Д. СКУГ
Д. УЭСТ

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИР

FUNDAMENTALS OF ANALYTICAL CHEMISTRY

Third Edition

DOUGLAS A. SKOOG
Stanford University

DONALD M. WEST
San Jose State University

Holt, Rinehart and Winston
New York Chicago San Francisco
Atlanta Dallas Montreal Toronto London
Sydney

1976

Д. СКУГ
Д. УЭСТ

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1

Перевод с английского
канд. хим. наук Е. Н. ДОРОХОВОЙ,
канд. хим. наук Г. В. ПРОХОРОВОЙ

под редакцией
чл.-корр. АН СССР Ю. А. ЗОЛОТОВА

3044

Геологических наук
Библиотека

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1979

УДК 543

Книга представляет собой капитальное руководство по общему курсу аналитической химии. В нем представлены как классические аналитические методы, так и современные физические и физико-химические методы анализа (атомно-абсорбционная спектроскопия, кулонометрия, газовая хроматография и др.). Рассмотрены вопросы отбора проб, разложения образцов, разделения смесей; изложены основы аналитической метрологии.

Предназначена для преподавателей и студентов химических и химико-технологических вузов. Может быть использована как справочное пособие для аналитиков-практиков.

Редакция литературы по химии

2603030000

С $\frac{20506-098}{041(01)-79}$ 98—79

Copyright © 1963, 1969, 1976 by Holt, Rinehart and Winston
All rights reserved

© Перевод на русский язык, Мир, 1979

Д. Скуг, Д. Уэст

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ 1

Научный редактор Б. М. Комарова
Мл. научный редактор И. И. Землячева
Художник Б. Н. Юдкин
Художественный редактор Г. В. Шотина
Технический редактор Л. П. Бирюкова
Корректор А. Я. Шехтер

ИБ № 1299.

Сдано в набор 31.05.79. Подписано к печати 28.11.79. Формат 60×90 1/16.
Бумага типографская № 1. Гарнитура литератур. Печать высокая.
Объем 15 бум. л. Усл. печ. л. 30. Уч.-изд. л. 31,32. Изд. № 3/0266
Тираж 13000 экз. Зак. 1689. Цена 2 р. 50 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

Предисловие редактора перевода

Совершенствование преподавания аналитической химии в высших учебных заведениях требует, как нам кажется, изменений по крайней мере в трех направлениях.

Во-первых, не стоит жалеть времени на так называемые общие вопросы аналитической химии. Здесь первая задача — сформировать четкие представления о предмете этой науки, ее целях, самобытности как области научного знания, связях с другими науками и практической значимости. Нужна информация об истории развития аналитической химии и ее больших достижениях, которые мы подчас недооцениваем. Учитывая специфику аналитической химии, находящейся на стыке многих наук, мы должны подчеркнуть, что перечисленные выше вопросы не кратенькое введение «для порядка». Действительно, подумаем, какой смысл сразу нагружать студента деталями «нужного» метода, если он не понял смысла, философии науки, системы и взаимосвязи ее методов, не заинтересовался (по крайней мере не осознал), для чего он все это должен изучать. Психологическая подготовка к восприятию нелегкого конкретного материала совершенно обязательна.

Другая задача этого «общего» раздела — обеспечить понимание того, что в аналитической химии огромную роль играет измерение; поэтому метрология химического анализа — важная часть теории аналитической химии. Отсюда необходимость введения понятия об абсолютных (безэталонных) и относительных методах анализа, о стандартных образцах и калибровке, происхождении и свойствах ошибок в количественном анализе и способах обработки результатов. Студент должен познакомиться с отбором и подготовкой проб, получить представление о составлении схемы анализа и выборе методов, овладеть техникой обычных аналитических операций.

Во-вторых, целесообразно и далее изменять долю отдельных методов анализа в учебном курсе. Доля гравиметрических и титриметрических методов — со всей относящейся к ним теорией — должна уменьшаться, а доля физико-химических и физических методов — расти.

Едва ли можно мириться с тем, что в общем курсе аналитической химии подчас даже не упоминаются рентгеновские, масс-спектрометрические, радиохимические и ядерно-физические методы; скороговоркой обсуждаются эмиссионный спектральный анализ или атомно-абсорбционная спектроскопия.

В-третьих, преподавание аналитической химии должно базироваться на том очевидном обстоятельстве, что аналитическая химия имеет дело не только с неорганическими веществами. Обсуждение в учебном курсе органических и биологических объектов так же необходимо, как и рассмотрение традиционных неорганических. Следовательно, не увеличивая времени на обучение, не увеличивая нагрузок на студента и преподавателя, надо несколько изменять курс в этом аспекте.

Налаженная система преподавания, даже в первоклассном вузе, требует хороших, современных учебников. Полноценный учебник, отвечающий программе и духу времени, — огромное благо; это аксиома.

В 1975 г. при посещении многих университетов США мы почти везде задавали вопрос: какие учебники по аналитической химии американские коллеги считают лучшими? В ответ чаще других называлась книга Скуга и Уэста «Основы аналитической химии», которая тогда существовала во втором издании. Связавшись с авторами, мы узнали, что как раз готовится третье издание. По возвращении в Москву были предприняты шаги, чтобы выпустить книгу в русском переводе, и вот теперь перевод готов.

После всего сказанного было бы неуместно приводить здесь мнение о целесообразности перевода; об этом лучше судить читателю. Лучше поставить иной вопрос: что есть в этой книге и чего в ней нет? Вопрос этот естествен и в аспекте общих соображений, приведенных выше.

Как и большинство других американских учебников по аналитической химии, книга Скуга и Уэста — это и собственно учебник, и задачник, и руководство к практическим работам, и небольшой справочник. Основная часть учебника соответствует нашим уни-

верситетским общим курсам аналитической химии, если не считать традиционного качественного анализа (описания схем разделения ионов на группы и характеристических реакций на отдельные ионы), который Скуг и Уэст не приводят, как и авторы практически всех современных учебных пособий, издаваемых в США.

Интересно написаны главы, посвященные общим вопросам: основным единицам для выражения концентрации растворов, пробоотбору и пробоподготовке, выбору метода, технике общих операций, ошибкам и статистической обработке результатов. В книге нет отдельных разделов, принятых в наших программах и лекционных курсах, касающихся комплексных соединений и их аналитического значения, органических аналитических реагентов, коллоидных растворов. Однако другие разделы общетеоретической части, в частности теория кислотно-основных или окислительно-восстановительных реакций, изложены в учебнике подробно и на хорошем уровне.

Много внимания уделено гравиметрическим и титриметрическим методам, рассмотрены физико-химические и физические методы (электрохимические, методы, основанные на поглощении и испускании излучений). Кратко представлены рентгеновские и масс-спектрометрические методы, имеющие возрастающее значение в практике анализа. Совсем не упомянуты радиохимические и ядерно-физические методы, зато весьма основательно рассмотрены хроматографические методы, особенно газожидкостная хроматография. Авторы не делают никакого различия между неорганическими и органическими объектами анализа; эти объекты всегда идут вперемежку, особенно это относится к многочисленным задачам.

Кстати, о задачах. Их много; они приводятся практически после каждой главы, иногда по нескольку десятков. Часть их снабжена ответами. Решение задач, хотя и основано на приводимых теоретических сведениях и в принципе не представляет сложностей, тем не менее часто требует усердия, объемистых расчетов и даже изобретательности. Дидактическое значение задач не подлежит сомнению. Эти задачи — подходящий материал для семинаров и особенно для домашней подготовки; их решение облегчают примеры, которые приводятся в основном тексте.

Руководством к практическим лабораторным работам служит гл. 31 (т. 2). Работы отобраны, как нам кажется, удачно; авторы дают подробные прописи, много дополнительных указаний и пред-

остережений. Пожалуй, можно было бы увеличить число задач по физико-химическим и физическим методам анализа. Наконец, справочный материал в виде таблиц дан частично в основном тексте книги и особенно в приложениях.

Книга написана четко, хорошо продумана в методическом плане, снабжена полноценными иллюстрациями. При переводе в основном была использована терминология, рекомендуемая Международным союзом теоретической и прикладной химии. Были трудности с выражением концентраций; вместо «формальной», точнее «формульной», концентрации (F) использована молярная, вместо частей на тысячу, миллион, миллиард — либо проценты (обычно для твердых веществ и газов), либо единицы типа мкг/мл (для растворов). Мы столкнулись также с трудностями при передаче квалификации химических реактивов по чистоте; наша система сильно отличается от американской.

Книга Скуга и Уэста может быть рекомендована студентам химических факультетов университетов и химико-технологических институтов.

Ю. Золотов

Предисловие

В настоящее издание «Основ аналитической химии» внесены некоторые изменения. Добавлена новая глава (гл. 3), посвященная вопросам равновесия; подход к рассмотрению тот же, что и в гл. 2 (т. 1), описывающей стехиометрические соотношения. Все методические указания собраны в отдельной главе (гл. 31). Пересмотрены и расширены главы, касающиеся оценки надежности данных, потенциометрии, спектроскопии и методов разделения. Подготовлены новые задачи; почти к половине задач в конце книги даются ответы. Приводятся также примеры решений. Чтобы освободить место для нового материала, значительно сокращена глава, посвященная гравиметрическому анализу, и опущена глава о кондуктометрическом титровании.

Несмотря на все внесенные изменения, важно отметить, что это издание преследует те же цели, что и предыдущие. Мы убеждены, что глубокое овладение основами теории и, насколько это возможно в рамках учебника, ознакомление со всеми стадиями аналитического процесса имеют первостепенное значение. Можно надеяться, что студент, хорошо овладевший основами химического анализа, способен отличать детали, определяющие успех метода, от второстепенных факторов.

Объем материала, за исключением изменений, отмеченных выше, остался тем же, что и в предыдущих изданиях. Хотя глава, посвященная гравиметрическому анализу, предшествует изложению основ титриметрических методов, при желании порядок изучения можно изменить. Достаточно подробно рассмотрены инструментальные методы, наиболее часто применяемые в настоящее время на завершающей стадии анализа; особое значение при изучении общего курса аналитической химии имеет гл. 17 (т. 1), в которой рассматривается применение ионоселективных электродов, и гл. 23 и 24 (т. 2), посвященные методам, основанным на поглощении электромагнитного излучения.

Мы благодарны многим коллегам, которые своими замечаниями помогли при работе над настоящим изданием. Как и прежде, особую благодарность мы выражаем проф. Альфреду Армстронгу (колледж Уильяма и Мери), прочитавшему рукопись и сделавшему ряд ценных критических замечаний. Мы благодарим также М. Р. Бэкона из Невадского университета, Р. Г. Бейтса из Флоридского университета, Д. Г. Берга из Висконсинского универси-

тета, Е. Дж. Билло из Бостонского колледжа, Р. Л. Бирке из Университета Южной Флориды, Г. Л. Блэкмера из Техасского технологического университета, Дж. К. Чемберса из Теннессийского университета, Дж. А. Кокса из Университета Южного Иллинойса, В. П. Гунна из Калифорнийского университета (Ирвин), Т. П. Хаджионо из Иллинойсского университета (Урбана-Шампейн), Т. Дж. Хэперта из Калифорнийского государственного университета (Сакраменто), Дж. У. Нока из Государственного университета Северной Дакоты, Р. С. Лежандра из Университета Южной Алабамы, Д. Е. Лейдена из Университета Джорджии, С. К. Манна из Флоридского государственного университета, Х. Б. Марка, мл., из Цинцинатского университета, Р. С. Митчела из Арканзасского государственного университета, Дж. Х. Нельсона из Невадского университета, Р. Т. О'Доннела из Нью-йоркского государственного университета (Освего), Дж. К. Пагенкопфа из Монтанского государственного университета, Ф. У. Планки из Питтсбургского университета, Д. С. Полчина из Висконсинского университета, М. У. Роу из Техасского с.-х. и мех. университета, Дж. Т. Стока из Коннектикутского университета (Сторс), У. Е. Шварца, мл., из Университета Южной Флориды, Р. Дж. Тэйлора из Райтского государственного университета (Дейтон), С. Е. Уильсона из Индианского университета (Университет Пэрдью), Д. С. Янга из Окленского университета, С. Т. Ценчельского из Университета Рутгерса.

Декабрь 1975
Стенфорд, Калифорния
Сан Жозе, Калифорния

Д. А. С.
Д. М. У.

ГЛАВА 1

Введение

Аналитическая химия — наука о методах идентификации и определения относительных количеств одного или нескольких компонентов в пробе исследуемого вещества. Процесс идентификации веществ называется *качественным анализом*, определение количественного состава вещества — *количественным анализом*. В этой книге мы в основном будем иметь дело с последним.

Результаты количественного анализа выражаются в относительных единицах, таких, как процент *определяемого вещества* в образце, число частей определяемого вещества на тысячу, миллион или даже миллиард частей образца, количество граммов вещества в миллилитре или литре раствора образца, количество граммов вещества в тонне образца или мольная доля определяемого компонента в образце.

Области применения количественного анализа

Результаты химического анализа имеют большое практическое значение. Сошлемся лишь на несколько примеров, показывающих, каким образом количественные измерения влияют на жизнь современного человека. Располагая сведениями о процентном содержании углеводородов, оксидов азота и угарного газа в выхлопных газах, можно оценить качество работы контрольных приборов в автомобилях. Определение концентрации ионов кальция в сыворотке крови — важный метод диагностики базедовой болезни. Питательность пищевых продуктов прямо связана с содержанием в них азота. Периодический количественный анализ в процессе выплавки стали позволяет получить материал с заданной прочностью, твердостью, ковкостью или с антикоррозионными свойства-

ми. Непрерывное определение меркаптанов в бытовом газе гарантирует появление запаха в случае опасной утечки в системе газопровода. Проведение анализа почв на содержание азота, фосфора, серы и влаги в течение сезона роста и созревания растений дает возможность распределить удобрения и спланировать орошение с максимальной эффективностью; при этом значительно снижаются затраты на удобрения и воду и увеличивается урожайность.

Помимо прикладного значения результаты количественного анализа весьма важны при исследованиях в области химии, биохимии, биологии, геологии и других наук. В качестве доказательства рассмотрим несколько примеров. Представления о механизме большинства химических реакций получены из кинетических данных, причем контроль за скоростью исчезновения реагирующих веществ или появления продуктов реакции осуществлялся при помощи количественного определения компонентов реакции. Известно, что механизм передачи нервных импульсов у животных и сокращение или расслабление мышц включают перенос ионов натрия и калия через мембраны; это открытие было сделано благодаря измерениям концентрации ионов по обе стороны мембран. Для изучения механизма переноса кислорода и углекислого газа в крови понадобились методы непрерывного контроля концентрации этих и других соединений в живом организме. Исследование поведения полупроводников потребовало развития методов количественного определения примесей в чистых кремнии и германии в интервале 10^{-6}—10^{-10}%. По содержанию различных микровключений в образцах обсидиана можно установить их происхождение; это дало возможность археологам проследить древние торговые пути по орудиям труда и оружию, изготовленным из этого материала. В ряде случаев количественный анализ поверхностных слоев почв позволил геологам обнаружить громадные залежи руд на значительной глубине. Количественный анализ ничтожных количеств проб, взятых с произведений искусства, дал в руки историков ключ к разгадке материалов и техники работы художников прошлого, а также важный способ обнаружения подделок.

Обычно при исследованиях в области химии, биохимии и в некоторых разделах биологии получение количественной информации составляет значительную часть работы лаборатории. Анализ — один из важных инструментов ученого. Поэтому понимание сущности количественного определения, умение уверенно выполнить анализ необходимы при исследованиях во многих областях науки. Значение аналитической химии в становлении химика или биохимика можно сравнить со значением вычислительной техники и линейной алгебры для тех, кто стремится достичь успеха в области теоретической физики или со значением древнегреческого и других классических языков для филолога.

Выполнение количественного анализа

Обычно результаты количественного анализа включают данные двух измерений или иногда двух серий измерений: исходного количества пробы и количества определяемого компонента в пробе. Например, можно измерить массу, объем, интенсивность света, поглощение излучения, интенсивность флуоресценции, количество электричества. Следует иметь в виду, однако, что эти измерения являются лишь частью обычного количественного определения. Не менее важны и некоторые предварительные стадии, которые часто бывают более трудоемкими и длительными, чем само измерение.

Первые главы этой книги по большей части посвящены измерению на заключительной стадии анализа, а другие аспекты определения подробно рассматриваются лишь в конце учебника. Целесообразно поэтому уже сейчас представить всю перспективу анализа в целом, выделив отдельные этапы аналитического процесса и оценив их значение.

Отбор пробы

Чтобы получить разумные результаты, для анализа следует отобрать пробу, состав которой правильно отражает состав всего анализируемого вещества. Если вещество неоднородно и имеет большой объем, отбор представительной пробы потребует значительных усилий. Рассмотрим такой случай. Контейнер содержит 25 т серебряной руды. Покупатель и поставщик должны прийти к соглашению относительно стоимости этого товара, определяемой в первую очередь содержанием в нем серебра. Руда неоднородна и состоит из комков разного размера с различным содержанием серебра. Фактически результат анализа всей руды будет получен на основании анализа пробы весом около 1 г; состав ее должен представлять состав 25 т или приблизительно 22 700 000 г товарной руды. Ясно, что отбор такой маленькой пробы не может быть простой одностадийной операцией; короче говоря, чтобы отобрать пробу массой 1 г и быть уверенным, что ее состав типичен для 23 000 000 г материала, из которого она взята, требуется предварительная обработка всего материала.

Часто отбор пробы не так уж сложен, как об этом говорилось выше. Тем не менее химик не может позволить себе начать выполнение анализа, пока не убедится, что часть вещества, с которой он собирается работать, действительно отражает состав всего материала.

Подготовка лабораторной пробы к анализу

Твердые материалы часто необходимо измельчить и основательно перемешать, чтобы обеспечить однородность пробы. Помимо этого иногда из твердых проб нужно удалить адсорбированную влагу. Поглощение или потеря воды приводят к зависимости процентного состава вещества от влажности во время выполнения анализа. Чтобы избежать ошибок, связанных с колебаниями влажности, принято проводить анализ высушенной пробы.

Измерение пробы

Результаты количественного анализа обычно представляют в относительных единицах, т. е. количество определяемого компонента относят к единице массы или объема пробы. Поэтому массу или объем пробы необходимо знать до начала анализа.

Растворение пробы

Чаще всего анализ проводится в растворе образца. В идеальном случае растворитель должен растворять всю исходную пробу (а не только определяемый компонент) быстро и в достаточно мягких условиях, чтобы не происходило потерь определяемого вещества. К сожалению, для многих, а вернее, для большинства материалов таких растворителей не существует. Обычно ученые имеют дело с веществами, трудно поддающимися обработке, такими, как руды, высокомолекулярные соединения, животные ткани. Переведение определяемого компонента такого материала в растворимое состояние часто сложная задача, требующая больших затрат времени.

Отделение мешающих примесей

Лишь очень немногие химические и физические свойства, важные в аналитическом аспекте, специфичны для одного химического соединения; напротив, используемые реакции и свойства веществ характерны для целого ряда элементов или соединений. Отсутствие действительно специфичных реакций и свойств ставит перед химиком, приступающим к анализу, дополнительные трудности: приходится разрабатывать схему анализа, предусматривающую отделение интересующего компонента от посторонних веществ, которые содержатся в испытуемом материале и могут повлиять на результаты заключительного измерения. Соединения или элементы, влияющие на прямое измерение определяемого вещества, называются *мешающими*; предварительное отделение мешаю-

щих веществ перед измерением — важная стадия в большинстве анализов. Нельзя рекомендовать жесткий общий способ для устранения мешающих примесей; часто именно эта задача является наиболее важной в анализе.

Заключительная стадия анализа

Все предварительные стадии анализа должны обеспечить получение достоверного результата при измерении на заключительном этапе.

В последующих главах описывается много видов измерений на завершающей стадии и обсуждаются химические принципы, на которых они основаны.

Выбор метода анализа

В распоряжении химика или ученого, заинтересованного в аналитических данных, имеется целый ряд методов для получения желаемой информации. Выбор метода будет основываться на таких показателях, как скорость, удобство, правильность, наличие подходящего оборудования, число анализов, размер анализируемой пробы, содержание определяемого компонента. Успех или неудача анализа часто зависят от выбора метода. К сожалению, здесь не существует общего подхода; для правильного выбора метода нужны здравый смысл и интуиция, которые приходят только с опытом.

В этой книге представлено большое число наиболее употребительных операций, используемых в химическом анализе и включающих различные методы измерения на заключительной стадии анализа. При этом подробно разбираются и теория и практика вопроса. Овладение этим материалом позволит студенту выполнить много полезных определений и заложить фундамент, на котором можно развить интуицию, необходимую для разумного выбора метода анализа.

ГЛАВА 2

Некоторые основные положения

Большинство количественных определений проводится в растворах. Поэтому предмет аналитической химии включает теорию растворов, с которой студенту следует внимательно ознакомиться. В этой и следующей главах приведен обзор наиболее важных положений этой теории.

Химический состав растворов

В химическом анализе широко используют как водные, так и органические растворители. Неполярные растворители, такие, как углеводороды и их галогенпроизводные, применяются в том случае, если само анализируемое вещество неполярно. Органические растворители с промежуточной полярностью, способные образовывать водородные связи с растворенным веществом (спирты, кетоны и эфиры), употребляются значительно чаще, чем менее полярные соединения, так как в них растворимо большое число органических и неорганических веществ. Наиболее широко в аналитической практике используют, пожалуй, водные растворы, в том числе растворы неорганических кислот и оснований. Поэтому в нашем изложении основное внимание уделяется поведению растворенных веществ в воде; реакции в неводных полярных средах будут рассматриваться менее подробно.

Электролиты

Электролиты — это вещества, которые ионизируются в растворителе, создавая электропроводящую среду. *Сильные электролиты* ионизируются полностью, тогда как *слабые электролиты* лишь частично. В табл. 2-1 перечислены типичные сильные и слабые электролиты в водной среде.

Таблица 2-1

Классификация электролитов

Сильные электролиты	Слабые электролиты
1. Неорганические кислоты HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4[a], HCl, HI, HBr, $HClO_3$, $HBrO_3$	1. Многие неорганические кислоты, например H_2CO_3, H_3BO_3, H_3PO_4, H_2S, H_2SO_3
2. Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов	2. Большинство органических кислот
3. Большинство солей	3. Аммиак и большинство органических оснований
	4. Галогениды, цианиды и роданиды Hg, Zn и Cd

[a] H_2SO_4 полностью диссоциирована на ионы HSO_4^- и H_3O^+ и поэтому относится к сильным электролитам. Следует заметить, однако, что HSO_4^--ион — слабый электролит, диссоциирующий лишь частично.

