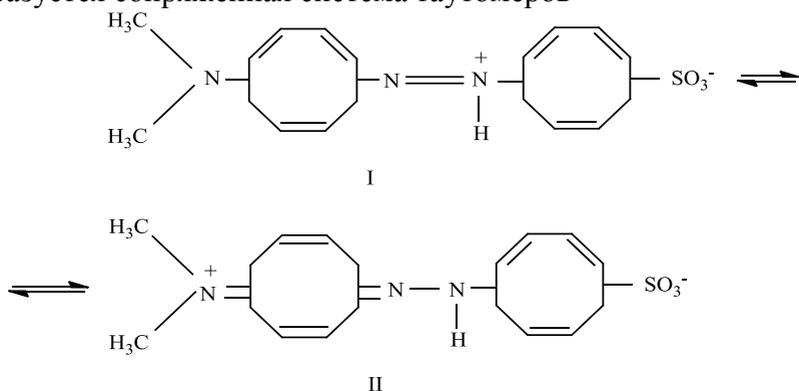
При изменении температуры сильно изменяется константа автопротолиза воды, входящая во многие формулы расчета рН. В результате при увеличении температуры скачок уменьшается и смещается в более кислую область. Ионная сила влияет незначительно.

2.4.2. Способы обнаружения точки эквивалентности

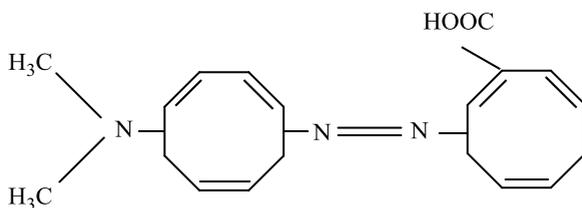
Индикаторы. Для фиксирования конца титрования используют визуальные (титрование с индикатором, цветным или флуоресцентным) и инструментальные методы (потенциометрическое, амперометрическое, фотометрическое титрование). Цветные индикаторы в кислотно-основном титровании — это слабые органические кислоты и основания, протонированные и непротонированные формы которых различаются по структуре и окраске. Существуют одноцветные (например, фенолфталеин) и двухцветные (например, метиловый оранжевый) индикаторы.

Изменение окраски индикатора связано с таутомерией органических молекул, содержащих хромофор. Такие соединения обладают подвижными π -электронами, и в

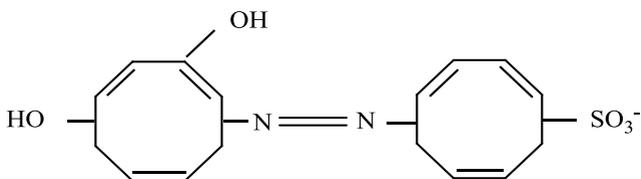
зависимости от распределения электронной плотности молекуле можно приписать несколько структур; предельные структуры называются таутомерами. На распределение электронной плотности влияет наличие ауксохромных групп (например, NH_2^- , OH^- и т. п.). Ауксохромы связаны с ненасыщенным углеродным скелетом хромофора так, что положение двойных связей изменяется. Разность энергий основного и возбужденного (под действием света) состояний таких веществ мала, поэтому молекула поглощает свет в видимой части спектра, и вещество имеет определенную окраску. Например, метиловый оранжевый в щелочной среде окрашен в желтый цвет (хромофор $-\text{N}=\text{N}-$). В кислой среде азот, содержащий неподеленную пару электронов, протонируется, при этом образуется сопряженная система таутомеров



Цепь сопряжения в таутомере II, а следовательно, и подвижность π -электронов увеличивается, в результате энергия возбуждения молекулы уменьшается и свет поглощается в красной области спектра. Метиловый оранжевый — двухцветный индикатор. Он относится к классу азоиндикаторов, имеющих в кислой среде красную, а в щелочной среде желтую окраску. Сюда относятся также метиловый красный



и тропеолин О



Однако существуют соединения, не содержащие хромофоров, у которых под влиянием среды структура изменяется так, что появляются хромофорные группы. Таковы фталеины. Например, фенолфталеин в кислой среде бесцветен. В щелочной среде в результате перераспределения электронной плотности в его молекуле образуется хиноидная структура (хромофор), находящаяся в равновесии со своей таутомерией формой. Вещество приобретает красную окраску.

Группу индикаторов, схожую с фталеинами, составляют сульфопталеины: бромкрезоловый зеленый, феноловый красный, тимоловый синий и другие соединения. Например, в растворе фенолового красного в равновесии находятся красная и желтая формы.

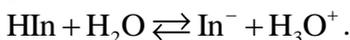
Отдельную группу составляют трифенилметановые красители: кристаллический фиолетовый, метиловый фиолетовый, малахитовый зеленый и др.

Известно большое число разных кислотно-основных индикаторов, сведения о которых есть в литературе (табл. 2.2).