3044

Самоионизация растворителей

Многие типичные растворители являются слабыми электролитами, молекулы которых реагируют друг с другом, образуя ионы (этот процесс называется *автопротолизом*). Приведем несколько примеров:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-,$$
$$2CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + CH_3O^-,$$
$$2HCOOH \rightleftharpoons HCOOH_2^+ + HCOO^-,$$
$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-.$$

Положительный ион, образующийся при автопротолизе воды, называется ионом *гидроксония*; это протон, который связан с молекулой воды ковалентной связью, образованной неподеленной парой электронов кислорода. В растворе присутствуют также более сильно гидратированные ионы, такие, как $H_5O_2^+$ и $H_7O_3^+$, но они менее устойчивы, чем H_3O^+. Негидратированный ион водорода не может существовать в водных растворах.

Чтобы подчеркнуть высокую устойчивость простого гидратированного протона, при написании уравнений реакций с участием протона многие химики используют символ H_3O^+. Другие же для удобства обозначают протон символом H^+ независимо от его действительной степени гидратации; такое обозначение упрощает написание уравнений реакций с участием протона.

Геологический институт АН СССР Научная библиотека

Поведение кислот и оснований в различных растворителях

Исторически классификация веществ на кислоты и основания сложилась на основе характерных свойств водных растворов этих соединений. Такими типичными свойствами являются появление красной или синей окраски лакмуса, острый вкус разбавленных растворов кислот, горький вкус и мылкость растворов оснований, образование солей при взаимодействии кислот и оснований.

В конце девятнадцатого столетия Аррениус предложил более строгую классификацию. Он определил кислоты как вещества, содержащие водород и диссоциирующие в воде на ионы водорода и анионы, а основания как соединения, содержащие гидроксильные группы и дающие при растворении в воде гидроксил-ионы и катионы. Эта плодотворная идея позволила разработать количественные основы теории кислот и оснований. Относительную силу кислот и оснований можно было сравнивать по степени их диссоциации в водных растворах. Кроме того, теория Аррениуса заложила основы для математического описания равновесия, которое устанавливается в результате взаимодействия кислот и оснований.

Серьезным недостатком теории Аррениуса является недооценка роли растворителя в процессе диссоциации. Брёнстед и независимо от него Лоури (1923 г.) выдвинули более общую концепцию кислот и оснований. По теории Брёнстеда — Лоури кислота — это вещество, способное отдавать протон; основание — вещество, которое может принимать протон. Теряя протон, кислота превращается в вещество, являющееся потенциальным акцептором протона, т. е. в основание. Такое основание называется *сопряженным* с исходной кислотой. Типичным примером служит реакция между кислотой и водой.

$$H_2O + \text{кислота} \rightleftharpoons \text{сопряженное основание} + H_3O^+.$$

Важно подчеркнуть, что кислотные свойства какого-либо вещества проявляются только в присутствии акцептора протона; аналогично вещество ведет себя как основание только в присутствии донора протона.

Реакцию нейтрализации по теории Брёнстеда — Лоури можно выразить следующим уравнением:

$$\text{кислота}_1 + \text{основание}_2 \rightleftharpoons \text{основание}_1 + \text{кислота}_2.$$

Этот процесс самопроизвольно протекает в направлении образования более слабой кислоты и более слабого основания. Растворение многих веществ можно представить как реакцию нейтрализации, причем растворитель выступает в роли донора или акцептора протона. Например,

$$\text{кислота}_1 + \text{основание}_2 \rightleftharpoons \text{основание}_1 + \text{кислота}_2$$

$$HCl + H_2O \rightleftarrows Cl^- + H_3O^+,$$
$$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftarrows C_2H_3O_2^- + H_3O^+,$$
$$Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftarrows AlOH(H_2O)_5^{2+} + H_3O^+,$$
$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3O^+,$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+,$$
$$H_2O + NH_3 \rightleftarrows OH^- + NH_4^+,$$
$$H_2O + CO_3^{2-} \rightleftarrows OH^- + HCO_3^-.$$

Отметим, что кислоты могут быть анионами, катионами или электронейтральными соединениями. Видно также, что вода выступает как акцептор протона (основание) по отношению к первым пяти соединениям и как донор протона (кислота) по отношению к последним двум. Растворители, обладающие и кислотными, и основными свойствами, называются *амфипротными.*

Кислоты (и основания) различаются по степени взаимодействия с растворителем. Например, реакция между соляной кислотой и водой протекает практически до конца, поэтому соляная кислота относится к классу сильных кислот в растворителе (воде). Уксусная кислота и ион аммония реагируют с водой в меньшей степени, поэтому оба вещества считают слабыми кислотами.

Степень взаимодействия растворенной кислоты (основания) с растворителем существенно зависит от его способности отдавать или принимать протон. Например, хлорная, соляная, бромистоводородная кислоты в водных растворах относятся к сильным кислотам. Если вместо воды в *качестве растворителя* взять ледяную уксусную кислоту (чистая, или 100%-ная, уксусная кислота, обычно называемая ледяной уксусной кислотой, кристаллизуется при 16,7 °С в виде льда; небольшая примесь воды резко понижает температуру замерзания), являющуюся более слабым акцептором протонов, то лишь хлорная кислота полностью диссоциирует в ней на ионы и остается сильной кислотой. Процесс диссоциации можно выразить уравнением:

$$\underset{\text{кислота}_1}{HClO_4} + \underset{\text{основание}_2}{HC_2H_3O_2} \rightleftarrows \underset{\text{основание}_1}{ClO_4^-} + \underset{\text{кислота}_2}{H_2C_2H_3O_2^+}$$

Соляная и бромистоводородная кислоты в ледяной уксусной кислоте диссоциированы лишь частично и являются слабыми кислотами.

Согласно теории Брёнстеда — Лоури, наиболее сильные доноры протонов (т. е. самые сильные кислоты) отдают протоны с образованием наиболее слабых акцепторов протона (самых слабых сопряженных оснований). Возвращаясь к реакции соляной кислоты, уксусной кислоты и иона аммония с водой, видим, что хлорид-ион — самое слабое основание, ацетат-ион — более сильное основание, а аммиак — самое сильное основание.

Общая теория растворов охватывает не только вещества, способные отдавать или принимать протоны (кислоты и основания по Брёнстеду — Лоури), но распространяется и на соединения, которые не обязательно содержат протон. Применительно к таким системам протолитическая теория оказалась особенно полезной. Кислотой в этом случае является любое вещество, которое либо уже содержит в своем составе катион, характерный для данного растворителя, либо реагирует с растворителем с образованием такого катиона. Аналогично основание — это любое вещество, которое так или иначе дает анион, характерный для данного растворителя.

Еще более общую точку зрения на природу кислот и оснований выдвинул Льюис, определивший кислоту как акцептор пары электронов, а основание как донор пары электронов. Его концепция идет еще дальше, не связывая кислотно-основные свойства веществ с наличием в них протона, и значительно расширяет круг процессов, которые можно отнести к кислотно-основным реакциям. Представления Льюиса удобны для объяснения механизма органических реакций, но для решения вопросов аналитической химии они носят слишком общий характер.

При рассмотрении кислотно-основного равновесия мы будем опираться на представления Брёнстеда и пользоваться символом H_3O^+. С другой стороны, при составлении химических уравнений или при выводах соотношений масс, в которых протон имеет принципиальное значение, будет употребляться и более удобный символ H^+.

Химические единицы массы и концентрации

В лабораторной практике массу вещества обычно выражают в таких метрических единицах, как килограмм (кг), грамм (г), миллиграмм (мг), микрограмм (мкг), нанограмм (нг) или пикограмм (пг). Между этими единицами существуют соотношения: $г = 10^3$ мг $= 10^6$ мкг $= 10^9$ нг $= 10^{12}$ пг $= 10^{-3}$ кг. Для химических растворов, однако, удобно ввести единицы масы, выражающие соотношения масс или *стехиометрические* отношения между реагирующими веществами в простых целых числах. Для этой цели служат формульная масса, грамм-молекулярная масса, грамм-эквивалентная масса, или сокращенно соответственно формульная масса, молекулярная масса и эквивалентная масса.

Химические формулы, формульная масса и молекулярная масса

Эмпирические формулы отражают простейший атомарный состав молекулы вещества. Они служат химическими формулами вещества, если только экспериментальные данные не указывают на

то, что молекула состоит из нескольких частиц, отвечающих эмпирической формуле. Например, химическую формулу водорода можно представить в виде H_2, поскольку при обычных условиях этот газ существует в виде двухатомных молекул. Неон, в молекуле которого содержится один атом, напротив, точно описывается формулой Ne.

Химическая формула не всегда отражает реально существующие частицы. Например, не доказано существование молекул хлорида натрия как таковых ни в твердом состоянии, ни в водных растворах. Скорее всего это соединение состоит из ионов натрия и хлорид-ионов, и нельзя сказать, что какой-либо из ионов просто связан с другим ионом в молекулу. Тем не менее формула NaCl удобна для стехиометрических расчетов и используется в них. Необходимо также подчеркнуть, что химическая формула часто относится лишь к основной форме вещества. Например, вода в жидком состоянии помимо молекул H_2O в небольшом количестве содержит такие соединения, как H_3O^+, OH^-, H_4O_2 и несомненно другие. Химическая формула H_2O в этом случае отражает доминирующее соединение, что совершенно достаточно для химических расчетов, но лишь приблизительно описывает действительный состав реального вещества.

Грамм-формульная масса (гфм) — это сумма атомных масс всех атомов в химической формуле вещества, выраженная в граммах. Например, грамм-формульная масса H_2 равна 2,016 (2·1,008) г; NaCl — 58,44 (35,45+22,99) г. На основании грамм-формульной массы, найденной таким образом, нельзя, конечно, сделать никаких выводов о том, существует или нет соединение, для которого она была рассчитана.

Для реально существующих химических веществ вместо грамм-формульной массы лучше употреблять термин *грамм-молекулярная масса* (мол. масса). Так, грамм-молекулярная масса H_2 равна его грамм-формульной массе 2,016 г. К NaCl в водном растворе понятие грамм-молекулярной массы неприменимо, поскольку в водной среде такого соединения не обнаружено. Термин *грамм-молекулярная масса* совершенно справедливо относят к Na^+ (23,00 г) и Cl^- (35,45 г), так как это реально существующие химические частицы; строго говоря, вместо термина грамм-молекулярная масса следовало бы употреблять термин грамм-ионная масса, хотя такое определение встречается редко.

Одной грамм-молекулярной массе соответствует $6{,}02 \cdot 10^{23}$ частиц вещества; эту величину часто называют *моль*. Аналогично одна формульная масса отвечает $6{,}02 \cdot 10^{23}$ частицам вещества, представленного химической формулой независимо от того, существует ли это вещество в действительности.

Пример. В 25 г H_2 содержится

$$\frac{25{,}0\ \text{г}}{2{,}016\ \text{г/моль}} = 12{,}4\ \text{моль}\ H_2,$$

$$12{,}4\ \text{моль}\frac{6{,}02\cdot10^{23}\ \text{молекул}}{\text{моль}} = 7{,}47\cdot10^{24}\ \text{молекул}\ H_2.$$

В таком же количестве NaCl содержится

$$\frac{25{,}0\ \text{г}}{58{,}44\ \text{г/фм}} = 0{,}428\ \text{фм},$$

что соответствует 0,428 моль Na^+ и 0,428 моль Cl^-.

На примере воды еще раз подчеркнем разницу между грамм-молекулярной массой и грамм-формульной массой, которая по определению составляет для воды 18,015 г. В таком количестве воды содержится несколько меньше, чем один моль H_2O, поскольку в воде существуют H_3O^+, OH^-, H_4O_2 и другие частицы.

В лабораторной практике часто более удобны термины *миллиформульная масса* (мфм) или *миллимоль* (ммоль), т. е. величины, равные 0,001 исходной величины

Концентрация растворов

Для выражения концентраций растворов пользуются несколькими методами.

Формальность, или формальная концентрация. Формальность F показывает, сколько формульных масс вещества содержится в литре раствора или сколько миллиформульных масс содержится в миллилитре.

Пример. Точно 4,57 г $BaCl_2\cdot2H_2O$ (мол. масса 244) растворили в воде и разбавили до 250 мл в мерной колбе. Какова формальная концентрация $BaCl_2\cdot2H_2O$ и Cl^-?

Число миллиформульных масс в соединении равно

$$\text{число мфм}\ BaCl_2\cdot2H_2O = \frac{4{,}57\ \text{г}\ BaCl_2\cdot2H_2O}{0{,}244\ \text{г}\ BaCl_2\cdot2H_2O/\text{мфм}} = 18{,}73,$$

$$F = \frac{\text{число мфм}\ BaCl_2\cdot2H_2O}{\text{мл}} = \frac{18{,}73\ \text{мфм}}{250\ \text{мл}} = 0{,}0749\ \text{мфм/мл},$$

$$\text{число мфм}\ Cl^- = 2\cdot\text{число мфм}\ BaCl_2\cdot2H_2O.$$

Следовательно,

$$F_{Cl^-} = 2\cdot F_{BaCl_2\cdot2H_2O} = 2\cdot0{,}0749 = 0{,}1498\ \text{мфм/мл}.$$

Молярность, или *молярная концентрация. Молярность M* выражает число молекулярных масс, или молей, растворенного вещества в 1 литре раствора или число миллимолей в миллилитре раствора. Как будет видно из приведенных ниже примеров, фор-

мальная и молярная концентрации в некоторых случаях совпадают, в некоторых же случаях довольно сильно различаются.

Пример. Рассчитайте формальную и молярную концентрации соединений: а) в водном растворе, содержащем 2,30 г этанола C_2H_5OH (гфм=46,1) в 3,50 л раствора; б) в водном растворе, содержащем 285 мг трихлоруксусной кислоты Cl_3CCOOH (гфм=163) в 10,0 мл раствора (допустим, что в водной среде кислота ионизована на 73%).

а) Запишем для первого случая

$$F = \frac{2{,}30 \text{ г } C_2H_5OH}{46{,}1 \text{ г } C_2H_5OH/\text{фм}} \frac{1}{3{,}50 \text{ л}} = 0{,}0143 \text{ фм/л}.$$

В водном растворе этанола в основном существует лишь одно соединение — C_2H_5OH, поэтому

$$M = \frac{2{,}30 \text{ г } C_2H_5OH}{46{,}1 \text{ г } C_2H_5OH/\text{моль}} \frac{1}{3{,}50 \text{ л}} = 0{,}0143 \text{ моль/л}.$$

б) Используя символ HA для обозначения Cl_3CCOOH, запишем

$$\frac{285 \text{ мг HA}}{163 \text{ мг HA/мфм}} \frac{1}{10{,}0 \text{ мл}} = 0{,}175 \text{ мфм/мл}.$$

Поскольку Cl_3CCOOH диссоциирована на H_3O^+ и Cl_3CCOO^- всего на 27%, ее молярная концентрация равна

$$M_{HA} = \frac{(285 \cdot 0{,}27) \text{ мг HA}}{163 \text{ мг HA/ммоль}} \frac{1}{10{,}0 \text{ мл}} = 0{,}0472 \text{ ммоль/мл}.$$

Молярности H_3O^+ и Cl_3CCOO^- равны разности формальной концентрации кислоты и концентрации недиссоциированной кислоты, т. е.

$$M_{H_3O^+} = M_{A^-} = 0{,}175 - 0{,}0472 = 0{,}128 \text{ ммоль/мл}.$$

Следует указать, что практика употребления терминов «моль» и «молярность» только по отношению к реально существующим соединениям и их растворам не является общепринятой. Многие химики не делают различия между терминами «формальная концентрация» и «молярная концентрация». В таком случае в разобранном примере аналитическая, или общая, концентрация кислоты равна 0,175 М. Когда говорят о концентрации недиссоциированной кислоты, применяют формулировку «0,128 М недиссоциированной кислоты» или «равновесная концентрация кислоты 0,128 М»*.

Приведенный выше пример показывает, что для определения молярной концентрации раствора необходима количественная информация о состоянии растворенного вещества. Формальную концентрацию, напротив, можно рассчитать из исходных данных о

* В Советском Союзе термины «формальная концентрация», «формальная масса» и т. п. не нашли применения. Употребляются термины «молярная концентрация», «грамм-молекулярная масса», «моль»; в дальнейшем мы будет пользоваться терминологией, принятой в Советском Союзе. — *Прим. ред.*

приготовлении раствора и из величины формульной массы растворенного вещества.

Пример. Опишите приготовление 2 л 0,100 *F* раствора Na_2CO_3 из чистой соли.

$$\text{Нужное число фм } Na_2CO_3 = 0{,}100 \frac{\text{фм } Na_2CO_3}{\text{л}} \; 2{,}00 \text{ л} = 0{,}200,$$

$$\text{г } Na_2CO_3 = 0{,}200 \text{ фм} \cdot 106 \frac{\text{г } Na_2CO_3}{\text{фм}} = 21{,}2.$$

Следовательно, нужно растворить 21,2 г Na_2CO_3 в воде и разбавить точно до 2,00 л.

Пример. Опишите приготовление 2,00 л 0,100 М Na^+ из чистого Na_2CO_3.

$$\text{Нужное число фм } Na_2CO_3 = 0{,}100 \frac{\text{моль } Na^+}{\text{л}} \cdot 2{,}00 \text{ л} \cdot \frac{1 \text{ фм } Na_2CO_3}{2 \text{ моль } Na^+} = 0{,}100,$$

$$\text{г } Na_2CO_3 = 0{,}100 \text{ фм} \cdot 106 \frac{\text{г } Na_2CO_3}{\text{фм}} = 10{,}6.$$

Растворяем 10,6 г Na_2CO_3 в воде и разбавляем до 2 л.

Нормальность, или нормальная концентрация. Этот особый способ выражения концентрации основан на числе эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора. Определения нормальности и эквивалентной массы приводятся в гл. 7.

Титр по определяемому веществу. Титр выражает концентрацию в единицах массы какого-либо вещества, реагирующего с единичным объемом раствора. Использование титра обсуждается в гл. 7.

Части на миллион, части на миллиард. Концентрацию очень разбавленных растворов удобно выражать в частях на миллион (ч. н. млн.)*:

$$\text{ч. н. млн.} = \frac{\text{масса растворенного вещества}}{\text{масса раствора}} 10^6.$$

Для еще более разбавленных растворов употребляют ч. н. млрд. (части на миллиард); для этого в приведенном уравнении множитель 10^6 следует заменить на 10^9. Применяется также единица ч. н. тыс. (части на тысячу). При столь малых концентрациях плотность водных растворов по существу равна 1,00 г/мл. Тогда

$$\text{ч. н. млн.} \cong \frac{\text{мг растворенного вещества}}{\text{л раствора}}$$

---

* В Советском Союзе способ выражения концентрации в ч. н. млн., ч. н. тыс. и ч. н. млрд. не получил распространения. В остальных главах вместо ч. н. млн. использованы для растворов мкг/мл, для твердых образцов — массовые проценты (1 ч. н. млн. $= 1 \cdot 10^{-4}$%). — *Прим. ред.*

Пример. Какова молярность K^+ в растворе, содержащем 63,3 ч. н. млн. $K_4[Fe(CN)_6]$?
Допустим, что плотность раствора равна 1,00 г/мл. Тогда

$$63{,}3 \text{ ч. н. млн. } K_4[Fe(CN)_6] \cong 63{,}3 \text{ мг } K_4[Fe(CN)_6]/\text{л},$$

$$M = \frac{63.3 \text{ мг } K_4[Fe(CN)_6]}{\text{л}} 10^{-3} \text{ г/мг} \frac{1}{368 \text{ г } K_4Fe(CN)_6/\text{фм}} \times$$

$$\times \frac{4 \text{ моль } K^+}{1 \text{ фм } K_4[Fe(CN)_6]} = 6{,}88 \cdot 10^{-4}.$$

p-Функции. Иногда удобно выражать концентрацию иона отрицательным логарифмом молярности. Наибольшее распространение имеет *p*-функция ионов водорода:

$$pH = -\lg [H_3O^+].$$

В квадратных скобках стоит молярная концентрация ионов гидроксония. Примеры расчета *p*-функций приведены в гл. 7.

Плотность и удельная масса. Плотность вещества измеряется его массой, отнесенной к единице объема, а *удельная масса* материала — это его масса, деленная на массу равного объема воды при 4 °С. Плотность имеет размерность кг/л, г/мл в метрической системе мер. Удельная масса — безразмерная величина, не связанная ни с какой системой единиц; этим объясняется ее широкое применение в торговле. В этой книге используется метрическая система мер, и, поскольку плотность воды при 4 °С равна точно 1,00 г/мл, плотность и удельная масса практически идентичны.

Процентная концентрация. Химики часто выражают концентрацию в процентах. К сожалению, такая практика может быть источником неоднозначности, так как существует несколько способов выражения процентного состава раствора.

Наиболее употребительны следующие способы:

$$\text{массовые проценты } (m/m) = \frac{\text{масса растворенного вещества}}{\text{масса раствора}} 100,$$

$$\text{объемные проценты } (v/v) = \frac{\text{объем растворенного вещества}}{\text{объем раствора}} 100,$$

$$\text{массообъемные проценты } (m/v) = \frac{\text{масса растворенного вещества, г}}{\text{объем раствора, мл}} 100.$$

Следует заметить, что знаменатель в каждом выражении относится к раствору, а не к растворителю. Кроме того, первые два выражения не зависят от выбора единиц при условии, конечно, что числитель и знаменатель выражены в одной системе единиц, в то время как в третьем выражении должна быть указана размерность. Способ выражения концентрации в массовых процентах об-

ладает преимуществом перед другими способами, так как концентрация, выраженная таким образом, не зависит от температуры.

В массовых процентах часто выражают концентрацию продажных водных растворов реактивов; например, продажная 70%-ная азотная кислота содержит 70 г HNO_3 в 100 г раствора.

Массообъемные проценты часто используют для указания состава разбавленных водных растворов твердых реагентов; так, 5%-ный водный раствор нитрата серебра — это раствор, приготовленный растворением 5 г $AgNO_3$ в таком количестве воды, что общий объем раствора составляет 100 мл.

Во избежание неопределенности необходимо указывать способ выражения процентного состава раствора. Если такая информация отсутствует, вопрос о способе выражения приходится решать интуитивно.

Пример. Опишите приготовление 250 мл 6 М раствора NH_3 из концентрированного раствора. Этикетка на бутыли продажного NH_3 указывает, что его удельная масса равна 0,90, а содержание NH_3 27%.

Обычно концентрация продажных реактивов выражается в массовых процентах, поэтому:

$$\text{нужное количество } NH_3, \text{ г} = 250 \text{ мл} \frac{6{,}0 \text{ ммоль } NH_3}{\text{мл}} \frac{0{,}017 \text{ г}}{\text{ммоль } NH_3} = 25{,}5,$$

$$\frac{\text{г } NH_3}{\text{мл конц. раствора}} = \frac{0{,}90 \text{ г раствора}}{\text{мл раствора}} \cdot \frac{27 \text{ г } NH_3}{100 \text{ г раствора}} = 0{,}243,$$

$$\text{мл. конц. раствора} = \frac{25{,}5 \text{ г } NH_3}{0{,}243 \text{ г } NH_3/\text{мл конц. раствора}} = 105.$$

Разбавляем 105 мл концентрированного реактива примерно до 250 мл.

Отношение объемов раствор — растворитель. Состав разбавленного раствора иногда выражают отношением объема более концентрированного реагента к объему растворителя, используемого для его разбавления. При написании между ними ставится двоеточие. Например, раствор HCl 1 : 4 содержит четыре объема воды на каждый объем концентрированной соляной кислоты. Такая форма записи часто содержит неопределенность, так как концентрация исходного раствора реагента не всегда известна читателю; более предпочтительно использование молярных концентраций.

Стехиометрические соотношения

Уравнение химической реакции выражает соотношение (в молекулярных массах) между реагирующими веществами и их продуктами. Например, уравнение

$$2NaCl\,(\text{вод.}) + Pb(NO_3)_2\,(\text{вод.}) = PbCl_2\,(\text{тв.}) + 2NaNO_3\,(\text{вод.})$$

показывает, что два моля хлорида натрия соединяются с одним молем нитрата свинца с образованием одного моля твердого хло-

рида свинца и двух молей нитрата натрия*. В данном случае при написании уравнения выгодно пользоваться формулами химических соединений. Если нужно обратить внимание на сущность реакции, следует предпочесть чисто ионное уравнение

$$2Cl^- (\text{вод.}) + Pb^{2+} (\text{вод.}) = PbCl_2 (\text{тв.}).$$

В экспериментальной работе результаты измерений никогда не получают непосредственно в молях; они выражаются в таких единицах, как грамм, миллиграмм, литр, миллилитр. Химик, заинтересованный в сравнении своих экспериментальных данных с массами других соединений, должен сначала выразить полученные им величины в единицах молекулярных масс, принимая во внимание стехиометрию процесса, а затем уже переводить их в обычную метрическую систему единиц. Связь между единицами в метрической системе и химическими единицами имеет фундаментальное значение в аналитической химии; способы перевода одних единиц в другие даны в табл. 2-2, 2-3. Выполнив два или более таких вычислений, можно решить любые задачи, связанные со стехиометрией; следует развивать в себе умение проводить такие вычисления. При выводе расчетных формул полезно указывать единицы, в которых выражены все величины, имеющие размерность; лучшим доказательством правильности выведенного соотношения является соответствие единиц в обеих частях уравнения.

Таблица 2-2

Выражение массы в химических единицах

Химическая единица	Масса, г	Способ переведения метрических единиц в химические
Формульная масса (фм)	гфм	Число фм $= \frac{\text{г вещества}}{\text{гфм}}$
Миллиформульная масса (мфм)	$\frac{\text{гфм}}{1000}$	Число мфм $= \frac{\text{г вещества}}{\text{гфм}/1000}$
Моль	мол. масса	Число молей $= \frac{\text{г соединения}}{\text{мол. масса}}$
Миллимоль	$\frac{\text{гмм}}{1000}$	Число ммолей $= \frac{\text{г соединения}}{\text{мол. масса}/1000}$
Эквивалент (экв)	экв. м.	Число экв $= \frac{\text{г вещества}}{\text{экв. м.}}$
Миллиэквивалент (мэкв)	$\frac{\text{экв. м.}}{1000}$	Число мэкв $= \frac{\text{г вещества}}{\text{экв. м.}/1000}$

* Химики часто включают в уравнения реакций сведения об агрегатном состоянии веществ, как мы это только что сделали. Символы газ, ж., тв. и вод. обозначают соответственно газообразное, жидкое, твердое состояние и водный раствор.

Таблица 2-3

Выражение концентрации в химических единицах

Способ выражения концентрации	Метод расчета из химических единиц массы	Метод расчета из метрических единиц массы
Формальность F	$F = \frac{\text{число фм}}{\text{л раствора}} = \frac{\text{число мфм}}{\text{мл раствора}}$	$F = \frac{\text{г вещества}}{\text{л раствора} \cdot \text{гфм}} = \frac{\text{г вещества}}{\text{мл раствора} \cdot \text{гфм}/1000}$
Молярность M	$M = \frac{\text{число молей}}{\text{л раствора}} = \frac{\text{число ммолей}}{\text{мл раствора}}$	$M = \frac{\text{г вещества}}{\text{л раствора} \cdot \text{мол. масса}} = \frac{\text{г вещества}}{\text{мл раствора} \cdot \text{мол. масса}/1000}$
Нормальность н.	$\text{н.} = \frac{\text{число эквивалентов}}{\text{л раствора}} = \frac{\text{число мэкв}}{\text{мл раствора}}$	$\text{н.} = \frac{\text{г вещества}}{\text{л раствора} \cdot \text{экв. м.}} = \frac{\text{г вещества}}{\text{мл раствора} \cdot \text{экв. м.}/1000}$

Пример. Рассчитайте массу $AgNO_3$ в граммах (мол. масса 170), необходимую для переведения 2,33 г Na_2CO_3 (мол. масса 106) в Ag_2CO_3 (мол. масса 276).

Необходимое число молей $AgNO_3 = 2 \cdot$ число молей Na_2CO_3.

Пользуясь табл. 2-2, перейдем к метрической системе единиц:

$$\frac{\text{масса}}{170 \text{ г } AgNO_3/\text{моль}} = \frac{2 \text{ моль } AgNO_3}{\text{моль } Na_2CO_3} \; \frac{2{,}33 \text{ г } Na_2CO_3}{106 \text{ г } Na_2CO_3/\text{моль}},$$

$$\text{масса} = \frac{170 \cdot 2 \cdot 2{,}33}{106} = 7{,}47 \text{ г } AgNO_3.$$

Пример. Сколько миллилитров 0,0669 М $AgNO_3$ необходимо для переведения 0,348 г чистого Na_2CO_3 в Ag_2CO_3?

Поскольку нужно определить объем V в миллилитрах, в расчетах вместо моля удобнее использовать миллимоль. Итак:

$$\text{число ммолей } AgNO_3 = \frac{2 \text{ ммоль } AgNO_3}{\text{ммоль } Na_2CO_3} \text{ число ммолей } Na_2CO_3,$$

$$\frac{0{,}0669 \text{ ммоль } AgNO_3}{\text{мл } AgNO_3} V = \frac{2 \text{ ммоль } AgNO_3}{\text{ммоль } Na_2CO_3} \; \frac{0{,}348 \text{ г } Na_2CO_3}{0{,}106 \text{ г } Na_2CO_3/\text{ммоль } Na_2CO_3},$$

$$V = 2 \; \frac{0{,}348 \text{ г}}{0{,}106 \text{ г/ммоль}} \; \frac{1}{0{,}0669 \text{ ммоль/мл}} = 98{,}1 \text{ мл } AgNO_3.$$

Пример. Сколько граммов Ag_2CO_3 получилось при сливании 25,0 мл 0,200 М $AgNO_3$ и 50 мл 0,300 М Na_2CO_3?

Прежде всего мы должны установить, какое из реагирующих веществ находится в недостатке, так как оно будет лимитировать количество продукта реакции:

$$\text{число ммолей } AgNO_3 = 25{,}0 \text{ мл} \cdot 0{,}200 \text{ ммоль/мл} = 5{,}00,$$

$$\text{число ммолей } Na_2CO_3 = 50{,}0 \text{ мл} \cdot 0{,}0800 \text{ ммоль/мл} = 4{,}00,$$

$$\text{требуемое число ммолей } AgNO_3 = 2 \cdot \text{число ммолей } Na_2CO_3.$$

Итак, реакция лимитируется количеством миллимолей $AgNO_3$, и

$$\text{число ммолей } Ag_2CO_3 = \frac{5{,}00}{2} = 2{,}50 \text{ ммоль},$$

$$m = 2{,}50 \text{ ммоль} \frac{0{,}276 \text{ г } Ag_2CO_3}{\text{ммоль}} = 0{,}690 \text{ г}.$$

ЗАДАЧИ

К задачам, отмеченным звездочкой, ответы помещены в конце книги.

* **1.** Сколько молей и миллимолей содержится в
   а) 27,3 г Mn_3O_4?
   б) 163 мкг BF_3?
   в) 6,92 л 0,0400 М раствора $Na_2B_4O_7$?
   г) 10,0 мл $2{,}00 \cdot 10^{-3}$ М раствора $HgCl_2$?
   д) 10,0 мл водного раствора, содержащего 143 мкг/мл SO_2?

2. Сколько молей и миллимолей содержится в
   а) 23,4 мг $Mg_2P_2O_7$?
   б) 100 г сухого льда (CO_2)?
   в) 0,454 кг NaCl?
   г) 7,50 л 0,0525 М раствора угольной кислоты?
   д) 0,500 мл 0,0300 М раствора аскорбиновой кислоты (мол. масса 176)?

* **3.** Сколько граммов содержится в
   а) 2,00 моль CO_2?
   б) 1,84 ммоль бензола (мол. масса 78,1)?
   в) 40,0 моль NaOH?
   г) 6,24 мл 0,121 М раствора сахарозы (мол. масса 342,3)?
   д) 3,33 л 12,2 М раствора HCl?

4. Сколько граммов содержится в
   а) 0,842 моль Br^-?
   б) 7,35 ммоль Na_2SO_4?
   в) 135 мл 0,200 М раствора $K_2Cr_2O_7$?
   г) 2,50 л 0,600 М раствора ацетона (мол. масса 58,1) в циклогексане?
   д) 1,00 мл $2{,}00 \cdot 10^{-6}$ М раствора KCl?

* **5.** Раствор приготовлен растворением точно 2,42 г $MgCl_2$ в воде и разбавлением до 2,00 л. Рассчитайте
   а) молярную концентрацию $MgCl_2$,
   б) молярную концентрацию Cl^-,
   в) процентную (m/v) концентрацию $MgCl_2$,
   г) процентную (m/m) концентрацию $MgCl_2$, если плотность раствора равна 1,01 г/мл,
   д) число миллимолей Mg^{2+} в 25,0 мл раствора.

6. Раствор приготовлен растворением 1,68 г $K_4[Fe(CN)_6]$ в воде и разбавлением точно до 500 мл. Рассчитайте
   а) молярную концентрацию $K_4[Fe(CN)_6]$,

б) молярную концентрацию K^+, полагая, что диссоциация проходит полностью,
в) процентную (m/v) концентрацию $K_4[Fe(CN)_6]$,
г) процентную (m/m) концентрацию $K_4[Fe(CN)_6]$, если плотность раствора равна 1,008 г/мл,
д) число молей $[Fe(CN)_6]^{4-}$ в 16,0 мл раствора.

* 7. Ниже приведен средний элементный состав морской воды:

Элемент	Концентрация, мг/л	Элемент	Концентрация, мг/л
Cl	$1{,}90 \cdot 10^4$	Ca	$4{,}00 \cdot 10^2$
Na	$1{,}06 \cdot 10^4$	K	$3{,}80 \cdot 10^2$
Mg	$1{,}27 \cdot 10^3$	Br	$6{,}51 \cdot 10^1$
S	$8{,}84 \cdot 10^2$	C (неорганический)	$2{,}80 \cdot 10^1$
		Sr	$1{,}30 \cdot 10^1$

Рассчитайте молярную концентрацию каждого элемента, если средняя плотность морской воды составляет 1,024 г/мл.

8. Средняя концентрация некоторых ионов в сыворотке человеческой крови такова:

Ион	Концентрация, мг/100 мл	Ион	Концентрация, мг/100 мл
Na^+	335	HCO_3^-	164
K^+	19	Cl^-	370
Ca^{2+}	10	PO_4^{3-}	10
Mg^{2+}	2,7	SO_4^{2-}	19

Рассчитайте молярную концентрацию каждого компонента.

* 9. Рассчитайте молярную концентрацию 25%-ного (m/m) раствора H_2SO_4 с удельной массой 1,19.

10. Рассчитайте молярную концентрацию 12%-ного (m/m) раствора $CuSO_4$ с удельной массой 1,13.

* 11. Средняя концентрация диоксида кремния SiO_2 в речной воде составляет 15 мкг/мл. Рассчитайте соответствующую молярную концентрацию, полагая плотность воды равной 1,00 г/мл.

12. Средняя концентрация Ca^{2+} в речной воде составляет 55 мкг/мл. Рассчитайте соответствующую молярную концентрацию, полагая плотность воды равной 1,00 г/мл.

* 13. Опишите приготовление
а) 200 мл 10%-ного (m/v) водного раствора глюкозы,
б) 200 г 10%-ного (m/m) водного раствора глюкозы,
в) 200 мл 10%-ного (v/v) водного раствора этанола.

14. Опишите приготовление
а) 500 мл 1,0%-ного (m/v) раствора I_2 в этаноле,
б) 500 г 1,0%-ного (m/m) раствора иода в этаноле,
в) 500 мл 1,0%-ного (v/v) водного раствора этанола.

* 15. Опишите приготовление
а) 525 мл 0,400 М раствора $BaCl_2$ из твердого $BaCl_2 \cdot 2H_2O$,
б) 2,30 л 0,200 М раствора K^+ из твердого K_2SO_4,
в) 100 мл 0,100 М раствора $AgNO_3$ из 0,441 М раствора этой соли,
г) 500 мл 1,00%-ного (m/v) раствора $KMnO_4$ из 1,21 М раствора этой соли,

д) 3,00 л раствора, содержащего 50 мкг/мл K^+ из $2{,}00 \cdot 10^{-3}$ М раствора K_2SO_4.

16. Опишите приготовление
   а) 500 мл $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ М раствора иода в CCl_4 из чистого I_2,
   б) 3,00 л 0,150 М раствора Cl^- из твердого $BaCl_2 \cdot 2H_2O$,
   в) 1500 мл 0,100 М раствора H_2SO_4 из 6,10 М раствора H_2SO_4,
   г) 250 мл 1,00%-ного (m/v) $AgNO_3$ из 0,800 М раствора $AgNO_3$,
   д) 6,00 л раствора, содержащего 10,0 мкг/мл NH_3 из 0,116 М раствора NH_3.

* 17. Опишите приготовление
   а) 750 мл 0,172 М раствора $K_2Cr_2O_7$ из твердого вещества,
   б) 50,0 л 0,100 М раствора Na_2SO_4 из твердого Na_2SO_4,
   в) 2,00 л 0,0150 М раствора Na^+ из твердого NaCl,
   г) 20,0 л 0,202 М раствора Na^+ из 2,42 М раствора Na_2SO_4,
   д) 2,00 л 0,150 М раствора Na^+ из твердого Na_2SO_4.

18. Опишите приготовление
   а) 750 мл 0,0150 М раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ из твердого $K_4[Fe(CN)_6]$,
   б) 3,00 л 0,0150 М раствора K^+ из твердого $K_4[Fe(CN)_6]$,
   в) 300 мл 0,0150 М раствора K^+ из твердого $K_3[Fe(CN_6)]$,
   г) 5,00 л 0,0150 М раствора K^+ из 0,700 М раствора K_2SO_4,
   д) 16,0 л 0,0200 М раствора $BaCl_2$ из чистого $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

* 19. Удельная масса концентрированной HNO_3 (69%-ной, m/m) равна 1,42.
   а) Сколько граммов HNO_3 содержится в 500 мл этого реагента?
   б) Опишите приготовление 800 мл приблизительно 0,20 М раствора HNO_3 из концентрированного реагента.

20. Удельная масса концентрированной HCl (36,5%-ной, m/m) равна 1,185.
   а) Сколько миллилитров газообразного HCl, измеренного при нормальных условиях, содержится в 1,00 л реагента?
   б) Как приготовить 1,50 л приблизительно 0,30 М раствора HCl из концентрированного реагента?

* 21. Опишите приготовление 400 мл 6 М раствора H_3PO_4 из продажного реагента с концентрацией 85% (m/m) и удельной массой 1,69.

22. Опишите приготовление 200 мл 3,0 М раствора H_2SO_4 из концентрированного 95%-ного (m/m) реагента с удельной массой 1,84.

* 23. Ион лантана реагирует с иодат-ионом с образованием малорастворимого осадка $La(IO_3)_3$ с мол. массой 664.
   а) Сколько граммов KIO_3 необходимо для полной реакции с 2,15 г $La(NO_3)_3$ (мол. масса 325)?
   б) Сколько граммов KIO_3 прореагирует с 2,00 моль $La(NO_3)_3$?
   в) Сколько граммов $La(NO_3)_3$ необходимо для реакции с 2,15 г KIO_3?
   г) Сколько граммов $La(IO_3)_3$ образуется при смешивании 2,00 г $La(NO_3)_3$ с 3,00 г KIO_3?
   д) Сколько граммов $La(IO_3)_3$ образуется при сливании 20,0 мл 0,100 М раствора $NaIO_3$ с 12,0 мл 0,0200 М раствора $La(NO_3)_3$?

24. Ион серебра реагирует с арсенат-ионом, давая малорастворимый Ag_3AsO_4 (мол. масса 463).
   а) Сколько граммов $AgNO_3$ прореагирует с 6,00 моль Na_3AsO_4 (мол. масса 208)?
   б) Сколько граммов Ag_3AsO_4 может образоваться из 2 моль Na_3AsO_4?
   в) Сколько граммов Ag_3AsO_4 образуется при смешивании 2,15 г $AgNO_3$ с 6,50 г Na_3AsO_4?
   г) Сколько граммов Ag_3AsO_4 образуется при сливании 2,0 л 0,303 М раствора $AgNO_3$ с 1,50 л 0,212 М раствора Na_3AsO_4?
   д) Каков объем 0,600 М раствора $AgNO_3$, необходимого для полной реакции с 5,64 г Na_3AsO_4?

*** 25.** Какие количества веществ, приведенных во второй колонке, необходимы для полной реакции с указанными количествами веществ, приведенных в первой колонке?

а) 18,0 ммоль H_2SO_4,	а) г KOH;
б) 5,00 ммоль H_2SO_4,	б) мл 0,150 М раствора KOH;
в) 6,00 г $Ba(OH)_2$,	в) мл 0,200 М раствора HCl;
г) 23,00 мл 0,292 М раствора $BaCl_2$,	г) мл 0,100 М раствора $AgNO_3$;
д) 10 мл HCl, уд. масса 1,12, % HCl $(m/m) = 24{,}0$,	д) мл 0,0666 М раствора $Ba(OH)_2$.

26. Какие количества веществ, приведенных во второй колонке, необходимы для полной реакции с указанными количествами веществ, приведенных в первой колонке?

а) 11,2 ммоль $Ba(OH)_2$,	а) г HCl;
б) 11,2 ммоль $Ba(OH)_2$,	б) мл 0,200 М раствора HCl;
в) 1,41 г $Pb(NO_3)_2$,	в) г KCl;
г) 1,20 мл $HClO_4$, уд. масса 1,60, % $HClO_4$, $(m/m) = 70{,}0$,	г) г $Ca(OH)_2$;
д) 14,0 мл 0,700 М раствора H_2SO_4,	д) мл 0,300 М раствора KOH.

*** 27.** Сколько граммов $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ необходимо для количественного осаждения SO_4^{2-} в виде $BaSO_4$ из 2,00 л 0,160 М раствора H_2SO_4?

28. Сколько граммов нитрата серебра необходимо для количественного осаждения хрома из 200 мл 0,0800 М раствора $K_2Cr_2O_7$?

$$K_2Cr_2O_7 + 4Ag^+ + H_2O \longrightarrow 2Ag_2CrO_4 + 2H^+ + 2K^+.$$

*** 29.** При прокаливании оксалата кальция при 500 °C протекает следующая реакция:

$$CaC_2O_4 \longrightarrow CaCO_3 + CO$$

а) Какова масса $CaCO_3$, образующегося при прокаливании 1,22 г CaC_2O_4?

б) Каковы должны быть потери в весе при прокаливании 20,0 г CaC_2O_4?

30. При прокаливании $Ca(HCO_3)_2$ протекает следующая реакция:

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

а) Сколько граммов CO_2 образуется при прокаливании 1,00 г $Ca(HCO_3)_2$?

б) Каковы потери в массе при прокаливании 4,24 г $Ca(HCO_3)_2$?

ГЛАВА 3

Методы расчета констант простых равновесий

Большинство реакций, используемых в химическом анализе, быстро приходит в состояние *химического равновесия*, при котором реагирующие вещества и продукты реакции находятся в постоянных определенных соотношениях. Зная эти соотношения в различных экспериментальных условиях, в большинстве случаев можно решить, пригодна ли реакция для аналитических целей, а также выбрать условия, позволяющие свести к минимуму погрешность анализа.

Выражения для константы равновесия представляют собой алгебраические уравнения, в которых концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции связаны друг с другом при помощи некоторой величины, называемой *константой равновесия*. Химик должен уметь извлечь полезную информацию из констант равновесия; в этой главе рассматриваются расчеты, применимые к системам с одним доминирующим равновесием. Методы расчета равновесий в сложных системах будут разобраны позже.

Состояние равновесия

Рассмотрим, например, равновесие

$$2Fe^{3+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_3^- . \qquad (3\text{-}1)$$

О скорости и глубине протекания этой реакции вправо можно легко судить по красно-оранжевой окраске триодид-иона (при низких концентрациях остальные три участника реакции практически бесцветны). Если, например, 2 ммоль железа(III) добавить к литру раствора, содержащего 3 ммоль иодида калия, окраска появляется мгновенно; через секунду или меньше интенсивность окраски становится постоянной во времени; это указывает на то, что концентрация триодида не меняется.