Таблица 2.2 – Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Область перехода рН	$pK_a (I = 0)$	Изменение окраски
Метилловый фиолетовый.	0 – 1,8	-	Желтая – фиолетовая.
Тимоловый синий.	1,2 – 2,8	1,65	Красная – желтая.
Метилловый оранжевый.	3,1 – 4,4	3,36	Красная – желтая.
Бромкрезоловый зеленый.	3,9 – 5,4	4,90	Желтая – синяя.
Метилловый красный.	4,4 – 6,2	5,00	Красная – желтая.
Бромтимоловый синий.	6,0 – 7,6	7,3	Желтая – синяя.
Феноловый красный.	6,4 – 8,2	8,00	Желтая – красная.
Тимоловый синий.	8,0 – 9,6	9,20	Желтая – синяя.
Фенолфталеин.	8,2 – 9,8	9,53	Бесцветная – красная.
Тимолфталеин.	9,3 – 10,5	9,6	Бесцветная – синяя.
Ализариновый желтый.	9,7 – 10,8	-	Желтая – красная.

Схематически (опуская промежуточные формы) равновесие в растворе индикатора можно представить как кислотно-основную реакцию



Из константы кислотности индикатора, пренебрегая влиянием ионной силы и побочными взаимодействиями, получаем

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HI}]}{[\text{In}^-]}$$

и

$$p\text{H} = pK_a - \lg[\text{HIn}] / [\text{In}^-]. \quad (2.19)$$

Человеческий глаз воспринимает окраску одной из форм при определенной концентрации ее в растворе. Для двухцветного индикатора присутствие одной из форм заметно, если концентрация ее в несколько раз превышает концентрацию другой формы. Пусть глаз замечает форму In^- при $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq \frac{10}{1}$ и

форму HIn при $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq \frac{10}{1}$. Тогда в интервале рН от $(pK_a - \lg \frac{10}{1})$ до

$(pK_a + \lg \frac{10}{1})$ глаз будет видеть смешанную окраску обеих форм, а за пределами этого интервала — чистую окраску одной из форм.

Этот интервал называют интервалом перехода окраски индикатора

$$\Delta pH = pK_a \pm 1. \quad (2.20)$$

Очевидно, что если глаз улавливает окраску одной из форм на фоне другой при большем или меньшем соотношении, ΔpH будет другим. Чем меньше интервал, тем ценнее индикатор.

Для одноцветных индикаторов при изменении pH нарастает или уменьшается концентрация окрашенной формы. При определенной концентрации глаз замечает появление или исчезновение окраски. Пусть окрашенная форма In^- . Тогда pH , при котором появляется окраска, можно выразить так:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[In^-]_{min}}{c_{HIn} - [In^-]_{min}}.$$

Как видно, pH появления окраски зависит от концентрации индикатора в растворе.

К индикаторам предъявляют ряд требований.

1. Индикатор должен обладать высоким светопоглощением так, чтобы окраска даже его небольшого количества была заметна для глаза. Большая концентрация индикатора может привести к расходу на него титранта.

2. Переход окраски должен быть контрастным.

3. Область перехода окраски должна быть как можно уже.

Середина области перехода окраски индикатора (при этом $pH = pK_a$) называется показателем индикатора (pT) и фактически отождествляется с конечной точкой титрования. Выбирают индикатор для титрования так, что бы область перехода входила в скачок титрования (см. рис. 2.2, 2.3). Границы скачка титрования определяются заданной точностью. Чем жестче требования к точности титрования, тем уже скачок, тем более ограничен выбор индикатора.

Для сужения области перехода окраски и увеличения контрастности применяют смешанные индикаторы, которые составляют из индикатора и красителя. При определенном значении pH цвет красителя является дополнительным к цвету

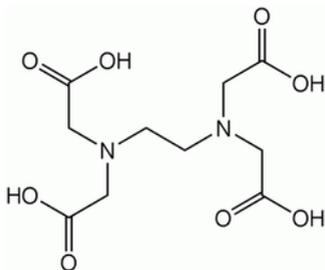
индикатора — в результате в этой точке окраска будет серой, а переход от окрашенного раствора к серому — контрастным.

На область перехода окраски индикатора (положение и интервал) влияют все факторы, от которых зависит константа равновесия (ионная сила, температура, посторонние вещества, растворитель), а также концентрация индикатора.

Для снижения систематической погрешности рекомендуется использовать контрольный раствор (называемый также холостым, или свидетелем). Человеческий глаз лучше сравнивает окраски, чем оценивает их. Поэтому можно заранее приготовить раствор с той же окраской, как в КТТ, и титровать исследуемый раствор до этой окраски. Для этого берут воду в объеме, который ожидается в конце титрования, добавляют индикатор и каплю титранта.

2.5. Комплексометрическое титрование. Понятие о комплексонах

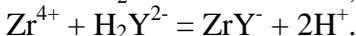
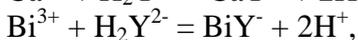
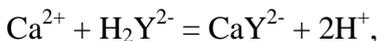
Комплексонами обычно называют группу полиаминополикарбоновых кислот. Хотя число различных комплексонов очень велико, под термином «комплексометрия» или «хелатометрия» обычно имеются в виду реакции титрования солями этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), чаще всего двухзамещенной натриевой солью $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \times 2\text{H}_2\text{O}$, широко известной под торговым названием трилон Б



Символом Y (или Y^{4-}) обозначают четырехзарядный анион этилендиаминтетрауксусной кислоты

$(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2^{4-}$. Сокращением ЭДТА обычно обозначают анион H_2Y^{2-} , входящий в состав трилона Б.

Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе протекают по уравнениям:



Таким образом, независимо от заряда катиона, в реакции комплексообразования принимает участие один катион и один анион. Поэтому молярные массы эквивалента титранта и определяемого катиона равны их молярным массам ($f_{\text{э}} = 1$).

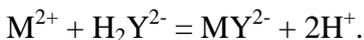
Уравнения приведенных выше реакций показывают, что степень их протекания зависит от рН раствора. Влияние кислотности раствора особенно заметно при титровании катионов, образующих сравнительно малоустойчивые комплексы (Mg^{2+} , Ca^{2+} и др.): их можно оттитровать лишь в щелочной среде. Многие катионы титруются в аммиачном буферном растворе.

2.5.1. Рабочие растворы

Основным рабочим раствором в комплексонометрии является раствор $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эта соль легко получается в чистом виде, хорошо растворима в воде, растворы устойчивы при хранении. В обычных условиях препарат содержит примерно 0,3% влаги, поэтому титрованные растворы трилона Б можно готовить по точной навеске (с учетом 0,3 % H_2O). Однако обычно его титр устанавливают (например, по раствору соли цинка, полученному растворением точной навески металлического цинка в соляной кислоте). Применяемые для титрования растворы ЭДТА имеют концентрацию 0,01...0,05 моль/л и реже 0,1 моль/л.

Индикаторы в комплексометрии

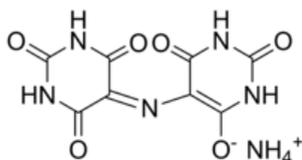
В первых титриметрических методиках с применением ЭДТА использовались обычные кислотно-основные индикаторы. К нейтральному раствору соли определяемого металла добавлялся избыток титрованного раствора трилона Б:



Выделившиеся ионы водорода оттитровывались щелочью. Такие методики могли быть применены к очень небольшому кругу металлов ввиду обратимости реакции комплексона с ионом металла. Этот метод сохранил некоторое практическое значение до настоящего времени.

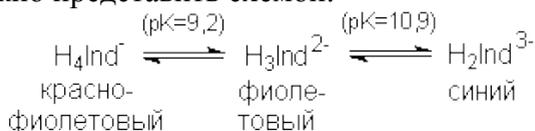
Бурное развитие комплексометрии связано с открытием так называемых металлоиндикаторов – веществ, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные соединения. С использованием индикаторов такого типа титрование можно проводить в щелочной среде (как правило, его осуществляют в аммиачном буферном растворе), связывая выделяющиеся ионы водорода и смещая вправо равновесие реакции комплексообразования между определяемым катионом и анионом ЭДТА.

Первым металлоиндикатором был мурексид – аммонийная соль пурпуровой кислоты



Его открытие было основано на случайном наблюдении в лаборатории Шварценбаха. Было замечено, что если после работы с урамилдиуксусной кислотой колбу мыли водопроводной водой, происходило резкое изменение окраски. Оказалось, что это вызвано реакцией ионов кальция, содержащихся в водопроводной воде, с мурексидом, который

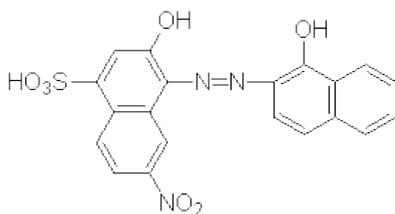
образовывался при окислении урамилдиуксусной кислоты кислородом воздуха. Если формулу мурексида сокращенно записать в виде $\text{NH}_4\text{H}_4\text{Ind}$, то равновесия в его растворе можно представить схемой:



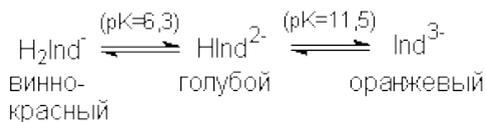
С ионами Ca^{2+} мурексид образует соединение красного цвета, с ионами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} – желтого.

При комплексонометрическом титровании с мурексидом, например, никеля, титрование в аммиачной среде ведут до изменения желтой окраски комплекса NiH_4Ind^+ в фиолетово-синюю, присущую свободному индикатору при этом pH. Для повышения скорости реакции процесс обычно проводят при нагревании до 40°C .

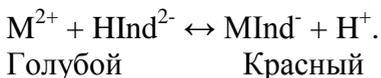
Другим широко применяемым в комплексонометрии индикатором является эриохром черный Т, относящийся к группе азокрасителей и имеющий в молекуле хелатообразующие OH-группы



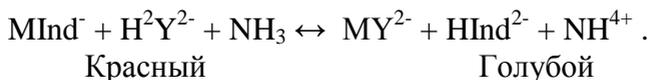
Протон сульфогруппы в растворе диссоциирует практически полностью. Дальнейшее отщепление протонов от OH-групп приводит к изменению цвета индикатора. Окраска эриохром черного Т зависит от pH среды в растворе



Преобладающий в аммиачном буферном растворе анион HInd^{2-} взаимодействует с ионами металла, образуя окрашенное в красный или фиолетовый цвет соединение:



При титровании катиона M^{2+} ЭДТА в аммиачном буферном растворе в присутствии эриохром черного Т вблизи точки эквивалентности процесс протекает по уравнению



В результате происходит изменение окраски раствора.