Раствор с такой же интенсивностью окраски (а следовательно, с такой же концентрацией триодида) можно получить добавлением 2 ммоль железа(II) к литру раствора, содержащего 1 ммоль триодид-иона. В этом случае наблюдается быстрое ослабление интенсивности окраски в результате реакции

$$2Fe^{2+} + I_3^- \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 3I^- . \qquad (3\text{-}2)$$

Эти четыре компонента реакции можно брать и в других сочетаниях, но в результате получатся растворы, идентичные только что описанным. При этом требуется выполнение лишь одного условия: количества добавленных реагентов в литре раствора должны находиться в следующих соотношениях:

$$\text{число ммолей } Fe^{2+} = 2 \cdot \text{число ммолей } I_3^-,$$

$$\text{число ммолей } Fe^{3+} = {}^2/_3 \cdot \text{число ммолей } I^-,$$

$$\text{число ммолей } Fe^{3+} + \text{число ммолей } Fe^{2+} = 2{,}00.$$

Например, для того чтобы получить раствор, идентичный описанному, можно смешать 0,8 ммоль железа(II), 1,2 ммоль железа(III), 0,4 ммоль триодид-иона и 1,8 ммоль иодида калия в литре раствора.

Приведенные примеры показывают, что соотношение концентраций в состоянии химического равновесия, т. е. *положение равновесия*, не зависит от пути его достижения. С другой стороны, легко показать, что соотношение концентраций изменится под действием некоторых факторов, например при изменении температуры, давления (если реагирующее вещество или продукт реакции — газ) или общей концентрации одного из компонентов. Эти изменения можно качественно предсказать на основе *принципа Ле-Шателье*: химическое равновесие всегда смещается в сторону, противоположную приложенному воздействию. Например, при повышении температуры произойдет такое изменение соотношения концентраций, при котором поглощается тепло; увеличение давления приводит к образованию веществ, занимающих меньший общий объем. При анализе особенно важен эффект, вызываемый введением в реакционную смесь дополнительного количества одного из реагирующих веществ: в этом случае равновесие сдвигается в направлении, при котором добавленное вещество частично расходуется. Например, для рассматриваемого равновесия добавление железа(III) вызвало бы увеличение интенсивности окраски триодид-иона и образование железа(II); добавление железа(II), напротив, вызвало бы обратный эффект. Сдвиг равновесия при изменении количества одного из участников реакции называется *эффектом действия масс*.

Если бы можно было исследовать какую-либо систему на молекулярном уровне, мы бы обнаружили, что взаимодействие между участниками реакции не прекращается даже после наступле-

ния равновесия. Наблюдаемое постоянство соотношения концентраций является следствием равенства скоростей прямой и обратной реакций; это означает, что химическое равновесие представляет собой динамический процесс.

Выражения для константы равновесия

Для количественного описания влияния концентрации или давления, если реагирующие вещества газообразны, на положение химического равновесия удобно пользоваться константами равновесия. Выражение для константы легко выводится из термодинамических представлений. Константы имеют важное практическое значение, поскольку они позволяют химику предсказывать направление и глубину протекания химической реакции. Важно отметить, однако, что выражения для констант равновесия не дают никакой информации о скоростях реакций.

Способы представления констант равновесия

Существуют два способа выражения константы равновесия: точное выражение (так называемое термодинамическое выражение) и приближенное выражение, справедливое лишь в очень ограниченных условиях. Тем не менее приближенные константы находят широкое применение, несмотря на возможность возникновения ошибки, поскольку пользоваться ими гораздо проще.

Допущения, принимаемые при выводе приближенного выражения для константы равновесия. При выводе приближенного выражения для константы допускается, что концентрация иона или молекулы — это единственный фактор, определяющий их влияние на положение равновесия, т. е. каждая частица ведет себя независимо от своих соседей. В реакции (3-1), например, предполагается, что влияние каждого иона железа(III) на состояние равновесия одинаково в очень разбавленных растворах (когда ион в основном окружен нейтральными молекулами воды) и в очень концентрированных растворах (когда в непосредственной близости к иону находятся другие заряженные частицы). Раствор или газ, в котором ионы или молекулы ведут себя независимо друг от друга, называется *идеальным* или *истинным*. На практике идеальные растворы и идеальное поведение встречаются очень редко.

Приближенное выражение для константы равновесия. Рассмотрим общий случай химического равновесия

$$m\mathrm{M} + n\mathrm{N} \rightleftarrows p\mathrm{P} + q\mathrm{Q}, \qquad (3\text{-}3)$$

где заглавными буквами обозначены вещества, участвующие в реакции, а курсивом — стехиометрические коэффициенты. Уравнение показывает, что m молей вещества M реагирует с n молями вещества N с образованием p молей вещества P и q молей вещества Q. Константа равновесия этой реакции выражается следующим образом:

$$K = \frac{[P]^p [Q]^q}{[M]^m [N]^n}, \qquad (3\text{-}4)$$

где в квадратных скобках стоят молярные концентрации растворенных веществ или парциальные давления в атмосферах, если реагирующие вещества — газы.

В уравнении (3-4) K — численная величина, независимая от температуры и называемая *константой равновесия*. Концентрации продуктов реакции, написанной в форме уравнения (3-3), принято помещать в числитель, а концентрации исходных веществ — в знаменатель. Заметим также, что каждая концентрация возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции. Теоретический вывод выражения для константы равновесия показывает, что в квадратных скобках стоят скорее *отношения концентраций*, а не абсолютные концентрации. В знаменателе каждого такого отношения стоит концентрация вещества в так называемом *стандартном состоянии*. Стандартным состоянием растворенного вещества считается его одномолярный раствор. Для чистого элемента или соединения — это его состояние (твердое, жидкое или газообразное) при 25 °C и давлении 1 атм. Например, если P в уравнении (3-4) растворенное вещество

$$[P] = \frac{\text{концентрация P, моль/л}}{1{,}00 \text{ моль/л}}$$

где в знаменателе стоит концентрация растворенного вещества в стандартном состоянии. Важным следствием относительного характера [P] является безразмерность как этой величины, так и константы равновесия. Строго говоря, чтобы получить [P] в единицах концентрации, нужно умножить [P] на 1,00 моль/л. Обычно столь тонкое различие несущественно, и [P] считают абсолютной концентрацией.

Уравнение (3-4) можно легко вывести из термодинамических представлений, допустив, что компоненты реакции ведут себя идеально [1].

Термодинамическая константа равновесия. Уравнение (3-4) применяется для определения приблизительного состава разбавленного раствора в состоянии равновесия. Для более точной оцен-

ки необходимо пользоваться термодинамическими константами (они рассматриваются в гл. 5). Расчеты по приближенным константам несложны и во многих случаях дают химику достаточную информацию о системе.

Выражения для констант равновесия реакций наиболее обычных типов

В этом разделе мы рассмотрим типы равновесий, наиболее часто встречающихся в анализе, и охарактеризуем соответствующие константы.

Диссоциация воды

Водные растворы всегда содержат небольшие количества гидроксоний- и гидроксил-ионов вследствие диссоциации воды по реакции

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-. \qquad (3\text{-}5)$$

Для того чтобы представить константу равновесия этой реакции, воспользуемся уравнением (3-4)

$$K = \frac{[H_3O^+]\,[OH^-]}{[H_2O]^2}.$$

В разбавленных водных растворах концентрация воды велика по сравнению с концентрацией растворенного вещества и может считаться постоянной. Например, если пропустить 0,1 моль газообразного хлористого водорода через литр воды [1000 г : 18 г/моль = = 55,6 моль H_2O], равновесие (3-5) сместится влево и количество молей недиссоциированной воды возрастет от 55,6 до 55,7; таким образом, если только концентрация соляной кислоты не будет слишком большой, концентрация воды заметно не изменится. Следовательно, $[H_2O]$ в уравнении (3-5) в большинстве случаев можно считать постоянной величиной; тогда можно записать

$$K\,[H_2O]^2 = K_w = [H_3O^+]\,[OH^-], \qquad (3\text{-}6)$$

где новая константа K_w называется *ионным произведением воды.*

При 25 °С ионное произведение воды имеет численное значение $1{,}01 \cdot 10^{-14}$ (для удобства мы обычно пользуемся приблизительной величиной $K_w = 1{,}00 \cdot 10^{-14}$). В табл. 3-1 приведена температурная зависимость для этой константы.

При помощи ионного произведения воды легко рассчитать концентрации ионов гидроксила и гидроксония (водорода) в водных растворах.

Таблица 3-1

Влияние температуры на K_w

Температура, °С	K_w
0	$0,114 \cdot 10^{-14}$
25	$1,01 \cdot 10^{-14}$
50	$5,47 \cdot 10^{-14}$
100	$49 \cdot 10^{-14}$

Пример. Рассчитайте концентрацию ионов водорода и гидроксила в чистой воде при 25 и 100 °С.

Поскольку OH^- и H_3O^+ образуются только за счет диссоциации воды, их концентрации должны быть равны:

$$[H_3O^+] = [OH^-].$$

Подставляя в уравнение (3-6), получаем

$$[H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = K_w,$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}.$$

При 25 °С $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-14}} = 1,00 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л.

При 100 °С $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{49 \cdot 10^{-14}} = 7,0 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л.

Пример. Рассчитайте концентрацию ионов водорода и гидроксила в 0,200 М водном растворе NaOH.

Поскольку гидроксид натрия — сильный электролит, его вклад в концентрацию гидроксил-ионов составляет 0,200 М. При диссоциации воды также образуются гидроксил-ионы и в *равных количествах* ионы водорода. Поэтому можно записать

$$[OH^-] = 0,200 + [H_3O^+],$$

где $[H_3O^+]$ — вклад диссоциации растворителя в суммарную концентрацию гидроксил-ионов. По сравнению с 0,200 М концентрация OH^--ионов из воды будет мала, следовательно,

$$[OH^-] \cong 0,200 \text{ г-ион/л}.$$

Мы можем рассчитать теперь концентрацию ионов водорода по уравнению (3-6):

$$[H_3O^+] = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{0,200} = 5,00 \cdot 10^{-14} \text{ г-ион/л}.$$

Отметим, что приближение

$$[OH^-] = 0,200 + 5,00 \cdot 10^{-14} \cong 0,200 \text{ г-ион/л}.$$

не приводит к заметной ошибке.

Равновесие в насыщенных растворах малорастворимых электролитов

В водном растворе, насыщенном относительно малорастворимой соли, устанавливается одно или несколько равновесий. Например, в насыщенном растворе хлорида серебра

$$AgCl\,(тв.) \rightleftarrows AgCl\,(вод.),$$
$$AgCl\,(вод.) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-,$$

где AgCl (вод.) представляет собой недиссоциированные молекулы в растворе. Константу равновесия первого процесса можно записать следующим образом:

$$K = \frac{[AgCl]_{вод}}{[AgCl]_{тв}}. \qquad (3\text{-}7)$$

Концентрация AgCl *в твердой фазе* является константой, поскольку концентрация соединения в твердом состоянии не меняется (величина этой константы по определению равна 1,00). Отсюда

$$K\,[AgCl]_{тв} = K_1 = [AgCl]_{вод}. \qquad (3\text{-}8)$$

Как видно из уравнения (3-8), концентрация AgCl в насыщенном растворе постоянна при данной температуре.

Константа равновесия второй реакции выражается следующим образом:

$$K_2 = \frac{[Ag^+]\,[Cl^-]}{[AgCl]_{вод}}. \qquad (3\text{-}9)$$

Удобно перемножить уравнения (3-8) и (3-9) и сократить $[AgCl]_{вод}$:

$$K_1K_2 = ПР = [Ag^+]\,[Cl^-]. \qquad (3\text{-}10)$$

Произведение двух констант ПР называется *произведением растворимости*. Произведение растворимости, таким образом, является константой равновесия суммарной реакции

$$AgCl\,(тв.) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-.$$

Очень важно иметь в виду, что уравнения (3-8) и (3-10) применимы *только к насыщенным растворам*, находящимся в равновесии с избытком нерастворенного твердого вещества.

Большинство малорастворимых неорганических солей практически полностью диссоциировано в водных растворах, поэтому по сравнению с концентрацией ионов концентрация недиссоциированных молекул близка к нулю*. При этом условии суммарная реак-

* Эта точка зрения очень распространена, тем не менее она не всегда правильна. Имеется много малорастворимых и слабо диссоциирующих солей; среди них, например, ряд сульфидов. — *Прим. ред.*

ция адекватно описывает равновесие реакции растворения. По этой причине для большинства неорганических соединений в литературе приводится лишь одна константа (произведение растворимости) (см. приложение 3). Например, нет оснований предполагать, что в насыщенном растворе иодата бария содержатся недиссоциированные $Ba(IO_3)_2$ или $BaIO_3^+$. Поэтому единственным существенным равновесием будет

$$Ba(IO_3)_2\,(тв.) \rightleftarrows Ba^{2+} + 2IO_3^-.$$

и следует учитывать только константу этого равновесия, т. е.

$$[Ba^{2+}]\,[IO_3^-]^2 = ПР.$$

Ниже приведены типичные примеры использования выражения для произведения растворимости. Некоторые другие примеры будут рассматриваться в гл. 5 и 8.

Пример. Сколько граммов иодата бария может раствориться в 500 мл воды при 25 °С?

Произведение растворимости $Ba(IO_3)_2$ равно $1{,}57\cdot10^{-9}$ (приложение 3):

$$Ba(IO_3)_2\,(тв.) \rightleftarrows Ba^{2+} + 2IO_3^-$$

и

$$[Ba^{2+}]\,[IO_3^-]^2 = 1{,}57\cdot10^{-9} = ПР.$$

Как видно из уравнения, описывающего равновесие, каждый моль растворившегося $Ba(IO_3)_2$ диссоциирует с образованием одного моля Ba^{2+}, т. е.

$$\text{молярная растворимость } Ba(IO_3)_2 = [Ba^{2+}].$$

Из уравнения видно также, что концентрация иодата в два раза больше концентрации иона бария:

$$[IO_3^-] = 2[Ba^{2+}].$$

Подстановка последнего в выражение для константы равновесия дает

$$[Ba^{2+}]\,(2[Ba^{2+}])^2 = 1{,}57\cdot10^{-9},$$

или

$$[Ba^{2+}] = \left(\frac{1{,}57\cdot10^{-9}}{4}\right)^{1/3} = 7{,}3\cdot10^{-4}\ \text{г-ион/л}.$$

$$\text{Растворимость} = 7{,}3\cdot10^{-4}\ M.$$

Чтобы получить растворимость $Ba(IO_3)_2$ в граммах на 500 мл, запишем

$$\text{растворимость} = 7{,}3\cdot10^{-4}\ \frac{\text{ммоль } Ba(IO_3)_2}{\text{мл}}\ 500\ \text{мл}\cdot 0{,}487\ \frac{\text{г}}{\text{ммоль } Ba(IO_3)_2} = \frac{0{,}178\ \text{г}}{500\ \text{мл}},$$

где 0,487 — миллимолекулярная масса $Ba(IO_3)_2$.

Следующий пример иллюстрирует влияние одноименного иона, предсказываемое принципом Ле-Шателье.

Пример. Рассчитайте молярную растворимость $Ba(IO_3)_2$ в 0,0200 М растворе $Ba(NO_3)_2$.

В этом случае растворимость не связана непосредственно с $[Ba^{2+}]$ и ее следует рассчитывать по величине $[IO_3^-]$:

$$\text{растворимость } Ba(IO_3)_2 = \frac{1}{2}[IO_3^-].$$

Источниками ионов бария в растворе являются $Ba(NO_3)_2$ и $Ba(IO_3)_2$. Вклад первого составляет 0,0200 М, а вклад второго по величине равен молярной растворимости, или $^1/_2[IO_3^-]$:

$$[Ba^{2+}] = 0{,}0200 + \frac{1}{2}[IO_3^-].$$

Подставим эту величину в выражение для произведения растворимости:

$$\left(0{,}0200 + \frac{1}{2}[IO_3^-]\right)[IO_3^-]^2 = 1{,}57 \cdot 10^{-9}.$$

Для нахождения точной концентрации $[IO_3^-]$ необходимо решить кубическое уравнение; чтобы упростить алгебраические выкладки, имеет смысл поискать приближенное решение. Малая величина ПР обусловливает малую растворимость $Ba(IO_3)_2$, поэтому логично допустить, что концентрация ионов бария, получившихся за счет растворения осадка $Ba(IO_3)_2$, мала по сравнению с концентрацией ионов бария из $Ba(NO_3)_2$. Другими словами, $^1/_2[IO_3^-] \ll 0{,}0200$ и

$$0{,}0200 + \frac{1}{2}[IO_3^-] \cong 0{,}0200.$$

Выведенное ранее уравнение тогда упростится:

$$0{,}0200[IO_3^-]^2 = 1{,}57 \cdot 10^{-9},$$

$$[IO_3^-] = 2{,}80 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}.$$

Допущение, что

$$\left(0{,}0200 + \frac{1}{2} \cdot 2{,}80 \cdot 10^{-4}\right) \cong 0{,}0200,$$

не привело к серьезной ошибке, так как второй член составляет только около 0,7% от 0,0200. Обычно считается, что такого рода допущение оправдано, если расхождение меньше 5—10%. Итак,

$$\text{растворимость } Ba(IO_3)_2 = \frac{1}{2}[IO_3^-] = \frac{1}{2} \cdot 2{,}80 \cdot 10^{-4} = 1{,}40 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Сравнив полученный результат с растворимостью иодата бария в чистой воде, мы увидим, что присутствие небольшого количества одноименных ионов понизило молярную растворимость $Ba(IO_3)_2$ примерно в 5 раз.

Пример. Рассчитайте растворимость $Ba(IO_3)_2$ в растворе, полученном при смешивании 200 мл 0,0100 М $Ba(NO_3)_2$ и 100 мл 0,100 М раствора $NaIO_3$.

Прежде всего мы должны установить, какой из реагентов находится в избытке. Исходные количества реагентов таковы:

$$\text{количество ммолей } Ba^{2+} = 200 \text{ мл} \cdot 0{,}0100 \text{ ммоль/мл} = 2{,}00,$$

$$\text{количество ммолей } IO_3^- = 100 \text{ мл} \cdot 0{,}100 \text{ ммоль/мл} = 10{,}00.$$

После осаждения $Ba(IO_3)_2$

$$\text{избыток } IO_3^- = 10{,}0 - 2(2{,}00) = 6{,}00 \text{ ммоль}.$$

Отсюда

$$[IO_3^-] = \frac{6{,}00 \text{ ммоль}}{300 \text{ мл}} = 0{,}0200 \text{ М}.$$

Как и в первом примере,

$$\text{молярная растворимость } Ba(IO_3)_2 = [Ba^{2+}].$$

Однако в этом случае

$$[IO_3^-] = 0{,}0200 + 2[Ba^{2+}],$$

где $2[Ba^{2+}]$ представляет вклад растворимости осадка в концентрацию иодата. Сделав допущение, что

$$[IO_3^-] \cong 0{,}0200,$$

можно получить предварительный ответ:

$$\text{растворимость } Ba(IO_3)_2 = [Ba^{2+}] = \frac{\text{ПР}}{[IO_3^-]^2} = \frac{1{,}57 \cdot 10^{-9}}{(0{,}0200)^2} = 3{,}9 \cdot 10^{-6}.$$

Допущение, сделанное при расчете, оказалось вполне приемлемым.

Сравнивая результаты, полученные в двух последних примерах, замечаем, что избыток иодата уменьшает растворимость $Ba(IO_3)_2$ в большей степени, чем такой же избыток ионов бария.

Диссоциация слабых кислот и оснований

При растворении слабой кислоты или основания в воде происходит их частичная диссоциация. Например, для азотистой кислоты можно записать

$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-; \qquad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[NO_2^-]}{[HNO_2]},$$

где K_a — *константа кислотной диссоциации* азотистой кислоты. Аналогично выражается *константа основной диссоциации* аммиака

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-; \qquad K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}.$$

Отметим, что ни в одно из этих выражений не входит концентрация воды; как и для ионного произведения воды, принято считать, что концентрация растворителя — большая постоянная величина, поэтому ее включают в константы равновесия K_a и K_b.

Соотношение между константами диссоциации для сопряженной кислотно-основной пары. Рассмотрим выражения для констант дис-

социации аммиака и его сопряженной кислоты, иона аммония. Можно записать, что

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-; \qquad K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

и

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+; \qquad K_a = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]}.$$

Перемножим оба выражения:

$$K_a K_b = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]} \cdot \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} = [H_3O^+]\,[OH^-].$$

Поскольку

$$[H_3O^+]\,[OH^-] = K_w,$$

то

$$K_a K_b = K_w. \tag{3-11}$$

Это соотношение справедливо для всех сопряженных кислотно-основных пар. В большинстве таблиц констант диссоциации приведены константы либо кислоты, либо сопряженного основания, так как одну из них легко вычислить по величине другой по уравнению (3-11).

Пример. Определите K_b реакции

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-.$$

Обращаясь к приложению 5 (константы диссоциации оснований), обнаруживаем, что константа CN^- отсутствует. Однако в приложении 4 находим K_a HCN, равную $2{,}1 \cdot 10^{-9}$. Следовательно,

$$K_b = \frac{[HCN]\,[OH^-]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{K_{HCN}},$$

$$K_b = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{2{,}1 \cdot 10^{-9}} = 4{,}8 \cdot 10^{-6}.$$

Применение констант кислотной диссоциации. Константы диссоциации многих наиболее известных слабых кислот приведены в приложении 4. Эти константы широко используются для расчета концентрации ионов водорода и гидроксила в растворах слабых кислот и оснований.

Например, при растворении слабой кислоты HA в воде устанавливается равновесие:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-; \qquad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]}.$$

Кроме того, ионы водорода поступают из воды:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-.$$

Обычно ионы водорода, получающиеся в результате первой реакции, подавляют диссоциацию воды настолько, что концентрацией ионов водорода и гидроксила из воды можно пренебречь. При этом условии видно, что кислота диссоциирует с образованием одного иона A^- на каждый ион H_3O^+

$$[H_3O^+] \cong [A^-]. \tag{3-12}$$

Кроме того, сумма молярных концентраций слабой кислоты и ее сопряженного основания должна быть равна молярной концентрации кислоты, поскольку в растворе нет других веществ, дающих A^-. Следовательно,

$$C_{HA} = [A^-] + [HA]. \tag{3-13}$$

После подстановки уравнения (3-12) в (3-13) и преобразования получим

$$[HA] = C_{HA} - [H_3O^+]. \tag{3-14}$$

Если вместо $[A^-]$ и $[HA]$ подставить их выражения из уравнений (3-12) и (3-14), константа кислотной диссоциации принимает вид

$$\frac{[H_3O^+]^2}{C_{HA} - [H_3O^+]} = K_a. \tag{3-15}$$

Уравнение (3-15) можно преобразовать:

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_aC_{HA} = 0.$$

Решая полученное квадратное уравнение, находим

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{(K_a^2 + 4K_aC_{HA})}}{2}. \tag{3-16}$$

Уравнение (3-15) часто можно упростить, полагая, что $[H_3O^+]$ гораздо меньше, чем C_{HA}. Тогда, если $[H_3O^+] \ll C_{HA}$, это уравнение можно преобразовать и получить $[H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_aC_{HA}}. \tag{3-17}$$

Ошибка, вызванная таким допущением, будет тем больше, чем меньше концентрация кислоты и чем больше константа диссоциации. Это утверждение подкрепляется данными табл. 3-2. Заметим, что ошибка, вызванная данным допущением, составляет около 0,5% при отношении $C_{HA}/K_a = 10^4$. Ошибка возрастает примерно до 1,6%, когда это отношение равно 10^3, до $\sim$5%, если оно равно 10^2, и до $\sim$17%, если оно равно 10. Эти данные графически представлены на рис. 3-1. Заслуживает внимания тот факт, что при отношении $C_{HA}/K_a \leqslant 1$ концентрация ионов водорода, вычисленная по приближенному уравнению, будет равна или больше исходной концентрации кислоты: очевидно, что в данном случае приближение приводит к бессмысленному результату.

На практике обычно делают упрощающее допущение и получают приблизительное значение $[H_3O^+]$, которое затем следует сравнить с концентрацией кислоты C_{HA} в уравнении (3-15). Если полученное значение $[H_3O^+]$ меняет $[HA]$ на величину, меньшую допустимой ошибки в расчетах (в данной книге в большинстве слу-

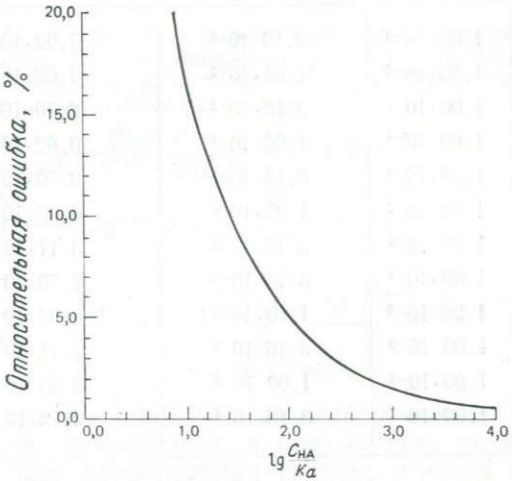


Рис. 3-1. Относительная ошибка, вызванная допущением, что $C_{HA}-[H_3O^+] \cong C_{HA}$ [уравнение (3-15)].

чаев 5—10%), решение можно считать удовлетворительным. Чтобы получить более точное значение $[H_3O^+]$, следует решить квадратное уравнение.

Пример. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в 0,120 М водном растворе азотистой кислоты. Основное равновесие в растворе

$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-.$$

В приложении 4 находим

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[NO_2^-]}{[HNO_2]} = 5,1 \cdot 10^{-4}.$$

Поскольку

$$[H_3O^+] = [NO_2^-],$$

$$[NO_2^-] = 0,120 - [H_3O^+].$$

Отсюда

$$\frac{[H_3O^+]^2}{0,120 - [H_3O^+]} = 5,1 \cdot 10^{-4}.$$

Полагая, что $[H_3O^+] \ll 0,120$ г-ион/л, находим

$$[H_3O^+] = \sqrt{0,120 \cdot 5,1 \cdot 10^{-4}} = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}.$$

Теперь нужно проверить правильность допущения, что $(0,0120-0,0078) \cong \cong 0,012$; разница составляет около 7%. Относительная ошибка расчета $[H_3O^+]$

Таблица 3-2

Ошибки, вызванные допущением, что H_3O^+ мала по сравнению с C_{HA} при использовании уравнения (3-15)

Величина K_a	Величина C_{HA}	Величина $[H_3O^+]$, рассчитанная при допущении	Величина $[H_3O^+]$, рассчитанная по точному уравнению	Ошибка, %
$1{,}00\cdot10^{-2}$	$1{,}00\cdot10^{-3}$	$3{,}16\cdot10^{-3}$	$0{,}92\cdot10^{-3}$	244
	$1{,}00\cdot10^{-2}$	$1{,}00\cdot10^{-2}$	$0{,}62\cdot10^{-2}$	61
	$1{,}00\cdot10^{-1}$	$3{,}16\cdot10^{-2}$	$2{,}70\cdot10^{-2}$	17
$1{,}00\cdot10^{-4}$	$1{,}00\cdot10^{-4}$	$1{,}00\cdot10^{-4}$	$0{,}62\cdot10^{-4}$	61
	$1{,}00\cdot10^{-3}$	$3{,}16\cdot10^{-4}$	$2{,}70\cdot10^{-4}$	17
	$1{,}00\cdot10^{-2}$	$1{,}00\cdot10^{-3}$	$0{,}95\cdot10^{-3}$	5,3
	$1{,}00\cdot10^{-1}$	$3{,}16\cdot10^{-3}$	$3{,}11\cdot10^{-3}$	1,6
$1{,}00\cdot10^{-6}$	$1{,}00\cdot10^{-5}$	$3{,}16\cdot10^{-6}$	$2{,}70\cdot10^{-6}$	17
	$1{,}00\cdot10^{-4}$	$1{,}00\cdot10^{-5}$	$0{,}95\cdot10^{-5}$	5,3
	$1{,}00\cdot10^{-3}$	$3{,}16\cdot10^{-5}$	$3{,}11\cdot10^{-5}$	1,6
	$1{,}00\cdot10^{-2}$	$1{,}00\cdot10^{-4}$	$9{,}95\cdot10^{-5}$	0,5
	$1{,}00\cdot10^{-1}$	$3{,}16\cdot10^{-4}$	$3{,}16\cdot10^{-4}$	0,0

будет меньше этой величины, поскольку можно показать, что $\lg(C_{HA}/K_a)=2{,}4$; обращаясь к рис. 3-1, мы видим, что ошибка составляет около 3%. Если бы была нужна более высокая точность, то, решая квадратное уравнение, мы получили бы величину $7{,}6\cdot10^{-3}$ г-ион/л.

Пример. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в $2{,}0\cdot10^{-4}$ М растворе гидрохлорида анилина $C_6H_5NH_3Cl$.

В водном растворе это соединение полностью диссоциирует на Cl^- и $C_6H_5NH_3^+$. Слабая кислота $C_6H_5NH_3^+$ диссоциирует следующим образом:

$$C_6H_5NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H_3O^+; \qquad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[C_6H_5NH_2]}{[C_6H_5NH_3^+]}.$$

В приложении 4 нет константы диссоциации $C_6H_5NH_3^+$, зато в приложении 5 находим константу основности анилина $C_6H_5NH_2$:

$$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-; \qquad K_b = 3{,}94\cdot10^{-10}.$$

Для вычисления K_a воспользуемся уравнением (3-11):

$$K_a = \frac{1{,}00\cdot10^{-14}}{3{,}94\cdot10^{-10}} = 2{,}54\cdot10^{-5}.$$

Поступаем, как в предыдущем примере:

$$[H_3O^+] = [C_6H_5NH_2],$$
$$[C_6H_5NH_2] = 2{,}0\cdot10^{-4} - [H_3O^+].$$

Предположим теперь, что $[H_3O^+] \ll 2{,}0 \cdot 10^{-4}$. Подставляя приблизительное значение $[C_6H_5NH_2]$ в выражение для константы диссоциации

$$\frac{[H_3O^+]^2}{2{,}0 \cdot 10^{-4}} = 2{,}54 \cdot 10^{-5},$$

находим

$$[H_3O^+] = 7{,}1 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}.$$

Сравнение величин $7{,}1 \cdot 10^{-5}$ и $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ показывает, что при вычислении $[H_3O^+]$ допущена значительная ошибка (пользуясь рис. 3-1, находим, что ошибка больше 20%). Следовательно, если только не ограничиться грубой оценкой, необходимо применить более точное выражение

$$\frac{[H_3O^+]^2}{2{,}0 \cdot 10^{-4} - [H_3O^+]} = 2{,}54 \cdot 10^{-5}.$$

После преобразования

$$[H_3O^+]^2 + 2{,}54 \cdot 10^{-5}\,[H_3O^+] - 5{,}08 \cdot 10^{-9} = 0$$

и решения получим

$$[H_3O^+] = \frac{-2{,}54 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(2{,}54 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 5{,}08 \cdot 10^{-9}}}{2},$$

$$[H_3O^+] = 6{,}0 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}.$$

Применение констант диссоциации слабых оснований. Математические выкладки, приведенные в предыдущих разделах, легко применить к расчету концентрации гидроксил-ионов в растворах слабых оснований.

Водный раствор аммиака проявляет основные свойства вследствие реакции

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-.$$

Легко показать, что доминирующей частицей в растворе будет NH_3. Тем не менее такие растворы иногда называют растворами гидроксида аммония по терминологии, оставшейся с тех пор, когда недиссоциированной формой основания считали NH_4OH, а не NH_3. По закону действия масс

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}.$$

Величина константы не зависит от формулы соединения в знаменателе, будь это более правильная формула NH_3 или употреблявшаяся раньше формула NH_4OH.

Пример. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в 0,075 М растворе NH_3. Доминирующее равновесие в растворе

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-.$$

Из таблиц находим константу диссоциации основания (приложение 5):

$$\frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}76 \cdot 10^{-5} = K_b.$$

Из уравнения диссоциации следует, что

$$[NH_4^+] = [OH^-]$$

и

$$[NH_4^+] + [NH_3] = C_{NH_3} = 0{,}075.$$

Заменяя $[OH^-]$ на $[NH_4^+]$ и преобразуя второе уравнение, находим

$$[NH_3] = 0{,}075 - [OH^-].$$

Подставляем эти величины в выражение для константы диссоциации

$$\frac{[OH^-]^2}{7{,}5 \cdot 10^{-2} - [OH^-]} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}.$$

Если допустить, что $[OH^-] \ll 7{,}5 \cdot 10^{-2}$, предыдущее уравнение упростится:

$$[OH^-]^2 \cong (7{,}5 \cdot 10^{-2})\,(1{,}76 \cdot 10^{-5})$$

и

$$[OH^-] = 1{,}15 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}.$$

Если сравнить $[OH^-]$ с исходной концентрацией $7{,}5 \cdot 10^{-2}$, мы увидим, что ошибка в расчете $[OH^-]$ будет меньше 2%. Чтобы получить более точное значение, надо решить квадратное уравнение.

Чтобы получить $[H_3O^+]$, напишем

$$[H_3O^+] = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{1{,}15 \cdot 10^{-3}} = 8{,}7 \cdot 10^{-12} \text{ г-ион/л}.$$

Пример. Рассчитайте концентрацию гидроксил-ионов в 0,010 М растворе гипохлорита натрия.

Для реакции взаимодействия между OCl^- и водой

$$OCl^- + H_2O \rightleftarrows HOCl + OH^-$$

можно записать

$$K_b = \frac{[HOCl]\,[OH^-]}{[OCl^-]}.$$

В приложении 5 нет значения K_b, однако в приложении 4 находим константу диссоциации кислоты HOCl $3{,}0 \cdot 10^{-8}$. Воспользовавшись уравнением (3-11), получим

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{3{,}0 \cdot 10^{-8}} = 3{,}3 \cdot 10^{-7}.$$

Поступаем, как в предыдущем примере:

$$[OH^-] = [HOCl],$$

$$[OCl^-] + [HOCl] \cong 0{,}010,$$

или

$$[OCl^-] = 0{,}010 - [OH^-] \cong 0{,}010 \text{ г-ион/л},$$

т. е. допускаем, что $[OH^-] \ll 0{,}010$ г-ион/л. Подстановка в выражение для константы равновесия дает

$$\frac{[OH^-]^2}{0{,}010} = 3{,}3 \cdot 10^{-7},$$

$$[OH^-] = 5{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}.$$

Ясно, что допущение не приводит к большой ошибке.

Комплексообразование

Аналитически важным классом реакций являются реакции образования растворимых комплексных ионов. Приведем два примера:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)^{2+}; \quad K = \frac{[Fe(SCN^-)^{2+}]}{[Fe^{3+}]\,[SCN^-]},$$

$$Zn(OH)_2\,(тв.) + 2OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_4^{2-}; \quad K = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[OH^-]^2}.$$

K называется *константой образования*, или *константой устойчивости*, комплекса. Реже используется термин *константа нестойкости*, описывающий равновесие диссоциации комплексного иона; константа нестойкости — величина, обратная константе устойчивости, например

$$K_{нест} = \frac{1}{K} = \frac{[Fe^{3+}]\,[SCN^-]}{[FeSCN^{2+}]}.$$

Следует заметить, что константа устойчивости $Zn(OH)_4^{2-}$ применима только к насыщенному раствору малорастворимого гидроксида цинка. Отметим также, что в выражение для константы устойчивости не входит концентрация гидроксида цинка, поскольку концентрация твердого вещества постоянна и включена в константу устойчивости. При таком подходе все рассуждения аналогичны описанным для выражения произведения растворимости.

Константы устойчивости многих известных комплексных ионов приводятся в приложении 6. Применение констант устойчивости иллюстрируется следующим примером:

Пример. Обычно красную окраску $FeSCN^{2+}$ в водном растворе можно заметить при концентрации комплекса $6 \cdot 10^{-6}$ М или выше. Какова минимальная концентрация KSCN, необходимая для обнаружения 1 мкг/мл железа(III) в природной воде?

В приложении 6 находим

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)^{2+}; \quad K = 1{,}4 \cdot 10^2,$$

или

$$\frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}]\,[SCN^-]} = 1{,}4 \cdot 10^2.$$

Выразим концентрацию железа(III) в молях:

$$C_{Fe^{3+}} = \frac{1\text{ мг}}{\text{л}}\ \frac{1}{1000\text{ мг/г}}\ \frac{1}{55{,}8\text{ г/мол. масса}} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\text{ г-ион/л}.$$

По условию предел обнаружения комплекса $[FeSCN^{2+}] = 6 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л. В состоянии равновесия железо(III) будет находиться в двух формах: Fe^{3+} и $FeSCN^{2+}$. Поэтому

$$C_{Fe^{3+}} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\text{ г-ион/л} = [Fe^{3+}] + [FeSCN^{2+}],$$

$$[Fe^{3+}] = 1{,}8 \cdot 10^{-5} - [FeSCN^{2+}] = 1{,}8 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-6} = 1{,}2 \cdot 10^{-5}\text{ г-ион/л}.$$

Подставим найденные концентрации в выражение для константы устойчивости и определим требуемую концентрацию SCN^-:

$$\frac{6 \cdot 10^{-6}}{1{,}2 \cdot 10^{-5}\,[SCN^-]} = 1{,}4 \cdot 10^2,$$

$$[SCN^-] = 0{,}0036 \text{ г-ион/л}.$$

Таким образом, при помощи 0,0036 М или более концентрированного раствора KSCN можно обнаружить общую концентрацию железа(III), равную 1 мкг/мл или больше, по реакции образования $FeSCN^{2+}$.

Окисление-восстановление

Константы равновесия окислительно-восстановительной реакции можно выразить обычным способом. Например,

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ \rightleftarrows 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 21H_2O,$$

$$K = \frac{[Fe^{3+}]^6\,[Cr^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^6\,[Cr_2O_7^{2-}]\,[H_3O^+]^{14}}.$$

Отметим, что, как и раньше, в выражение не входит концентрация воды.

Вообще говоря, таблицы констант равновесия окислительно-восстановительных реакций не составлены, поскольку их легко получить из более фундаментальных констант, называемых *стандартными электродными потенциалами*. Подобные вычисления подробно рассматриваются в гл. 14.

Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями

Еще одним используемым в анализе видом равновесия является распределение вещества между двумя жидкими фазами. Например, если встряхивать водный раствор иода с несмешивающимся органическим растворителем, таким, как гексан или хлороформ, часть иода экстрагируется в органический слой. В конце концов между двумя фазами установится равновесие, которое можно представить следующим образом:

$$I_2\,(\text{вод.}) \rightleftarrows I_2\,(\text{орг.}); \qquad K = \frac{[I_2]_{\text{орг}}}{[I_2]_{\text{вод}}}.$$

Константу равновесия этой реакции K часто называют *константой распределения* или *коэффициентом распределения*. Как будет показано в гл. 29, равновесие распределения имеет огромное значение во многих процессах разделения.

Ступенчатое равновесие

Многие слабые электролиты ассоциируются или диссоциируют ступенчато; причем для каждой ступени можно написать константу равновесия. Например, если к раствору ионов серебра доба-

вить аммиак, в конце концов установятся два равновесия, в которых участвуют две частицы;

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftarrows AgNH_3^+; \qquad K_1 = \frac{[AgNH_3^+]}{[Ag^+]\,[NH_3]},$$

$$AgNH_3^+ + NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+; \qquad K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[AgNH_3^+]\,[NH_3]}.$$

Здесь K_1 и K_2 — ступенчатые константы устойчивости двух комплексов. Если перемножить обе константы, можно получить общую константу устойчивости комплекса:

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+; \qquad \beta_2 = K_1K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]\,[NH_3]^2}.$$

Общая константа устойчивости обозначается символом β_n, где n — число молей комплексообразующего реагента, которое соединяется с одним молем катиона. Например:

$$Cd^{2+} + 3CN^- \rightleftarrows Cd(CN)_3^-; \qquad \beta_3 = K_1K_2K_3 = \frac{[Cd(CN)_3^-]}{[Cd^{2+}]\,[CN^-]^3},$$

$$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftarrows Cd(CN)_4^{2-}; \qquad \beta_4 = K_1K_2K_3K_4 = \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]\,[CN^-]^4},$$

где K_1, K_2, K_3 и K_4 — соответствующие ступенчатые константы.

Многие хорошо известные кислоты и основания диссоциируют ступенчато. Например, в растворе фосфорной кислоты существуют следующие равновесия:

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + H_3O^+; \qquad K_1 = \frac{[H_3O^+]\,[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}11\cdot10^{-3},$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3O^+; \qquad K_2 = \frac{[H_3O^+]\,[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}34\cdot10^{-8},$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows PO_4^{3-} + H_3O^+; \qquad K_3 = \frac{[H_3O^+]\,[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}2\cdot10^{-13}.$$

Как видно из приведенного примера, численное значение K_n каждой последующей ступени диссоциации кислоты или основания уменьшается. Равновесия такого типа рассматриваются в гл. 10.

ЗАДАЧИ

1. Напишите выражение для произведения растворимости следующих соединений:

* а) $TlCl$,
* б) $BaSO_4$,
* в) Ag_2SO_4,
г) $Cu(OH)_2$,
д) $Pr(OH)_3$,
е) $Th(OH)_4$,
*ж) $MgNH_4PO_4$ (диссоциирует на Mg^{2+}, NH_4^+ и PO_4^{3-}),
з) $Pb_2NaOH(CO_3)_2$ (диссоциирует на Pb^{2+}, Na^+, OH^- и CO_3^{2-}).

2. Выведите уравнения, связывающие молярную растворимость s и произведение растворимости ПР каждого соединения, приведенного в задаче 1.

3. Напишите выражение для константы равновесия и рассчитайте ее значение для следующих реакций:

* а) диссоциация этиламина $C_2H_5NH_2$ по основному типу,
б) диссоциация синильной кислоты HCN по кислотному типу,
* в) диссоциация гидрохлорида пиридина C_5H_5NHCl по кислотному типу,
г) диссоциация NaCN по основному типу,
* д) образование $AgCl^-$ из AgCl,
е) образование CuI_2^- из CuI,
*ж) образование $Cd(NH_3)_4^{2+}$ из NH_3 и Cd^{2+},
з) образование AlF_6^{3-} из Al^{3+} и F^-,
* и) диссоциация H_3AsO_4 на H_3O^+ и AsO_4^{3-},
к) взаимодействие CO_2 с H_2O с образованием H_2CO_3 и OH^-.

4. Рассчитайте произведение растворимости следующих веществ, исходя из указанных значений молярных концентраций в насыщенных растворах.

* а) AgSeCN (диссоциирует на Ag^+ и $SeCN^-$, $2{,}0\cdot10^{-8}$ М),
б) $RaSO_4$ ($6{,}6\cdot10^{-6}$ М),
* в) $Pb(BrO_3)_2$ ($1{,}7\cdot10^{-1}$ М),
г) $PbBr_2$ ($2{,}1\cdot10^{-2}$ М),
* д) BiOCl (при $[H_3O^+]=1{,}00\cdot10^{-6}$ М; растворимость $=8{,}4\cdot10^{-11}$ М, $BiOCl+2H^+\rightleftarrows Bi^{3+}+Cl^-+H_2O$),
е) Hg_2O (при $[H_3O^+]=1{,}00\cdot10^{-3}$ М; растворимость $=1{,}0\cdot10^{-24}$ М, $Hg_2O+H_2O\rightleftarrows Hg_2^{2+}+2OH^-$),
*ж) $Ce(IO_3)_3$ ($1{,}9\cdot10^{-3}$ М),
з) BiI_3 ($1{,}3\cdot10^{-5}$ М).

5. Рассчитайте ПР, используя указанную в скобках растворимость:

* а) Ag_2SeO_4(тв.) $\rightleftarrows 2Ag^+ + SeO_4^{2-}$ (0,086 г в 100 мл),
б) K_2SiF_6(тв.) $\rightleftarrows 2K^+ + SiF_6^{2-}$ (1,32 г/л),
* в) $Sr(IO_3)_2$(тв.) $\rightleftarrows Sr^{2+} + 2IO_3^-$ (0,48 г в 250 мл),
г) PbOHCl(тв.) $\rightleftarrows Pb^{2+} + OH^- + Cl^-$ (3,5 мг в 500 мл).

* 6. Рассчитайте, сколько граммов PbI_2 растворится в 100 мл
а) H_2O,
б) $2{,}00\cdot10^{-2}$ М раствора KI,
в) $2{,}00\cdot10^{-2}$ М раствора $Pb(NO_3)_2$.

7. Рассчитайте, сколько граммов $La(IO_3)_3$ содержится в 100 мл
а) H_2O,
б) $2{,}00\cdot10^{-2}$ М раствора $NaIO_3$,
в) $2{,}00\cdot10^{-2}$ М раствора $La(NO_3)_3$.