С эриохром черным Т окрашенные соединения образуют многие (свыше 20) катионы, но методами титрования могут быть определены лишь некоторые – их число не превышает десятка. Некоторые катионы, как, например, Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} и др., образуют с ним очень прочный комплекс, который не разрушается под действием комплексона и, следовательно, не изменяет окраску. Расчетами и опытом установлено, что определяемый элемент с Y^{4-} должен образовывать примерно на порядок более прочное соединение, чем с индикатором. Отклонения в обе стороны нежелательны, так как при небольшой устойчивости комплекса с индикатором титрование закончится преждевременно, а если разница в устойчивости будет недостаточно велика, растворы будут перетитровываться. Практически с эриохром черным Т можно титровать Mg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и некоторые другие катионы.

Водные растворы эриохром черного Т неустойчивы и при хранении разлагаются.

Для титрования в кислой среде используют индикаторы из числа некоторых трифенилметановых красителей. Многие катионы (Fe^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{4+} и др.) можно титровать с помощью таких индикаторов, как ксиленоловый оранжевый или пирокатехиновый фиолетовый. Применяют также специфические реактивы, образующие окрашенные соединения с определяемым ионом, как, например, сульфосалициловая кислота или тиоцианат при титровании Fe^{3+} , тиомочевина при титровании Bi^{3+} и т.д.

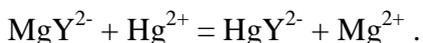
2.5.2. Выполнение комплексометрических определений

Высокая устойчивость координационных соединений ионов металлов с Y^{4-} открывает принципиальную возможность титриметрического определения большой группы катионов. В зависимости от устойчивости координационных соединений с титрантом и с индикатором, а также от других особенностей реагирующей системы, применяют методы как прямого и обратного титрования, так и титрования по замещению. Прямым титрованием с различными индикаторами определяют Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} и другие ионы. Тем не менее, несмотря на кажущуюся простоту реакции образования координационного соединения с комплексонами, многие элементы не определяются прямым титрованием. Причиной является либо отсутствие подходящего индикатора в тех условиях, в которых ион существует в растворе, либо недостаточная скорость реакции комплексообразования при обычной температуре, либо «блокирование» индикатора в результате слишком высокой прочности комплекса катион-индикатор по сравнению с комплексом катион-комплексон или другие особенности.

Довольно широкое распространение получили различные методики с использованием комплексоната магния (Na_2MgY). Устойчивость MgY^{2-} сравнительно невелика, поэтому при титровании почти любой смеси катионов магний будет титроваться последним. Изменение окраски при титровании

магния с эриохром черным Т фиксируется очень четко. Сочетание этих свойств было использовано для разработки нескольких методик.

В одной из них к раствору определяемого элемента перед титрованием добавляют небольшое и известное количество соли магния. Так как магний титруется последним, индикатор эриохром черный Т не изменит окраски, пока не будут оттитрованы все другие катионы, образующие более устойчивые комплексы. В другом варианте этой методики к анализируемому раствору перед титрованием добавляют некоторое количество комплексоната магния. Присутствующие катионы вытесняют магний из его комплекса, и титрование будет закончено лишь после того, как будут оттитрованы все катионы и последним – магний. Расход титранта в этом случае будет связан только с количеством определяемых элементов и не будет зависеть от количества введенного комплексоната магния. Логическим развитием этой методики является титрование по замещению при определении катионов, образующих очень устойчивые комплексы с индикатором (таких, как, например, Hg^{2+} , Cu^{2+} и др. с эриохром черным Т) и тем самым блокирующих индикатор. При анализе таких катионов к раствору добавляют заведомый избыток комплексоната магния, и выделившийся магний титруют обычным путем:



Широко используется в комплексонометрии и обратное титрование. К анализируемому раствору добавляют избыток титрованного раствора ЭДТА, и не вступивший в реакцию избыток определяют титрованием солью магния или цинка. Методом обратного титрования определяют, например, Hg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и др. Чаще всего это элементы, блокирующие индикатор или реагирующие с комплексоном при обычной температуре слишком медленно. При определении медленно реагирующих с титрантом ионов алюминия, хрома и некоторых других после добавления к пробе избытка комплексона раствор

нагревают до кипения для более быстрого протекания реакции комплексообразования, и после охлаждения избыток оттитровывают в аммонийном буфере солью цинка с эриохром черным Т.

В настоящее время комплексонометрические методики разработаны для анализа очень многих объектов. Для определения одного и того же элемента предложены десятки методик, различающихся способом выделения определяемого элемента или маскировки мешающих, условиями титрования и другими особенностями.

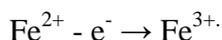
2.6. Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия)

Титриметрические методы, в которых в качестве титрантов используют растворы окислителей или восстановителей, называют окислительно-восстановительными методами титрования. Можно установить аналогию между окислительно-восстановительными реакциями и реакциями кислотно-основного взаимодействия: обмен протонов при кислотно-основном взаимодействии и обмен электронами в окислительно-восстановительных реакциях; восстановитель – донор электронов аналогичен кислоте – донору протонов, окислитель – аналог основания; окисленная и восстановленная формы составляют сопряженную пару подобно кислотной и основной формам; соотношение концентраций этих форм количественно характеризует окислительную способность системы (потенциал системы) и кислотность (рН) соответственно.

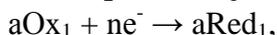
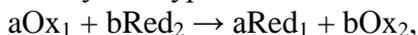
2.6.1. Окислительно-восстановительные системы

Отличительным признаком окислительно-восстановительных (редокс-) реакций является перенос электронов между реагирующими частицами – ионами,

атомами, молекулами, комплексами, в результате чего изменяется степень окисления реагирующих частиц, например,



Поскольку электроны не могут накапливаться в растворе, одновременно должны протекать два процесса – отдача и принятие электронов, т. е. процесс окисления одних и восстановления других частиц. Таким образом, любая окислительно-восстановительная реакция всегда может быть представлена в виде двух полуреакций



где Ox – окисленная форма; Red – восстановленная форма.

Исходная частица и продукт каждой полуреакции составляют сопряженную окислительно-восстановительную пару или систему. Иными словами, в вышеприведенных полуреакциях Red₁ является сопряженным с Ox₁, а Ox₂ сопряжен с Red₂.

В качестве доноров или акцепторов электронов могут выступать не только частицы, находящиеся в растворе, но и электроды. В этом случае окислительно-восстановительная реакция происходит на границе электрод-раствор и называется электрохимической.

Окислительно-восстановительные реакции, как и все динамические процессы, в той или иной мере обратимы. Направление реакций определяется соотношением электронодонорных свойств компонентов системы одной окислительно-восстановительной полуреакции и электронно-акцепторных свойств второй (при условии постоянства факторов, влияющих на смещение равновесных химических реакций). Перемещение электронов в ходе окислительно-восстановительных реакций приводит к возникновению потенциала. Таким образом, потенциал, измеряемый в вольтах,

служит мерой окислительно-восстановительной способности соединения.

Стандартные потенциалы. Для количественной оценки окислительных (восстановительных) свойств системы в раствор погружают электрод из химически инертного (индифферентного) токопроводящего материала. На границе раздела фаз (электрод-раствор) происходит электроннообразующий процесс, приводящий к возникновению потенциала, являющегося функцией активности ионов в растворе. Значение потенциала тем больше, чем выше окислительная способность окисленной формы.

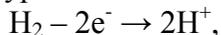
Абсолютное значение потенциала системы измерить невозможно. Однако, если выбрать одну из окислительно-восстановительных систем в качестве стандартной, то относительно нее становится возможным измерение потенциала любой другой окислительно-восстановительной системы независимо от выбранного индифферентного электрода. В качестве стандартной выбирают систему $2\text{H}^+/\text{H}_2$, потенциал которой [при $p = 1,013103 \text{ Па}$ (1 атм) и $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/л}$ при 298 К принят равным нулю. При таких условиях электродвижущая сила (ЭДС) гальванической цепи

Стандартный водородный электрод | *Раствор окислительно - восстановительной системы* | *Pt*

определяется составом раствора, содержащего данную окислительно-восстановительную пару.

Потенциал любой окислительно-восстановительной системы, измеренный в стандартных условиях относительно водородного электрода, называют стандартным потенциалом (E°) этой системы.

Стандартный потенциал окислительно-восстановительной системы принято считать положительным, если она выступает в качестве окислителя, а на водородном электроде протекает полуреакция окисления



или отрицательным, если система играет роль восстановителя, а на водородном электроде происходит полуреакция восстановления



В справочной литературе в форме таблиц представлены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы наиболее часто встречающихся систем. Стандартный потенциал – термодинамическая стандартизованная величина – является очень важным физико-химическим и аналитическим параметром, позволяющим оценить направление соответствующей реакции и рассчитывать активности реагирующих частиц в условиях равновесия.

Реальные потенциалы. Использование стандартных потенциалов применительно к конкретным растворам окислительно-восстановительных систем часто встречает серьезные затруднения. Значение стандартного потенциала характеризует полуреакцию, участниками которой являются частицы одного «вида» без учета всех прочих возможных форм их существования в конкретных условиях (комплексы, полимерные частицы, ассоциаты и т. д.) и без учета межмолекулярного взаимодействия.

Для характеристики окислительно-восстановительной системы в конкретных условиях пользуются понятием реального (формального) потенциала E . Для вычисления реального потенциала полуреакции $a\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow b\text{Red}$, пользуются уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + (RT/nF)\ln(a^a\text{Ox}/a^b\text{Red}), \quad (2.21)$$

где E° – стандартный потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в полуреакции; F – постоянная Фарадея $9,6585\cdot 10^4 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$; a – активности окисленной и восстановленной форм.

После подстановки указанных величин ($T = 298 \text{ К}$) и замены натурального логарифма десятичным, а также при

замене активностей концентрациями уравнение Нернста приводится к виду:

$$E = E^\circ + (0,059/n) \lg([Ox_1]^a / [Red_1]^b). \quad ()$$

$[Ox_1]$, $[Red_1]$ – концентрации окисленной и восстановленной форм соответственно; a , b – стехиометрические коэффициенты в уравнении рассматриваемой реакции.