* 8. Произведение растворимости Tl_2CrO_4 равно $9{,}8\cdot10^{-13}$. Рассчитайте концентрацию CrO_4^{2-}, необходимую
а) для начала осаждения Tl_2CrO_4 из $2{,}12\cdot10^{-3}$ М раствора Tl^+,
б) для уменьшения концентрации Tl^+ в растворе до $1{,}00\cdot10^{-6}$ г-ион/л.

9. При какой концентрации ионов гидроксила
а) начинается осаждение Fe^{3+} из $1{,}00\cdot10^{-3}$ М раствора $Fe_2(SO_4)_3$?
б) и если концентрация Fe^{3+} в этом растворе понизится до $1{,}00\cdot10^{-9}$ г-ион/л?

10. Какова концентрация ионов гидроксила в насыщенном растворе
* а) $Mg(OH)_2$?
б) $Zn(OH)_2$?

* 11. Произведение растворимости $Ce(IO_3)_3$ равно $3{,}2\cdot10^{-10}$. Какова концентрация Ce^{3+} в растворе, полученном при смешивании 50,0 мл 0,0500 М раствора Ce^{3+} с
а) 50,0 мл воды?
б) 50,0 мл 0,150 М раствора IO_3^-?
в) 50,0 мл 0,300 М раствора IO_3^-?
г) 50,0 мл 0,050 М раствора IO_3^-?

12. Произведение растворимости K_2PtCl_6 равно $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ ($K_2PtCl_6 \rightleftarrows 2K^+ + PtCl_6^{2-}$). Какова концентрация K^+ в растворе, полученном при смешивании 50,0 мл 0,400 М раствора KCl с
   а) 50,0 мл 0,100 М раствора $PtCl_6^{2-}$?
   б) 50,0 мл 0,200 М раствора $PtCl_6^{2-}$?
   в) 50,0 мл 0,400 М раствора $PtCl_6^{2-}$?

13. Какова концентрация H_3O^+ и OH^- при 25 °С в
   * а) 0,0200 М растворе HOCl?
   б) 0,0800 М растворе пропионовой кислоты?
   * в) 0,200 М растворе метиламина?
   г) 0,100 М растворе триметиламина?
   * д) 0,120 М растворе NaOCl?
   е) 0,0860 М растворе CH_3COONa?
   * ж) 0,100 М растворе гидрохлорида гидроксиламина?
   з) 0,0500 М растворе гидрохлорида этаноламина?

14. Какова концентрация ионов водорода в воде при 0 °С?

15. Какова концентрация ионов водорода при 25 °С в
   * а) 0,100 М растворе хлоруксусной кислоты?
   * б) 0,100 М растворе хлорацетата натрия?
   в) 0,0100 М растворе метиламина?
   г) 0,0100 М растворе гидрохлорида метиламина?
   * д) $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ М растворе гидрохлорида анилина?
   е) 0,200 М растворе HIO_3?

16. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в
   * а) 0,0100 М растворе NH_4NO_3,
   б) 0,0100 М растворе $NaNO_2$.

* 17. Ртуть(II) образует с SCN^- растворимый незаряженный комплекс $Hg(SCN)_2$. Константа устойчивости комплекса $1{,}8 \cdot 10^{17}$. Рассчитайте концентрации Hg^{2+} и SCN^- в растворе, полученном при смешивании 10 мл 0,0200 М раствора Hg^{2+} с
   а) 10 мл 0,0200 М раствора SCN^-,
   б) 10 мл 0,0400 М раствора SCN^-,
   в) 10 мл 0,0600 М раствора SCN^-.

* 18. Дана константа реакции $Cu(I)\,(тв.) + I^- \rightleftarrows CuI_2^-$, равная $8 \cdot 10^{-4}$. Рассчитайте концентрацию CuI_2^- в насыщенном растворе CuI в присутствии указанной ниже концентрации KI:
   а) 0,00100,
   б) 0,0100,
   в) 0,100.

19. Константа образования $Pb(OH)_3^-$ по реакции

$$Pb(OH)_2\,(тв.) + OH^- \rightleftarrows Pb(OH)_3^-; \quad K = 5 \cdot 10^{-2}.$$

Рассчитайте концентрацию $Pb(OH)_3^-$ в насыщенном растворе $Pb(OH)_2$ в присутствии
   а) 0,00100 М NaOH,
   б) 0,100 М NaOH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nash L. K.* Elements of Classical and Statistical Thermodynamics, Book 1, Reading, Mass., Addison-Wesley Publishing Company, 1970, pp. 124—130.

ГЛАВА 4

Оценка достоверности аналитических данных

Каждому физическому измерению присуща некоторая погрешность, которая в лучшем случае может быть снижена лишь до какого-то приемлемого уровня. Определение величины этой погрешности нередко представляет сложную задачу, требующую от исследователя дополнительных усилий, изобретательности и интуиции. Тем не менее этой работой нельзя пренебрегать, так как результаты анализа, выполненного с неизвестной степенью надежности, не имеют научной ценности. Напротив, не очень точный результат может оказаться весьма важным, если с высокой степенью надежности можно установить пределы возможных ошибок. К сожалению, не существует простого общего приема абсолютно точной оценки качества экспериментальных результатов. Поэтому нет ничего удивительного в том, что обработка результатов нередко представляет задачу не меньшей сложности, чем их получение. Эта работа включает изучение литературы, калибровку прибора, дополнительные эксперименты, специально разработанные для выявления причин возможных ошибок, и статистический анализ данных. Следует признать, что на каждом этапе также возможны ошибки. В конечном счете исследователь может лишь *оценить* возможную достоверность измерения: чем опытнее исследователь, тем более строгими и менее оптимистичными становятся подобного рода суждения.

Достоверность аналитических измерений прямо зависит от времени и усилий, затраченных на их получение. Чтобы добиться десятикратного увеличения точности может понадобиться дополнительная работа в течение многих часов, дней или даже недель. Поэтому опытный исследователь в первую очередь устанавливает желаемую степень достоверности результата, так как это определит затраты времени и труда на выполнение анализа. Тщательное продумывание исследования в самом начале часто обеспечивает большую экономию времени и труда. *Не следует тратить много времени в погоне за высокой точностью там, где она не нужна.*

В настоящей главе обсуждаются типы ошибок, возникающих при проведении анализа, методы их выявления, а также способы оценки и представления их величин.

Некоторые определения

Обычно химик повторяет анализ образца от двух до пяти раз. Отдельные результаты в такой серии параллельных измерений (выборке) редко совпадают, поэтому возникает необходимость выбора центрального «лучшего» значения серии. Интуитивно необходимость параллельных измерений можно обосновать двумя причинами. Во-первых, центральное значение выборки должно быть более достоверным, чем каждый отдельный результат; во-вторых, расхождения в значениях отдельных результатов должны обеспечить некоторую качественную оценку достоверности выбранного «лучшего» значения.

Центральной точкой серии может служить любая из двух величин: *среднее* и *медиана*.

Среднее и медиана

Среднее, среднее арифметическое и *выборочное среднее* $\bar{x}$ являются синонимами и представляют собой частное от деления суммы результатов отдельных измерений на число измерений в выборке.

Медианой выборки называется результат, относительно которого число результатов с меньшим и большим значением одинаково. Если выборка состоит из нечетного числа измерений, в качестве медианы просто берут центральную точку; для выборки с четным числом измерений медианой считают среднее пары центральных измерений.

Пример. Рассчитайте среднее и медиану выборки 10,06; 10,20; 10,08; 10,10.

$$\text{Среднее} = \bar{x} = \frac{10{,}06 + 10{,}20 + 10{,}08 + 10{,}10}{4} = 10{,}11.$$

Поскольку выборка содержит четное число измерений, медиана является средним центральной пары чисел:

$$\text{медиана} = \frac{10{,}08 + 10{,}10}{2} = 10{,}09.$$

В идеальном случае среднее и медиана должны совпадать; однако чаще всего этого не происходит, особенно если число измерений в серии невелико.

Воспроизводимость

Термин *воспроизводимость* используется для количественной оценки разброса результатов. Эта величина характеризует близость по абсолютному значению двух или более измерений, полу-

ченных *в одинаковых условиях*. Воспроизводимость выражается несколькими способами.

Способы выражения абсолютной воспроизводимости. Наиболее простой способ выражения воспроизводимости состоит в нахождении *отклонения от среднего* $(x_i - \bar{x})$, т. е. разности между экспериментально найденным значением и средним из серии значений, включающей данное значение, *без учета знака*. Чтобы пояснить это, предположим, что при анализе хлорида получены следующие результаты:

Проба	Содержание хлорида в процентах	Отклонение от среднего $\lvert x_i - \bar{x} \rvert$	Отклонение от медианы
x_1	24,39	0,077	0,03
x_2	24,19	0,123	0,17
x_3	24,36	0,047	0,00
	3 | 72,94	3 | 0,247	3 | 0,20
$\bar{x} = 24{,}313 = 24{,}31$		Среднее отклонение от среднего $0{,}082 \approx 0{,}08$	Среднее отклонение от медианы $0{,}067 \approx 0{,}07$
$w = x_{\text{макс}} - x_{\text{мин}} = 24{,}39 - 24{,}19 = 0{,}20$			

Среднее значение результатов 24,31%; отклонение второго результата от среднего равно 0,12%. Среднее отклонение результатов от среднего значения составляет 0,08%. Отметим, что расчет среднего отклонения проведен с точностью до трех значащих цифр после запятой, хотя каждый единичный результат получен с точностью лишь до сотых. Округление среднего и среднего отклонения до разумного количества цифр после запятой проводится *после того, как вычисление закончено*. Такой прием заслуживает внимания, поскольку позволяет уменьшить ошибку при округлении.

Воспроизводимость можно выразить также *отклонением от медианы*. В приведенном примере отклонения от медианы (24,36) представлены в последнем столбце таблицы.

Мерой воспроизводимости является также *размах варьирования*, или диапазон выборки (w), т. е. разность между наибольшим и наименьшим результатами. В приведенном примере размах составляет 0,20% хлорид-иона.

Двумя другими критериями воспроизводимости служат *стандартное отклонение* и *дисперсия*. Определение этих величин будет дано в последующих разделах этой главы.

Относительная воспроизводимость. До сих пор мы касались выражения воспроизводимости в абсолютных величинах. Часто удоб-

нее представлять воспроизводимость относительно среднего или медианы в процентах. Например, для пробы x_1

$$\text{относительное отклонение от среднего} = \frac{0{,}077 \cdot 100}{24{,}31} = 0{,}32 \cong 0{,}3\%$$

Аналогично среднее отклонение выборки от медианы можно выразить так:

$$\text{относительное среднее отклонение от медианы} = \frac{0{,}067 \cdot 1000}{24{,}36} = 0{,}3\%$$

Правильность

Правильность означает близость полученного значения к значению, принятому за действительное, и выражается *ошибкой*. Подчеркнем основное различие между правильностью и воспроизводимостью. Для оценки правильности сравнивают полученный результат с действительным или принятым за действительный, а для оценки воспроизводимости проводят сравнение результата с другими результатами, полученными тем же путем.

Правильность часто выражают *абсолютной ошибкой*, которую можно определить следующим образом:

$$E = x_i - x_t. \qquad (4\text{-}1)$$

Абсолютная ошибка E представляет собой разность между наблюдаемыми значениями x_i и значением x_t, принятым за действительное. Принятое за действительное значение также может в свою очередь оказаться недостоверным. Поэтому подойти к истинной оценке ошибки измерения часто довольно трудно.

Возвращаясь к приведенному выше примеру, предположим, что действительное содержание хлорид-иона в образце составляет 24,36%. Тогда абсолютная ошибка среднего будет 24,31—24,36= =—0,05%. В таких случаях обычно ставят знак ошибки, чтобы указать, завышен результат или занижен.

Часто более полезной величиной является не абсолютная, а *относительная ошибка,* выражающая отклонение от действительного значения в процентах. Так, для рассмотренного выше анализа

$$\text{относительная ошибка} = \frac{0{,}05 \cdot 100}{24{,}36} = -0{,}21 = -0{,}2\%$$

Воспроизводимость и правильность экспериментальных данных

Воспроизводимость измерений легко определить повторением эксперимента в идентичных условиях. К сожалению, оценить правильность не так просто, поскольку для этого необходимо знать

истинное значение. Соблазнительно усмотреть прямую связь между правильностью и воспроизводимостью. Опасность такого подхода иллюстрирует рис. 4-1, на котором представлены результаты определения азота, полученные четырьмя аналитиками, в двух чистых соединениях. Точки, нанесенные на диаграмму, означают абсолютные ошибки параллельных измерений в каждом образце, допущенные каждым аналитиком. Обратите внимание на то, что

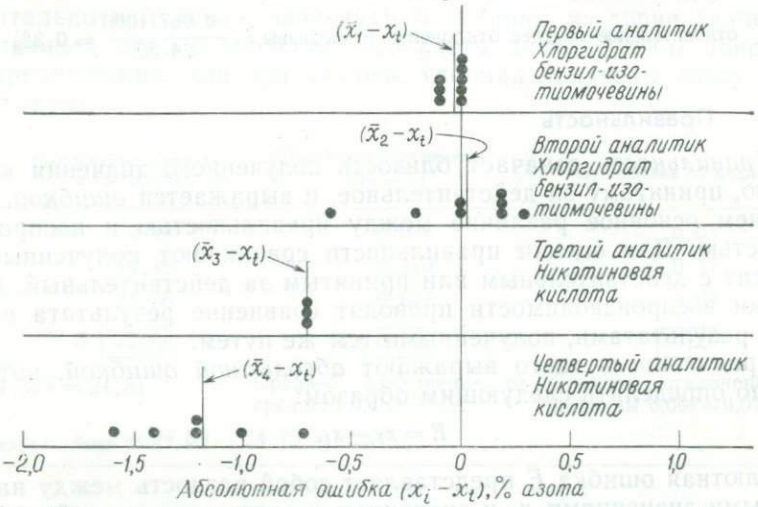


Рис. 4-1. Абсолютные ошибки микроопределения азота по методу Кьельдаля. На каждой вертикальной линии с надписью $(x_i - x_t)$ нанесены абсолютные отклонения среднего выборки от действительного значения (данные взяты из [1]).

аналитик 1 получил относительно высокую воспроизводимость и высокую правильность. Аналитик 2, напротив, получил плохую воспроизводимость, но хорошую правильность. Результаты аналитика 3 нельзя признать хорошими; он добился исключительно высокой воспроизводимости, но в среднем значении результатов им допущена заметная ошибка. Исследователь сталкивается также с ситуацией, подобной той, с которой столкнулся аналитик 4, когда и воспроизводимость и правильность плохие.

Наблюдаемую на рис. 4-1 картину можно объяснить, предположив, что при проведении эксперимента допущены ошибки двух основных типов, причем ошибки одного типа не связаны с воспроизводимостью измерений.

Классификация ошибок

Ошибки, возникающие в химическом анализе, в том числе и обусловливающие характер результатов, представленных на рис. 4-1, можно разделить на две большие группы в зависимости

от их происхождения. *Систематические ошибки* — это ошибки, величину которых (если не на практике, то в принципе) можно измерить и учесть. *Случайные ошибки* — это ошибки, появляющиеся в результате многократных повторных измерений. Происхождение их неизвестно, а величина колеблется произвольно и не может быть измерена. Рассеяние единичных результатов около *среднего* значения (рис. 4-1) является прямым следствием случайных ошибок. Разность между средним и действительным значениями, полученная аналитиками 3 и 4 ($\overline{x_i}$—x_t), напротив, обусловлена одной или несколькими систематическими ошибками.

Типы систематических ошибок

Невозможно перечислить все мыслимые источники систематических ошибок; можно считать, что в основе их лежат *индивидуальные* ошибки экспериментатора, ошибки *измерительных* приборов, ошибки *метода* анализа, а также любое их сочетание.

Индивидуальные ошибки. Эти ошибки возникают в результате незнания, небрежности, предвзятости или физических недостатков экспериментатора. Например, они могут появиться при неправильном перенесении пробы, из-за пренебрежения температурными поправками для измерительных приборов, при промывании осадков или при неверной записи показаний прибора.

Обычная индивидуальная ошибка, связанная с физическим недостатком, встречается у людей с различной степенью дальтонизма, с трудом обнаруживающих изменения окраски, что очень важно в анализе.

Существенным источником ошибок, которого надо постоянно остерегаться, является личное предубеждение или предвзятость. Экспериментатор непроизвольно старается снять показание прибора так, чтобы улучшить воспроизводимость серии результатов или получить результат, как можно более близкий к некоему предвзятому значению действительной величины измерения. Чтобы избежать такого рода систематических ошибок, надо не забывать о недостатках человеческого организма и стараться быть объективнее при проведении наблюдений.

Инструментальные ошибки. Инструментальные ошибки обусловлены несовершенством приборов, с которыми работает аналитик, или влиянием на них внешних факторов. Например, объем мерной посуды (бюреток, пипеток и мерных колб) часто немного отличается от объема, установленного при ее калибровке, особенно если температура, при которой эта посуда используется, существенно отличается от температуры при калибровке. Систематиче-

ские ошибки этого типа можно исключить, калибруя мерную посуду при соответствующей температуре.

Ошибки метода. Систематические ошибки часто возникают вследствие отклонения поведения реагентов или реакций, на которых основано определение, от идеального. Причинами таких отклонений могут быть малая скорость реакций, неполнота их протекания, неустойчивость каких-либо веществ, неспецифичность большинства реагентов и протекание побочных реакций, мешающих процессу определения. Например, в гравиметрическом анализе перед химиком стоит задача выделения определяемого элемента в виде возможно более чистого осадка. Если осадок не удается хорошо промыть, он будет загрязнен посторонними веществами и масса его будет завышена. С другой стороны, промывание, необходимое для удаления загрязнений, может привести к потере заметного количества осадка вследствие его растворимости; в результате возникает систематическая отрицательная ошибка. В любом случае тщательность проведения операции сводится на нет систематической ошибкой, обусловленной методом анализа.

В титриметрическом анализе часто встречается методическая ошибка, связанная с добавлением избытка реагента по отношению к теоретическому количеству, необходимому для изменения окраски индикатора, по которой судят о конце реакции. В конечном итоге правильность всего анализа определяется спецификой того самого явления, которое лежит в основе определения.

Еще один тип методических ошибок иллюстрируется рис. 4-1. Определение азота в органических соединениях по Кьельдалю основано на окислении образца концентрированной серной кислотой; азот обычно превращается в сульфат аммония. Соединения, содержащие пиридиновое кольцо, например никотиновая кислота, могут не разрушиться полностью в условиях анализа. Отрицательная ошибка в результатах аналитиков 3 и 4 связана, вероятнее всего, с неполным окислением.

Методические ошибки представляют собой наиболее серьезную группу систематических ошибок, поскольку они часто остаются необнаруженными.

Влияние систематической ошибки на результаты анализа

Систематические ошибки обычно делятся на две категории: *постоянные* и *изменяющиеся*. Величина постоянной ошибки не зависит от измеряемого количества. Линейно изменяющаяся ошибка, наоборот, уменьшается или возрастает по абсолютной величине пропорционально размеру пробы, взятой для анализа.

Постоянные ошибки. В любом конкретном анализе постоянная ошибка сказывается тем сильнее, чем меньше количество измеряемого вещества. Примером служат потери при промывании осадка за счет его растворимости.

Пример. Предположим, что по методике следует промыть осадок 200 мл воды и что при этом теряется 0,50 мг осадка. Если масса осадка 500 мг, то относительная ошибка за счет растворимости составляет $-(0{,}50 \cdot 100/500) = -0{,}1\%$. Потеря такого же количества вещества при промывании 50 мг осадка даст относительную ошибку $-1{,}0\%$.

Другим примером постоянной ошибки служит избыточный объем реагента, необходимый для изменения окраски в титриметрическом анализе. Объем этот обычно мал и не зависит от общего объема реагента, затраченного на титрование. И снова относительная ошибка будет тем выше, чем больше общий объем. Очевидно, одним из путей снижения постоянной ошибки будет выбор разумного количества пробы в соответствии, конечно, с методом анализа.

Изменяющиеся ошибки. Посторонние примеси, если влияние их не устранено каким-либо способом, приводят к одной из разновидностей линейно изменяющихся ошибок. Например, широко известный метод определения меди включает реакцию иона меди(II) с иодидом калия с последующим измерением количества выделившегося иода. Если при этом присутствует железо(III), то оно также будет вытеснять иод из иодида калия. Если не принять мер для предотвращения влияния железа(III), анализ приведет к завышенному процентному содержанию меди, так как выделившийся иод отвечает суммарному содержанию меди и железа в пробе. Величина этой ошибки определяется *степенью* загрязнения образца железом, и относительный эффект не зависит от размера анализируемой пробы. Если, например, удвоить размер пробы, то количество иода, вытесненного как медью, так и примесью железа, также удвоится. *Абсолютная* ошибка при этом возрастет в два раза, в то время как относительная ошибка останется такой же.

Проявление систематической ошибки

Систематические ошибки часто бывают довольно велики. Тем не менее их трудно обнаружить, поскольку не существует надежного простого способа, позволяющего выявить наличие или отсутствие такого рода ошибок.

Обнаружение инструментальных и индивидуальных ошибок

Инструментальные ошибки обычно обнаруживают и исправляют при калибровке приборов. Желательно периодически проводить калибровку оборудования, поскольку со временем показания боль-

шинства приборов искажаются вследствие износа, коррозии или небрежного обращения.

Большинство индивидуальных ошибок можно свести к минимуму тщательностью в работе и самоконтролем. Так, многие исследователи развивают в себе привычку перепроверять показания приборов, записи в журнале и расчеты. Ошибок, связанных с физическими недостатками человека, обычно можно избежать правильным выбором метода при условии, конечно, что недостаток известен.

Обнаружение ошибок метода

Ошибки метода обнаружить особенно трудно; кроме того, компенсация их влияния часто затруднительна. Обнаружить систематическую ошибку такого рода можно с помощью приемов, описанных ниже.

Анализ стандартных образцов. Чтобы выявить систематическую ошибку метода, анализируют искусственные образцы, состав которых известен и близок к составу анализируемого материала. Стандартные образцы должны быть приготовлены очень тщательно, так чтобы концентрация определяемого компонента была известна с высокой степенью надежности. К сожалению, изготовить образец, состав которого действительно правильно бы представлял сложное природное вещество, часто трудно или вовсе невозможно. При этом необходимо, чтобы именно метод изготовления гарантировал точное знание концентрации интересующего нас компонента. Эти трудности часто делают такой подход к проблеме невозможным.