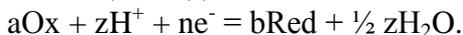
2.6.2. Основные факторы, влияющие на потенциал

Рассчитанный по уравнению Нернста равновесный потенциал зависит, прежде всего, от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм рассматриваемой полуреакции: увеличение концентрации окисленной формы, также как уменьшение концентрации восстановленной формы, приводит к возрастанию потенциала. Однако эти изменения потенциала сравнительно невелики. Например, для $n=1$ увеличение концентрации окисленной формы в 1000 раз приводит к изменению потенциала на $(0,059/n) \lg 1000 \approx 0,188V$.

Во многих окислительно-восстановительных реакциях участвуют ионы водорода (гидроксония)



Для полуреакции в общем виде имеем:



В соответствии с уравнением Нернста потенциал выражается следующим образом:

$$E = E^\circ + (0,059/n) \lg([Ox]^a [H^+]^z / [Red]^b).$$

Отсюда видно, что изменение концентрации ионов водорода в процессе химического взаимодействия вносит существенный вклад в изменение потенциала окислительно-восстановительной системы.

В тех случаях, когда в окислительной или восстановительной полуреакции ионы водорода не принимают непосредственного участия, они могут влиять на состояние ионов окисленной и восстановленной форм в растворе, тем самым изменяя потенциал.

Значение рН среды иногда определяет возможность осуществления окислительно-восстановительной реакции и использование ее в аналитической химии. Например, в зависимости от кислотности раствора реальный потенциал восстановления перманганата принимает следующие значения: рН = 0, $E = 1,51$ В; рН = 3, $E = 1,23$ В; рН = 6, $E = 0,93$ В. Учитывая это, можно использовать перманганат калия для дифференцированного окисления следующих окислительно-восстановительных систем: $E^{\circ}Cl_2/2Cl^- = 1,36$ В; $E^{\circ}Br_2/2Br^- = 1,09$ В; $E^{\circ}I_2/2I^- = 0,54$ В. При рН = 6 окисляется только I^- , при рН = 3 – I^- и Br^- , тогда как при рН = 0 окислить можно все три иона.

На значение потенциала существенное влияние оказывают любые побочные химические процессы, в которых участвуют окисленная и восстановленная формы. Часто такими процессами являются реакции комплексообразования, при которых возможно существование в растворе ряда комплексных соединений. Обычно наиболее склонна к реакциям комплексообразования окисленная форма, в результате чего потенциал системы и окислительные свойства уменьшаются. Эту зависимость потенциала от концентрации комплексообразующего реагента широко используют в аналитической практике для регулирования окислительно-восстановительных свойств различных систем. Например, при титровании раствора, содержащего ионы Fe^{2+} , раствором бихромата калия в присутствии дифениламина комплексообразование используется для снижения индикаторной ошибки.

Изменение стандартного (реального) потенциала вследствие реакции комплексообразования используют для стабилизации в растворе ионов металлов. Например, некоторые неорганические лиганды стабилизируют ионы Fe^{3+} , а органические лиганды – ионы Fe^{2+} .

Как следует из уравнения Нернста, потенциал системы зависит от температуры (предлогарифмический множитель). Наиболее существенно влияние температуры на потенциал

окислительно-восстановительных систем, включающих гетерогенную фазу. Кроме того, значительное влияние температура оказывает на скорость окислительно-восстановительных реакций.

2.6.3. Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций

Направление реакции можно установить по потенциалам сопряженных окислительно-восстановительных пар. Для этого удобно пользоваться значением константы равновесия, которую для окислительно-восстановительной реакции при 25°C можно вычислить по уравнению

$$\lg K = n (E_1^\circ - E_2^\circ) / 0,059 , \quad (2.22)$$

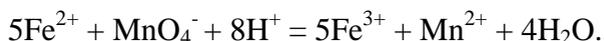
где E_1° и E_2° - стандартные потенциалы, относящиеся к полуреакциям восстановления и окисления соответственно; n – общее число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции двух сопряженных систем.

Из уравнения (2.22) видно, что чем больше разность потенциалов полуреакций, тем больше константа равновесия и, следовательно, тем полнее будет протекать реакция слева направо при прочих равных условиях. Однако большое численное значение константы равновесия еще не гарантирует высокой скорости реакции. Константа равновесия дает возможность рассчитать концентрации веществ при наступлении равновесия, но не позволяет предвидеть, как скоро оно наступит.

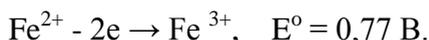
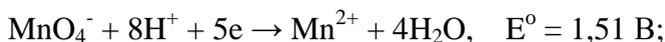
2.7. Кривые титрования

Построение кривой титрования дает возможность оценить, насколько успешным будет титрование, и позволяет выбрать индикатор. При построении кривой окислительно – восстановительного титрования по оси ординат откладывают потенциал системы, а по оси абсцисс – объем титранта или степень оттитровывания.

Рассмотрим в качестве примера титрование 100 мл 0,1 н. раствора FeSO₄ 0,1 н. раствором KMnO₄ в кислой среде ([H⁺] = 1 моль/л):



Запишем уравнения полуреакций для данной окислительно-восстановительной реакции и найдем для них стандартные потенциалы:



Вычислим константу равновесия этой реакции:

$$\lg K = (1,51 - 0,77) \cdot 5 / 0,059 = 62 \text{ и } K = 10^{62}.$$

Очень большое численное значение K показывает, что равновесие реакции, протекающей при титровании, практически целиком сдвинуто вправо. При расчете кривых окислительно-восстановительного титрования обычно не приводят значение потенциала для точки, соответствующей моменту, когда в исследуемый раствор еще не добавлен титрант.

После добавления первых же капель перманганата калия в растворе образуются две окислительно-восстановительные

пары: $\text{MnO}^{4-}/\text{Mn}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, потенциал каждой из которых можно вычислить по уравнению Нернста:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + 0,0118 \lg([\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8)/[\text{Mn}^{2+}]$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

При расчете по любому из этих уравнений получится одно и то же значение потенциала, поскольку в каждый момент титрования система находится в равновесии. Однако из соображений простоты расчета до точки эквивалентности потенциал следует рассчитывать по второму из них, а после точки эквивалентности – по первому. Количество вещества Fe^{3+} до точки эквивалентности будет равно количеству вещества эквивалента добавленного KMnO_4 , поскольку высокое численное значение константы равновесия говорит о практически полном сдвиге равновесия вправо.

В уравнение Нернста входит соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм, поэтому при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л изменение объема не влияет на результаты расчета. Следовательно, при построении кривой титрования можно условно считать, что объем титруемого раствора не изменяется и остается равным 100 мл.

Если к 100,0 мл 0,1 н. FeSO_4 добавить 1,0 мл 0,1 н. KMnO_4 ($f_{\text{эkv}} = 1/5$), то в результате реакции образуется эквивалентное количество вещества Fe^{3+} , концентрация которого в растворе будет равна $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \cdot 1,0/100,0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль-эkv/л, а концентрация ионов Fe^{2+} составит 0,099 моль-эkv/л. Окислительно-восстановительный потенциал раствора составит

$$E = 0,77 + 0,059 \lg (1,0 \cdot 10^{-3}/0,099) = 0,65 \text{ В.}$$

Остальная часть кривой титрования до точки эквивалентности рассчитывается аналогично.

Потенциал в точке эквивалентности можно рассчитать по уравнению

$$E_{т.э} = (E_1^\circ n_1 + E_2^\circ n_2)/(n_1 + n_2),$$

$$E_{т.э} = (1,51 \cdot 5 + 0,77 \cdot 1)/(5+1) = 1,39 \text{ В},$$

где E_1° и E_2° – стандартные потенциалы окислительно-восстановительных пар, участвующих в данной реакции; n_1 и n_2 – число принятых или отданных электронов в полуреакциях.

После точки эквивалентности избыток KMnO_4 в 0,1 мл при разбавлении до 100 мл создаст в растворе концентрацию перманганата $[\text{MnO}_4^-] = 0,02 \cdot 0,1 / 100 = 2 \cdot 10^{-5}$ моль-экв/л, а концентрация $[\text{Mn}^{2+}] = 0,02$ моль-экв/л останется практически без изменений, такой же, какой она была в точке эквивалентности. Подстановка этих значений в уравнение Нернста дает

$$E = 1,51 + 0,0118 \lg(2,0 \cdot 10^{-5} / 2,0 \cdot 10^{-2}) = 1,47 \text{ В}.$$

Если перетитровать на 1,0 мл, то $[\text{MnO}_4^-] = 0,02 \cdot 1,0 / 100 = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль-экв/л, а потенциал будет равен

$$E = 1,51 + 0,0118 \lg(2,0 \cdot 10^{-4} / 2,0 \cdot 10^{-2}) = 1,49 \text{ В},$$

а если перетитровать на 10,0 мл, то $[\text{MnO}_4^-] = 0,02 \cdot 10 / 100 = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль-экв/л, потенциал будет равен

$$E = 1,51 + 0,0118 \lg(2,0 \cdot 10^{-3} / 2,0 \cdot 10^{-2}) = 1,51 \text{ В}.$$

Кривая титрования Fe^{2+} перманганатом калия представлена на рисунке.

В области точки эквивалентности при переходе от раствора, недотитрованного на 0,1 %, к раствору, перетитрованному на 0,1 %, потенциал изменяется больше, чем на 0,5 В. Резкий скачок потенциала позволяет использовать для обнаружения точки эквивалентности непосредственно потенциометрические измерения или окислительно-восстановительные (редокс) индикаторы, окраска которых

изменяется при изменении потенциала. Ввиду необратимости системы $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ в условиях титриметрического анализа реально наблюдаемый скачок титрования будет несколько меньше, чем рассчитанный.