Национальное бюро стандартов (США) располагает большим количеством многих известных веществ, тщательно проанализированных на содержание одного или нескольких компонентов. Эти стандартные вещества играют важную роль при проверке правильности аналитических методов. (Описание и стоимость имеющихся образцов см. в текущем издании НБС, проспект 552.)*

Анализ независимыми методами. Выполнение анализа независимым методом с известной точностью параллельно с используемым при исследовании методом особенно важно, если отсутствуют

* В СССР имеется Государственная служба стандартных образцов (ГССО) со Всесоюзным научно-исследовательским центром стандартных образцов (ВНИИЦ СО) в Свердловске. Государственная система стандартных образцов предусматривает изготовление, аттестацию и распространение образцов главным образом силами различных министерств и ведомств. Так, Институт стандартных образцов Министерства черной металлургии СССР готовит многочисленные стандартные образцы черных металлов, сплавов, флюсов и т. д. Выпускаются и каталоги образцов. — *Прим. ред.*

Таблица 4-1

Влияние постоянной ошибки, равной 2 мг, на результаты определения серебра в сплаве

Навеска, г	Найдено серебра	
	г	%
0,2000	0,0378	18,90
0,5000	0,0979	19,58
1,0000	0,1981	19,81
2,0000	0,3982	19,91
5,0000	0,9980	19,96

образцы с известной степенью чистоты. Независимый метод не должен походить на используемый для уменьшения вероятности одинакового влияния какого-либо фактора на оба метода.

Холостой опыт. Постоянные ошибки при физических измерениях часто можно устранить, проводя холостой опыт, в котором все стадии анализа выполняются в отсутствие исследуемого вещества. Результат опыта служит поправкой к реальному измерению. Холостые опыты особенно полезны при оценке ошибок, связанных с загрязнением исследуемой пробы мешающими примесями из реагентов и посуды.

Варьирование размера пробы. Наличие постоянной ошибки можно обнаружить, анализируя различные количества вещества. В табл. 4-1 приведены гипотетические результаты анализа различных по размерам проб сплава, содержащего точно 20,00% серебра. Каждое определение сопровождается постоянной ошибкой,

Таблица 4-2

Влияние линейно изменяющейся ошибки, равной 0,5%, на результаты определения серебра в сплаве

Навеска, г	Найдено	
	г	%
0,2000	0,0402	20,10
0,5000	0,1006	20,12
1,0000	0,2009	20,09
2,0000	0,4021	20,11
5,0000	1,0051	20,10

равной 2,0 мг, что приводит к заниженному результату. Влияние этой ошибки уменьшается при увеличении размера пробы; в самом деле, как видно из рис. 4-2, чем больше размер пробы, тем ближе результаты к некоторой постоянной величине.

Напротив, варьирование размера пробы не позволяет обнаружить линейно изменяющуюся ошибку. Рис. 4-2 иллюстрирует так-

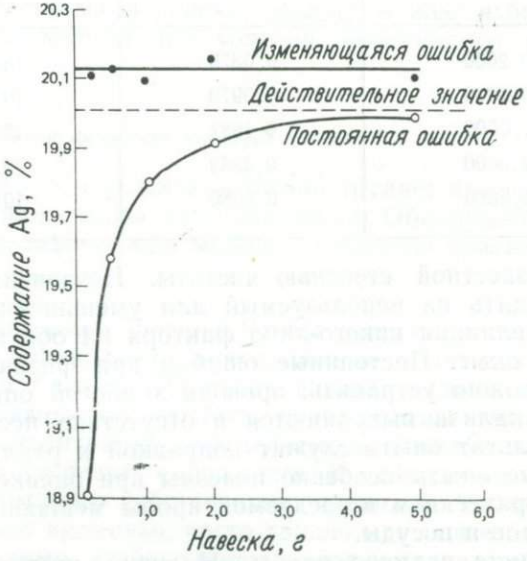


Рис. 4-2. Влияние постоянной и линейно изменяющейся ошибок на результаты определения серебра (см. табл. 4-1 и 4-2).

же результаты анализа различных проб того же сплава методом с линейно изменяющейся ошибкой, составляющей 0,5%; эти данные также приведены в табл. 4-2. График представляет собой прямую линию; очевидно, не зная действительного содержания серебра в сплаве, существование такой ошибки можно было бы не заметить.

Влияние случайной ошибки

Как видно из названия, случайная ошибка возникает из-за неизвестных и неконтролируемых погрешностей измерения. Следствием этих погрешностей является некое рассеяние результатов при повторных измерениях, как это показано на рис. 4-1 на примере четырех серий опытов.

Табл. 4-3 иллюстрирует влияние случайной ошибки на относительно простую операцию калибрования пипетки, заключающуюся в определении массы воды (с точностью до миллиграмма), вы-

Таблица 4-3

Результаты параллельных измерений при калибровке пипетки емкостью 10 мл

№ опыта	Объем выливающейся воды, мл	№ опыта	Объем выливающейся воды, мл	№ опыта	Объем выливающейся воды, мл
1	9,900	9	9,988	17	9,978
2	9,986	10	9,976	18	9,980
3	9,973	11	9,980	19	9,976
4	9,983	12	9,973	20	9,986
5	9,980	13	9,970[б]	21	9,986
6	9,988	14	9,988	22	9,983
7	9,993[а]	15	9,980	23	9,978
8	9,970[б]	16	9,986	24	9,988

Средний объем = 9,9816 = 9,982 мл
Среднее отклонение от среднего = 0,0054 мл
Размах варьирования = 9,993—9,970 = 0,023 мл
Стандартное отклонение = 0,0065 мл

[а] Максимальное значение.
[б] Минимальное значение.

текающей из пипетки. При этом следует измерить температуру воды, чтобы установить ее плотность. Массу, определенную экспериментально, затем пересчитывают на объем воды, вытекающей из пипетки.

Если выявлены и устранены систематические ошибки, результаты измерений, полученные опытным компетентным сотрудником на откалиброванных аналитических весах с чувствительностью 1 мг (что соответствует примерно 0,001 мл), могли бы выглядеть так, как это представлено в табл. 4-3. Тем не менее среднее отклонение от среднего арифметического из 24 измерений составляет ±0,0054 мл, а размах варьирования 0,023 мл. Рассеяние данных — прямое следствие случайных ошибок.

Несовпадение результатов повторных измерений (табл. 4-3) можно объяснить, предположив, что каждое измерение сопровождается многочисленными небольшими незамеченными погрешностями, вызванными несовпадением неконтролируемых условий эксперимента. Суммарный эффект таких погрешностей также случайная величина. Обычно погрешности компенсируют друг друга, так что действие их минимально. Иногда, однако, они налагаются друг на друга, давая довольно большую положительную или отрицательную ошибку. Источниками погрешностей при калибровке пипетки могут быть ошибки, связанные с визуальным контролем за

уровнем жидкости на метке, за уровнем ртути в термометре и за показаниями весов. Другие источники включают колебания во времени опорожнения пипетки, изменение угла наклона при вытекании воды и колебания температуры в зависимости от того, как держат пипетку. Несомненно, кроме перечисленных существует еще множество других погрешностей. Видно, что даже такая простая операция, как калибровка пипетки, сопровождается множеством небольших неконтролируемых изменений. Хотя мы не в состоянии выявить влияние каждой из этих погрешностей, можно выразить их суммарный эффект в виде случайной ошибки, отражающей разброс данных вокруг среднего.

Распределение данных параллельных измерений

В отличие от систематических ошибок случайные ошибки нельзя исключить из измерений. Кроме того, исследователь не имеет права пренебрегать ими, считая, что они малы. Вероятно, можно допустить, что среднее значение из 24 измерений объема приведенных в табл. 4-3, ближе к действительному объему, выливаемому из пипетки, чем любое отдельное значение. Предположим, однако, что калибровку проводили только дважды и что случайно измерения совпали с результатами опытов 1 и 7; среднее из этих двух значений, равное 9,992, отличается от среднего из 24 измерений на 0,010 мл. Отметим также, что среднее отклонение этих двух измерений от *их собственного среднего* составляет всего лишь 0,0015 мл. На основе столь малой величины отклонения от среднего может возникнуть излишний оптимизм в отношении случайной ошибки. В результате, если бы возникла необходимость в знании объема, выливаемого из пипетки с точностью, скажем, $\pm 0{,}002$ мл, могли бы быть допущены серьезные неточности. В этом случае незнание действительной величины случайной ошибки создает обманчивое чувство уверенности в хорошем качестве пипетки. На самом деле можно показать, что если пипетку использовать 1000 раз, то наверняка в 2—3 случаях объем выливаемой жидкости будет отличаться от среднего значения, равного 9,982 мл, на 0,002 мл и более чем в 100 случаях на 0,01 мл и больше, несмотря на все предосторожности аналитика.

Чтобы разобраться, каким образом небольшие погрешности влияют на результаты параллельных измерений, рассмотрим воображаемую ситуацию, при которой случайная ошибка складывается из четырех таких погрешностей. Условимся, что каждая из этих погрешностей характеризуется равной вероятностью появления и может влиять на конечный результат, вызывая положительную или отрицательную ошибку определенной величины U. Далее условимся, что величина U одинакова для всех четырех погрешностей.

Таблица 4-4

Возможные способы сочетания четырех равных погрешностей U_1, U_2, U_3 и U_4

Комбинации погрешностей	Величина случайной ошибки	Относительная частота ошибки
$+U_1+U_2+U_3+U_4$	$+4U$	1
$-U_1+U_2+U_3+U_4$		
$+U_1-U_2+U_3+U_4$		
$+U_1+U_2-U_3+U_4$	$+2U$	4
$+U_1+U_2+U_3-U_4$		
$-U_1-U_2+U_3+U_4$		
$+U_1+U_2-U_3-U_4$		
$+U_1-U_2+U_3-U_4$		
$-U_1+U_2-U_3+U_4$		
$-U_1+U_2+U_3-U_4$	0	6
$+U_1-U_2-U_3+U_4$		
$+U_1-U_2-U_3-U_4$		
$-U_1+U_2-U_3-U_4$	$-2U$	4
$-U_1-U_2+U_3-U_4$		
$-U_1-U_2-U_3+U_4$		
$-U_1-U_2-U_3-U_4$	$-4U$	1

В табл. 4-4 показаны все возможные сочетания четырех погрешностей, которые могли бы привести к указанной случайной ошибке. Обратите внимание, что только одна комбинация может привести к максимальной положительной ошибке $4U$, четыре комбинации — к положительной ошибке $2U$ и шесть комбинаций — к нулевой ошибке. Подобное соотношение существует и для отрицательных случайных ошибок. Это — отношение 6 : 4 : 1, которое отражает вероятность ошибки каждого размера; при достаточном числе измерений следует ожидать распределения по частотам появления ошибок, подобного изображенному на рис. 4-3, *а*. На рис. 4-3, *б* показано распределение 10 погрешностей равной величины. Снова мы видим, что наиболее вероятно появление нулевой ошибки, в то время как максимальная ошибка, равная $10U$, возникает крайне редко (примерно один раз на 500 измерений).

Если перенести предыдущие рассуждения на очень большое число погрешностей все меньшего и меньшего размера, получится кривая распределения, показанная на рис. 4-3, *в*. Эта колоколооб-

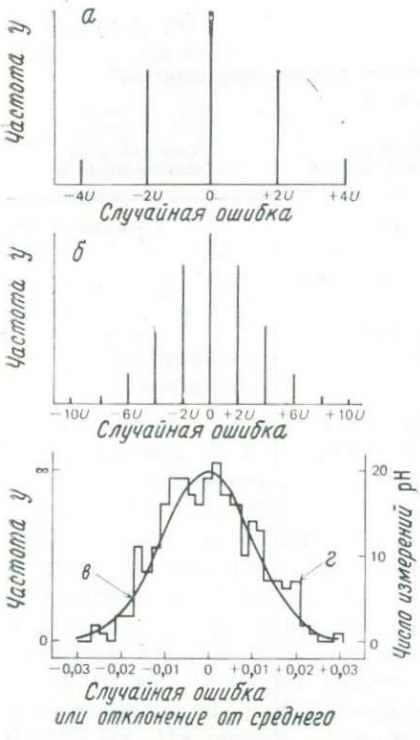


Рис. 4-3. Теоретическое распределение случайных ошибок, возникающих за счет *а*) 4 погрешностей, *б*) 10 погрешностей, *в*) очень большого числа погрешностей.

Кривая *в* представлят собой кривую нормального распределения, или гауссовское распределение. Кривая *г* — это экспериментальная кривая распределения, которую можно получить, откладывая отклонения от среднего примерно 250 параллельных измерений pH по оси абсцисс и число измерений pH, при котором наблюдается каждое отклонение, по оси ординат.

разная кривая называется *гауссовой*, или *нормальным распределением ошибок*. (При построении кривой Гаусса нет необходимости допускать идентичность отдельных погрешностей.) Для кривой характерно: 1) максимальная частота появления нулевой случайной ошибки, 2) симметрия относительно максимума, т. е. равная вероятность появления отрицательных и положительных ошибок, и 3) экспоненциальное уменьшение вероятности появления ошибки с ее ростом.

Многочисленные *экспериментальные* наблюдения показали, что распределение случайных ошибок химического анализа ближе всего подходит к кривой распределения Гаусса. Например, если построить график зависимости частоты появления каждого отклонения от среднего сотни измерений pH одной и той же пробы от величины отклонения, получилась бы кривая, приближающаяся к изображенной на рис. 4-3, *г*.

Экспериментальные наблюдения подтверждают предположение о том, что случайную ошибку аналитического измерения можно представить в виде скопления большого числа небольших независимых и неконтролируемых погрешностей. Важно также, что распределение большинства аналитических данных по гауссовой кривой позволяет применить методы статистики для оценки пределов случайной ошибки по воспроизводимости.

Основные понятия классической статистики

Статистика дает математическое описание случайных процессов, например влияния случайной ошибки на результаты химического анализа. Важно сознавать, однако, что точное описание ме-

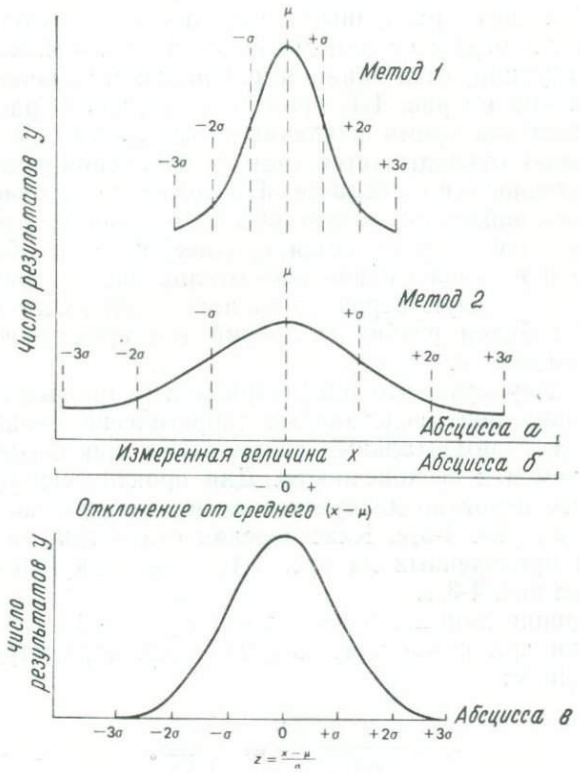


Рис. 4-4. Кривые нормального распределения ошибок, построенные для одной и той же величины, измеренной двумя методами. Метод 1 более надежен, поэтому величина σ меньше.

Обратите внимание на три типа абсцисс: *а* — измеренная величина *x* с максимумом при μ; *б* — отклонение от среднего с максимумом при 0; *в* — величина *z* из уравнения (4-2). Абсцисса *в* сливает обе кривые в одну (методы *1* и *2* дают идентичные кривые при использовании *z* в качестве абсциссы).

тодами классической статистики возможно лишь при *бесконечно большом* числе наблюдений. Если эти методы применить к двум—пяти параллельным анализам, которые в состоянии выполнить аналитик, заключения о возможной случайной ошибке могут быть глубоко ошибочными и слишком оптимистичными. В этих случаях необходима модификация классических методов. Прежде чем рассматривать эти практические варианты, имеет смысл кратко остановиться на некоторых важных законах классической статистики.

Свойство кривой нормального распределения. Две верхние кривые рис. 4-4 представляют собой кривые нормального распреде-

ления ошибок двух различных аналитических методов. Самая верхняя кривая отражает данные более точного метода, так как результаты группируются ближе к центральному значению.

Как показано на рис. 4-4, кривую нормального распределения можно представить тремя различными способами. В каждом из них по ординате откладывается частота появления y каждого значения, отложенного по абсциссе. По абсциссе *а* отложены экспериментально найденные результаты измерений x; в этом случае центральным значением является среднее, которое обозначено μ. На абсциссу *б* нанесены единичные отклонения от среднего $x-\mu$; видно, что наибольшую вероятность появления имеет нулевое отклонение. Мы будем разбирать третий тип представления, показанный абсциссой *в*.

Важно подчеркнуть, что рассматриваемые кривые идеализированы, поскольку они представляют теоретически ожидаемое распределение экспериментальных результатов при числе анализов, приближающемся к бесконечности. Для практически реализуемой выборки более вероятно дискретное распределение, подобное изображенному на рис. 4-3, *г*. Классическая статистика опирается на кривые типа приведенных на рис. 4-4, а не на кривые типа изображенных на рис. 4-3, *г*.

Распределение данных, показанное на рис. 4-4, можно описать математически при помощи всего лишь трех параметров следующим выражением:

$$y = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} = \frac{e^{-z^2/2}}{\sigma\sqrt{2\pi}}. \qquad (4\text{-}2)$$

В этом уравнении x представляет собой единичное измерение, а μ является средним арифметическим из бесконечного числа таких измерений. Величина $(x-\mu)$, следовательно, является отклонением от среднего; y — частота появления каждого значения $(x-\mu)$; π имеет свое обычное значение, e — основание натурального логарифма, 2,718... Параметр σ называется *стандартным отклонением* и является константой, характеризующей данную серию большого числа измерений. Ширина кривой нормального распределения ошибок прямо связана с σ. Показатель степени в уравнении (4-2) можно упростить, введя переменную

$$z = \frac{x-\mu}{\sigma}, \qquad (4\text{-}3)$$

которая позволяет выразить отклонение от среднего в единицах стандартного отклонения. Как показано на рис. 4-4, если по оси абсцисс *в* откладывать z, получится одна-единственная кривая для всех значений σ.

Стандартное отклонение. Из уравнения (4-2) следует, что каждому значению стандартного отклонения соответствует своя кривая распределения. Можно показать, однако, что независимо от величины σ 68,3% площади под кривой лежит в пределах одного стандартного отклонения ($\pm 1\sigma$) от среднего μ. Следовательно, 68,3% всех значений лежат внутри этих границ. Примерно 95,5% всех значений будет равно или меньше $\pm 2\sigma$; 99,7% равно или меньше $\pm 3\sigma$. Значения $(x-\mu)$, соответствующие $\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$ и $\pm 3\sigma$, указаны вертикальными линиями на верхних кривых рис. 4-4. На нижней кривой по оси абсцисс отложены значения z в единицах $\pm\sigma$.

Эти свойства кривой нормального распределения очень ценны, поскольку они позволяют сделать выводы о вероятной величине случайной ошибки данного измерения, *если известно стандартное отклонение метода измерения.* Так, если величина σ известна, можно утверждать, что в 68,3 случаях из 100 случайная ошибка любого данного единичного измерения меньше $\pm 1\sigma$, в 95,5 случаях из 100 меньше $\pm 2\sigma$ и т. д. Ясно, что стандартное отклонение метода измерения является ценным параметром для оценки и представления возможной величины случайных ошибок.

Стандартное отклонение очень большой выборки выражается следующим образом:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i-\mu)^2}{n}}. \qquad (4\text{-}4)$$

Сумма квадратов отдельных отклонений от среднего $(x_i-\mu)$ делится на число измерений в выборке n. При извлечении квадратного корня из этого частного получается σ.

Другой широко используемой в статистике характеристикой воспроизводимости является *дисперсия*, представляющая собой σ^2. Большинство исследователей предпочитают пользоваться величиной σ, а не σ^2, поскольку стандартное отклонение выражается в тех же единицах, что и измеряемая величина.

Применение статистических методов к малой выборке

Найдено, что непосредственное применение методов классической статистики к небольшому числу параллельных измерений (от 2 до 20) часто приводит к ошибочным заключениям о возможной величине случайной ошибки. К счастью, разработаны методы, позволяющие делать верные заключения о случайной ошибке всего лишь двух или трех измерений.

Для небольшого числа повторных измерений уравнения (4-2) и (4-4) непосредственно не применяются, поскольку среднее значение бесконечно большого числа измерений μ (оно же действительное значение в отсутствие систематической ошибки) никогда не бывает известно. Взамен мы вынуждены пользоваться средним малой выборки измерений $\bar{x}$. В большинстве случаев $\bar{x}$ несколько отличается от μ. Эта разность обусловлена, конечно, случайной ошибкой, возможную величину которой мы и пытаемся определить. Важно подчеркнуть, что *любая ошибка в определении* $\bar{x}$ *вызывает соответствующую ошибку в величине* σ [уравнение (4-4)]. Поэтому для малой выборки не только среднее $\bar{x}$ отличается от μ, но, *что очень важно, оценка стандартного отклонения также может оказаться неверной.* Таким образом, мы должны иметь дело с *двумя* погрешностями, одна из которых заключена в значении среднего, другая — в значении стандартного отклонения.

Погрешность в оценке σ. Уменьшение числа членов выборки оказывает двойственное влияние на стандартное отклонение. Во-первых, число очень высоких и очень низких значений σ возрастает, т. е. воспроизводимость σ ухудшается. Во-вторых, стандартное отклонение становится отрицательно *смещенной* оценкой воспроизводимости. Это смещение выражается в большей частоте появления малых величин σ по сравнению с большими и в уменьшении среднего значения σ при уменьшении числа повторных измерений.