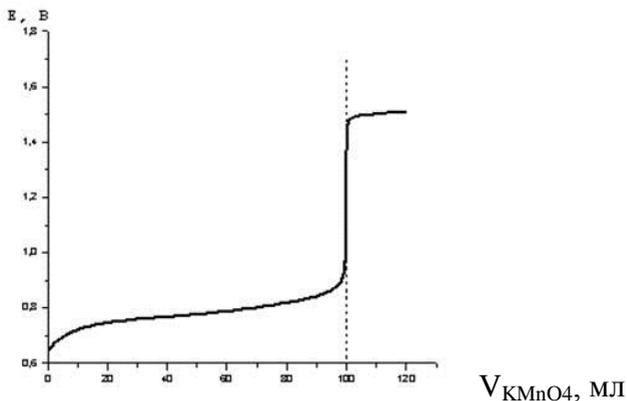


Рисунок 1 – Кривая титрования 100 мл 0,1 н. раствора FeSO_4 0,1 н. раствором KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$), $[\text{H}^+] = 1,0$ моль/л

2.8. Влияние условий на ход кривых титрования

Поскольку кривая титрования построена, исходя из значений окислительно-восстановительных потенциалов, все факторы, влияющие на потенциал, будут оказывать влияние на форму кривой титрования и скачок на ней. К таким факторам относят значения стандартных потенциалов систем определяемого вещества и титранта, число электронов, участвующих в полуреакциях, рН раствора, присутствие комплексообразующих реагентов или осадителей, температуру и др. Чем большее число электронов принимает участие в окислительно-восстановительной реакции, тем более пологая кривая характеризует данное титрование. Скачок титрования тем больше, чем больше разница окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя. При очень малой разнице их окислительно-восстановительных

потенциалов титрование невозможно. Так, титрование Cl^- ($E^\circ=1,36$ В) перманганатом ($E^\circ=1,51$ В) практически невозможно. Часто бывает необходимо расширить интервал потенциалов, в которых находится скачок, если он мал. В таких случаях прибегают к регулированию скачка.

Значительно влияет на размер скачка уменьшение концентрации одного из компонентов окислительно-восстановительной пары (в частности, с помощью комплексообразующего реагента). Например, если в раствор вводят фосфорную кислоту, фториды или оксалаты, образующие комплексы с железом (III) и не взаимодействующие с железом (II), способствуют понижению потенциала пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Повышение температуры, согласно уравнению Нернста, увеличивает потенциал любой окислительно-восстановительной системы.

Таким образом, при выборе оптимальных условий окислительно-восстановительного титрования следует, прежде всего, учитывать их влияние на состояние окислительно-восстановительной системы и, следовательно, на реальный окислительно-восстановительный потенциал.

2.8.1. Определение точки эквивалентности

В окислительно-восстановительных методах титрования, так же, как в методах кислотно-основного титрования, возможны различные способы индикации точки эквивалентности.

Безындикаторные методы применимы при использовании окрашенных титрантов (растворы KMnO_4 , I_2), незначительный избыток которых (сверх эквивалентного количества) придает раствору визуально фиксируемую окраску.

Индикаторные методы могут быть химическими, если при этом используют в качестве индикаторов химические соединения, резко изменяющие свою окраску вблизи точки эквивалентности (в пределах скачка на кривой титрования).

Иногда в окислительно-восстановительных методах титрования применяют кислотно-основные индикаторы: метиловый оранжевый, метиловый красный, конго красный и др. Эти индикаторы в конечной точке титрования необратимо окисляются избытком окислителя и при этом меняют свою окраску.

Возможно применение *флуоресцентных* (акридин, эухризин и др.) и хемилюминесцентных (люминол, люцигенин, силоксен и др.) индикаторов. Достоинством флуоресцентных и хемилюминесцентных индикаторов является то, что их можно применять для титрования не только прозрачных и бесцветных, но и мутных или окрашенных растворов, для титрования которых обычные редокс-индикаторы непригодны.

Индикаторные методы могут быть также физико-химическими: потенциметрические, амперометрические, кондуктометрические и др.

2.8.2. Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикаторы, используемые в окислительно-восстановительных методах анализа, являются либо общими окислительно-восстановительными индикаторами (как, например, дифениламин), которые изменяют свою окраску при определенном значении потенциала независимо от природы определяемого вещества и титранта, либо специфическими, реагирующими на присутствие каких-то определенных соединений (например, крахмал – индикатор на I_2 , SCN^- - индикатор на Fe^{3+}).

При выборе окислительно-восстановительных индикаторов к ним предъявляют следующие требования.

1. Окраска окисленной и восстановленной форм индикатора должна быть различна.
2. Интервал значений потенциалов, при котором происходит редокс-переход индикатора, а, следовательно, изменение его окраски, должен быть мал и находиться внутри скачка на кривой титрования.

3. Изменение цвета раствора в конечной точке титрования должно быть отчетливым при небольшом количестве индикатора.
4. Индикатор должен быть устойчив к воздействию окружающей среды.

Практически окислительно-восстановительный индикатор выбирают таким образом, чтобы стандартный потенциал E_0 индикатора совпал или был максимально близким к потенциалу точки эквивалентности и обязательно входил в интервал потенциалов, соответствующий скачку титрования.

На потенциал окислительно-восстановительных индикаторов существенно влияют рН среды и ионная сила раствора. Если рН среды в процессе титрования изменяются резко, переход окраски индикатора может совпадать со скачком титрования.

Список литературы

1. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. В 2 кн. / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 1996.
2. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. В 2 ч. – М. : Высшая школа, 1982.
3. Практикум по аналитической химии / Под ред. В. Д. Пономарева, Л. И. Ивановой. – М. : Высшая школа, 1983.
4. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М. : Химия, 1989.
5. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн.1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. Учеб. для вузов. – М. : Высшая школа, 2001. – 615 с.