Появление отрицательного смещения в значении σ для малой выборки объясняется тем, что и среднее и стандартное отклонение нужно получить из одной и той же небольшой серии данных. Можно показать, что это смещение в значительной мере устраняется введением в уравнение (4-4) $n-1$ *числа степеней свободы* вместо n. Таким образом, для малой выборки стандартное отклонение определяется по формуле

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \qquad (4\text{-}5)$$

Обратите внимание на два отличия уравнения (4-5) от уравнения (4-4). Во-первых, в знаменателе теперь стоит $n-1$. Во-вторых, вместо действительной, но неизвестной величины μ стоит среднее малой выборки измерений $\bar{x}$. Чтобы подчеркнуть, что полученное стандартное отклонение является лишь приближением к действительному значению, принято обозначать его буквой s, а не σ.

Пример. Рассчитайте стандартное отклонение s для выборки, состоящей из первых пяти значений, приведенных в табл. 4-3.

x_i	$\lvert x_i - \bar{x} \rvert$	$(x_i - \bar{x})^2$
9,990	$7{,}6 \cdot 10^{-3}$	$57{,}8 \cdot 10^{-6}$
9,986	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$	$13{,}0 \cdot 10^{-6}$
9,973	$9{,}4 \cdot 10^{-3}$	$88{,}4 \cdot 10^{-6}$
9,983	$0{,}6 \cdot 10^{-3}$	$0{,}4 \cdot 10^{-6}$
9,980	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	$5{,}8 \cdot 10^{-6}$
$5 \mid 49{,}912$	$\sum_{i=1}^{5} (x_i - \bar{x})^2 = 165{,}4 \cdot 10^{-6}$	
$9{,}9824 = \bar{x}$		

Из уравнения (4-4)

$$s = \sqrt{\frac{165{,}4 \cdot 10^{-6}}{5-1}} = 6{,}4 \cdot 10^{-3} = \pm 0{,}006.$$

Обратите внимание, что данные не округлялись до конца вычислений.

Целесообразность подстановки $(n-1)$ в уравнение (4-5) объясняется следующим образом. Если μ неизвестно, мы используем конечную выборку для получения двух величин — $\bar{x}$ и s. Необходимость определения среднего $\bar{x}$ исключает одну степень свободы, т. е. при сохранении знаков сумма отдельных отклонений от $\bar{x}$ должна быть равна 0; если определены значения $n-1$ отклонений, то последнее отклонение также, безусловно, известно. Поэтому при оценке воспроизводимости выборки только $n-1$ отклонений представляют независимые величины.

Оценка величины s по w. Для малой выборки результатов (до 15) можно также рассчитать s, исходя из размаха варьирования w при помощи соотношения

$$s = \frac{w}{d}, \tag{4-6}$$

где d — статистический коэффициент, зависящий от числа измерений (см. табл. 4-5). Оценка s по уравнению (4-6) более проста, но несколько менее надежна, чем по уравнению (4-5).

Интересно отметить, что величина d в табл. 4-5 примерно равна корню квадратному из n. Поэтому в первом приближении

$$s \cong \frac{w}{\sqrt{n}}, \tag{4-7}$$

где n — число измерений.

Таблица 4-5

Коэффициенты для вычисления стандартного отклонения s по величине размаха варьирования w с использованием соотношения $s=w/d$

Число проб n	d	Число проб n	d	Число проб n	d
2	1,128	7	2,704	12	3,258
3	1,693	8	2,847	13	3,336
4	2,059	9	2,970	14	3,407
5	2,326	10	3,078	15	3,472
6	2,534	11	3,173		

Использование методов статистики

Экспериментатор применяет статистические вычисления, чтобы улучшить свою оценку влияния случайных ошибок. Такая оценка включает:

1. Интервал вокруг среднего выборки, в который с определенной вероятностью попадает действительное среднее.
2. Число параллельных измерений, необходимых для попадания с определенной вероятностью экспериментального среднего в предсказанный интервал вокруг действительного среднего.
3. Решение вопроса о том, следует ли при расчете среднего выборки оставить или исключить выпадающее значение серии параллельных результатов.
4. Вероятность того, что два образца, проанализированные аналогичным методом, отличаются по составу, т. е. обусловлена ли разница в экспериментальных результатах случайной ошибкой или действительными различиями в составе.
5. Вероятность того, что между результатами, полученными двумя методами анализа, существуют расхождения в воспроизводимости.

В последующем изложении мы рассмотрим первые четыре пункта.

Доверительный интервал

Действительное среднее μ — постоянная, значение которой всегда остается неизвестным. При помощи статистики, однако, можно установить пределы области вокруг экспериментально найденного среднего $\bar{x}$, внутри которой следует ожидать с данной степенью вероятности нахождения истинного среднего. Пределы, полученные таким образом, называются *доверительными границами.* Интервал, ограниченный этими пределами, называется *доверительным интервалом.*

Заслуживают внимания некоторые свойства доверительного интервала. Для данной выборки величина интервала частично определяется заданной степенью надежности. Очевидно, для абсолют-

но правильного предсказания мы должны были бы выбрать достаточно большой интервал и включить в него все мыслимые значения, которые может принять x_i. Такой интервал, конечно, не имеет ценности. Напротив, если мы примем, что вероятность попадания в интервал составляет 99 правильных результатов из 100, он не должен быть столь большим; его можно сделать еще меньше, если считать приемлемой вероятность 95%. Короче, чем меньше вероятность правильного предсказания, тем меньше интервал, ограниченный доверительными границами.

Величина доверительного интервала, будучи производной от стандартного отклонения s метода измерения, зависит от достоверности, с которой определена величина s. Часто химик вправе утверждать, что найденное им экспериментальное значение s является отличным приближением к σ. Однако в некоторых случаях величина s может содержать значительную погрешность. В этих случаях доверительный интервал должен быть расширен.

Методы получения хорошего приближения к σ. Флуктуации при расчете величины s по уравнению (4-5) уменьшаются с ростом числа измерений n; действительно, можно допустить, что для практических целей s и σ идентичны, если n больше 20. Это позволяет химику получить хорошее приближение к s, если метод измерения не слишком трудоемкий и имеется соответствующее количество проб. Например, если в ходе исследования возникла необходимость измерить pH очень большого числа растворов, то может оказаться целесообразным определение s в серии предварительных экспериментов. Техника проведения такого измерения очень проста и заключается в погружении пары промытых и высушенных электродов в исследуемый раствор; разность потенциалов между электродами служит мерой pH. Для определения s можно измерить pH в 20—30 порциях раствора с фиксированным значением pH, точно соблюдая последовательность операций. Обычно можно допустить, что случайная ошибка этой серии будет такая же, как и при последующих измерениях, и что величина s, рассчитанная по уравнению (4-5), будет верной и точной мерой теоретической величины σ.

Для трудоемких анализов описанная процедура на практике обычно не применяется. Однако в этом случае данные различных выборок часто можно объединить, чтобы получить величину более надежную, чем величина s отдельной выборки. И снова приходится допустить, что причины случайной ошибки при анализе всех проб одни и те же. Эти допущения обычно оправданы при условии, что пробы близки по составу и каждая проанализирована в идентичных условиях. Чтобы получить объединенную оценку s, отклонения от среднего каждой выборки возводят в квадрат; квадраты отклонений всех выборок затем складывают и делят на

соответствующее число степеней свободы. Объединенную величину s получают, извлекая квадратный корень из частного. В каждой выборке теряется одна степень свободы. Следовательно, число степеней свободы для расчета объединенной величины s равно общему числу измерений минус число выборок. Далее приводится пример такого расчета.

Пример. В образцах из семи рыб, выловленных в озере Эри, определили ртуть атомно-абсорбционным методом. Результаты приведены ниже. Рассчитайте стандартное отклонение метода по объединенным результатам.

Номер пробы	Число параллельных измерений	Результаты (содержание Hg), n·10⁻⁴ %	Среднее, n·10⁻⁴ %	Сумма квадратов отклонений от среднего
1	3	1,80; 1,58; 1,64	1,673	0,0259
2	4	0,96; 0,98; 1,02; 1,10	1,015	0,0115
3	2	3,13; 3,35	3,240	0,0242
4	6	2,06; 1,93; 2,12; 2,16; 1,89, 1,95	2,018	0,0611
5	4	0,57; 0,58; 0,64; 0,49	0,570	0,0114
6	5	2,35; 2,44; 2,70; 2,48; 2,44	2,482	0,0685
7	4	1,11; 1,15; 1,22; 1,04	1,130	0,0170
Число измерений	28		Сумма квадратов=0,2196	

Значение для пробы 1, приведенное в столбце 5, получено следующим образом:

(x_i)	$\lvert x_i - \bar{x}_1 \rvert$	$(x_i - \bar{x}_1)^2$
1,80	0,127	0,0161
1,58	0,093	0,0087
1,64	0,033	0,0011
$3 \overline{\lvert 5,02}$		Сумма квадратов = 0,0259
$\bar{x}_1 = 1,673$		

Аналогично получены остальные данные, приведенные в столбце 5.
Отсюда

$$s = \sqrt{\frac{0,0259 + 0,0115 + 0,0242 + 0,0611 + 0,0114 + 0,0685 + 0,0170}{28 - 7}} =$$

$$= 0,10 \cdot 10^{-4}\ \%\text{Hg}$$

При числе степеней свободы больше 20 оценка s может считаться хорошим приближением к σ.

Доверительный интервал при хорошем приближении s к σ. Как указывалось ранее, ширина кривой нормального распределения ошибок определяется величиной σ. То же относится к величине z в уравнениях (4-2) и (4-3). По уравнению (4-2) можно рассчитать площадь под кривой нормального распределения ошибок, *отнесен-*

Таблица 4-6

Доверительные вероятности для различных значений z

Доверительная вероятность, %	z	Доверительная вероятность, %	z
50	$\pm 0{,}67$	96	$\pm 2{,}00$
68	$\pm 1{,}00$	99	$\pm 2{,}58$
80	$\pm 1{,}29$	99,7	$\pm 3{,}00$
90	$\pm 1{,}64$	99,9	$\pm 3{,}29$
95	$\pm 1{,}96$		

ную к общей площади, для каждого значения z. Это отношение (обычно выражаемое в процентах) называется *доверительной вероятностью* и является мерой вероятности того, что $z\sigma$ меньше абсолютного отклонения $(x-\mu)$. Например, площадь под кривой при $z=\pm 1{,}96\sigma$ составляет 95% общей площади. В этом случае доверительная вероятность равна 95%, и мы можем утверждать, что для большого числа измерений рассчитанное значение $(x-\mu)$ будет равно или меньше $\pm 1{,}96\sigma$ в 95 случаях из 100. В табл. 4-6 приведены доверительные интервалы для различных значений z. Доверительные границы для единичного измерения можно получить, преобразуя уравнение (4-3) и помня, что z может иметь знак плюс или минус. Таким образом,

$$\text{доверительные границы для } \mu = x \pm z\sigma. \qquad (4\text{-}8)$$

Ниже приведен пример использования уравнения (4-8).

Пример. Рассчитайте доверительные границы при доверительной вероятности 50 и 95% для первого результата ($1{,}80\cdot 10^{-4}$% Hg) в предыдущем примере.

Мы уже знаем, что $s=0{,}10\cdot 10^{-4}$% Hg и что данных для допущения $s\cong\sigma$ достаточно. Из табл. 4-6 видим, что $z=\pm 0{,}67$ и $\pm 1{,}96$ при двух доверительных вероятностях. Следовательно, по уравнению (4-8)

$$\text{доверительные границы с доверительной вероятностью 50\% для } \mu = $$
$$= 1{,}80 \pm 0{,}67\cdot 0{,}10 = (1{,}80 \pm 0{,}07)\cdot 10^{-4} \text{ \%}$$

$$\text{доверительные границы с доверительной вероятностью 95\% для } \mu = $$
$$= 1{,}80 \pm 1{,}96\cdot 0{,}10 = (1{,}80 \pm 0{,}20)\cdot 10^{-4} \text{ \%}.$$

В 50 случаях из 100 действительное среднее (или действительное значение в отсутствие систематической ошибки) μ лежит в интервале $(1{,}73—1{,}87)\cdot 10^{-4}$% Hg; в 95 случаях из 100 оно попадает в интервал $(1{,}60—2{,}00)\cdot 10^{-4}$% Hg.

Уравнение (4-8) применимо для оценки результата единичного измерения. Можно показать, что доверительный интервал умень-

шается в $\sqrt{n}$ раз для среднего из n параллельных измерений. Таким образом, в более общем виде уравнение (4-8) выглядит так:

$$\text{доверительные границы для } \mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{n}}. \qquad (4\text{-}9)$$

Пример. Рассчитайте доверительные границы среднего значения ($1{,}67 \cdot 10^{-4}$% Hg) пробы 1 в первом примере из этого раздела с доверительной вероятностью 50 и 95%. Снова $s \cong \sigma = 0{,}10$.

Для трех измерений

$$\text{доверительные границы с вероятностью 50\%} =$$

$$= 1{,}67 \pm \frac{0{,}67 \cdot 0{,}10}{\sqrt{3}} = (1{,}67 \pm 0{,}04) \cdot 10^{-4}\ \%$$

$$\text{доверительные границы с вероятностью 95\%} =$$

$$= 1{,}67 \pm \frac{1{,}96 \cdot 0{,}10}{\sqrt{3}} = (1{,}67 \pm 0{,}11) \cdot 10^{-4}\ \%$$

Таким образом, в 50 случаях из 100 действительное среднее будет лежать в интервале $(1{,}63—1{,}71) \cdot 10^{-4}$% Hg и в 95 случаях из 100 в интервале $(1{,}56—1{,}78) \cdot 10^{-4}$%.

Пример. Рассчитайте число параллельных измерений, необходимых для уменьшения доверительного интервала с 95%-ной доверительной вероятностью до 0,005 мл при калибровке пипетки емкостью 10 мл. Считайте, что техника калибровки аналогична описанной при получении данных табл. 4-3.

Стандартное отклонение измерений равно 0,0065 мл. Поскольку значение s получено из 24 измерений, можно допустить, что $s \cong \sigma = 0{,}0065$. Доверительный интервал рассчитывается так:

$$\text{доверительный интервал} = \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{n}}$$

$$0{,}005 \text{ мл} = \pm \frac{1{,}96 \cdot 0{,}0065}{\sqrt{n}},$$

$$n = 6{,}5.$$

Таким образом, используя среднее из семи измерений, мы могли бы получить действительный средний объем, выливаемый из пипетки, с точностью до $\pm 0{,}005$ мл с доверительной вероятностью 95%.

Уравнение (4-9) показывает, что для уменьшения доверительного интервала вдвое нужно проделать четыре измерения. Чтобы сузить его границы еще в два раза, потребовалось бы шестнадцать измерений. Очевидно, при получении дополнительных данных быстро наступает предел выгодного уменьшения интервала. Поэтому аналитик обычно выполняет в среднем от двух до четырех измерений, достигая при этом относительно большого выигрыша. Он редко может позволить себе тратить время на дальнейшее уменьшение доверительного интервала.

Доверительные границы при неизвестном σ. Химику часто приходится пользоваться аналитическими методами без предварительь-

Таблица 4-7

Значения t при различной доверительной вероятности

Число степеней свободы	Критерий при доверительной вероятности, %				
	80	90	95	99	99,9
1	3,08	6,31	12,7	63,7	637
2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,60
5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,40
8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,36	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,36	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,35	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,34	1,76	2,14	2,98	4,14
∞	1,29	1,64	1,96	2,58	3,29

ных исследований. Кроме того, недостаток времени и ограниченное количество предоставляемого образца затрудняют точное определение величины σ. В этом случае по одной серии параллельных измерений нужно не только определить среднее значение, но и оценить воспроизводимость. Как уже указывалось ранее, расчет s по ограниченному числу данных может привести к значительной погрешности; в этом случае доверительные границы будут шире.

Для расчета возможных значений s вводится критерий t, который определяется следующим образом:

$$t = \frac{x - \mu}{s}. \qquad (4\text{-}10)$$

В отличие от z в уравнении (4-3) t зависит не только от заданной доверительной вероятности, но и от числа степеней свободы, имеющихся в распоряжении для расчета s. В табл. 4-7 приведены значения t для различных случаев. Обратите внимание, что при бесконечном числе степеней свободы значения t стремятся к значениям z, приведенным в табл. 4-6.

Доверительные границы можно рассчитать по значению t, пользуясь уравнением, аналогичным уравнению (4-9). Таким образом,

$$\text{доверительные границы для } \mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}. \qquad (4\text{-}11)$$

Пример. Аналитик получил следующие данные о содержании алкоголя в крови: этанол (в процентах) = 0,084; 0,089; 0,079. Рассчитайте доверительный интервал для среднего при доверительной вероятности 95%, допустив что 1) о воспроизводимости метода ничего не известно и 2) на основе предварительных опытов известна величина $s \cong \sigma = 0{,}005\%$ этанола.

1) $$\bar{x} = \frac{0{,}084 + 0{,}089 + 0{,}079}{3} = 0{,}0840,$$

$$s = \sqrt{\frac{(0{,}00)^2 + (0{,}0050)^2 + (0{,}0050)^2}{3-1}} = 0{,}0050.$$

Из табл. 4-7 видно, что при двух степенях свободы $t = \pm 4{,}30$ с доверительной вероятностью 95%. Следовательно,

$$\text{доверительный интервал при вероятности 95\%} =$$

$$= 0{,}084 \pm \frac{4{,}3 \cdot 0{,}0050}{\sqrt{3}} = 0{,}084 \pm 0{,}012.$$

2) Поскольку имеется достоверное значение σ с вероятностью 95%,

$$\text{доверительный интервал при вероятности 95\%} =$$

$$= 0{,}084 \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{n}} =$$

$$= 0{,}084 \pm \frac{1{,}96 \cdot 0{,}0050}{\sqrt{3}} =$$

$$= 0{,}084 \pm 0{,}006.$$

Обратите внимание, что знание величины σ сократило доверительный интервал наполовину.

Статистические методы проверки гипотез

Многие научные и инженерные исследования основаны на проверке гипотез. Для интерпретации наблюдения создается гипотетическая модель, на основе которой ставятся эксперименты для проверки ее правильности. Если результаты этих экспериментов не подтверждают модель, ее отбрасывают и подыскивают новую. Напротив, если наблюдается согласие между экспериментальными и ожидаемыми результатами, гипотетическая модель может служить основой для дальнейших экспериментов. Если гипотеза подтверждается достаточным количеством экспериментальных данных, ее признают теорией до тех пор, пока другие экспериментальные данные не опровергнут ее.

Экспериментальные данные редко точно согласуются с данными теоретической модели. Поэтому ученому и инженеру часто приходится проявлять проницательность в решении вопроса, является ли это расхождение признаком ошибочности гипотезы или результатом неизбежных случайных ошибок измерений. При этом полезными оказываются некоторые статистические проверки.

К такого рода проверкам относится нуль-гипотеза, основанная на сравнении численных значений двух величин, которые на самом деле равны. Вероятность появления наблюдаемого расхождения в результате случайных ошибок затем оценивают по законам статистики. Обычно, если расхождение равно или больше расхождения, которое могло бы появиться 5 раз из 100 (доверительная вероятность 95%), нуль-гипотеза не принимается и расхождение считается значимым. Можно выбрать другую доверительную вероятность, например 1 из 100 или 10 из 100, в зависимости от требуемой достоверности суждения.

Наиболее часто химики прибегают к таким проверкам, как сравнение средних двух выборок ($\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$), среднего анализа $\bar{x}_1$ и величины μ, принятой за действительную, стандартных отклонений s_1 и s_2 или σ_1 и σ_2 двух серий измерений, а также стандартного отклонения s малой выборки и стандартного отклонения σ большой выборки. В следующих разделах рассматриваются методы проведения таких сравнений.

Сравнение экспериментально найденного среднего с действительным значением. Обычным способом выявления случайных ошибок является применение данного метода анализа к образцу, состав которого точно известен (см. выше). По всей вероятности, экспериментально найденное среднее $\bar{x}$ будет отличаться от действительного значения μ; следует решить, обусловлено ли это различие случайной ошибкой измерения или систематической ошибкой метода.

Статистическое решение этой задачи заключается в сравнении разности $(\bar{x}-\mu)$ с разностью, которую следовало бы ожидать в обычных условиях за счет случайной ошибки. Если наблюдаемая разность меньше, чем рассчитанная при выбранной доверительной вероятности, считают, что нуль-гипотеза ($\bar{x}$ и μ неразличимы) подтверждается; тогда можно сделать вывод об отсутствии систематической ошибки в эксперименте. Наоборот, если $(\bar{x}-\mu)$ значительно больше, чем ожидаемое, или критическое, значение, можно предположить, что разность значима и допущена систематическая ошибка.

Критическое значение для отрицания нуль-гипотезы можно получить, переписав уравнение (4-11) в форме

$$\bar{x}-\mu=\pm\frac{ts}{\sqrt{n}}, \qquad (4\text{-}12)$$

где n — число параллельных измерений, выполненных при проверке. Если имеется надежная оценка σ, уравнение (4-12) можно видоизменить, заменив t и s на z и σ соответственно.

Пример. Новая методика быстрого определения серы в керосине была проверена анализом пробы с известным по способу приготовления содержанием S, равным 0,123%. Были получены следующие результаты определения серы в процентах: 0,112; 0,118; 0,115; 0,119. Указывают ли эти данные на отрицательную систематическую ошибку нового метода?

$$\bar{x} = \frac{0,112 + 0,118 + 0,115 + 0,119}{4} = 0,1160,$$

$$\bar{x} - \mu = 0,116 - 0,123 = -0,007,$$

$$s = \sqrt{\frac{(0,0040)^2 + (0,0020)^2 + (0,0010)^2 + (0,0030)^2}{4-1}} = 0,0032.$$

Из табл. 4-7 находим, что при доверительной вероятности 95% и трех степенях свободы t имеет значение 3,18. Следовательно,

$$\frac{ts}{\sqrt{n}} = \frac{3,18 \cdot 0,0032}{\sqrt{3}} = \pm 0,0059.$$

Но

$$\bar{x} - \mu = -0,007$$

Можно ожидать, что пять раз из ста экспериментально найденное среднее будет отклоняться на ± 0,0059 или более. Таким образом, если мы заключаем, что —0,007 — значимая разность, то в среднем это утверждение справедливо в 95 и ошибочно в 5 случаях из 100.

Сравнение двух экспериментальных средних. Химик часто пользуется данными анализа, чтобы установить, идентичны или нет два материала. В этом случае необходимо знать, обусловлено ли расхождение результатов анализа случайными ошибками обоих измерений или действительными различиями материалов. Для наглядности допустим, что было сделано n_1 параллельных анализов материала 1 и n_2 анализов материала 2. Применяя уравнение (4-11), можем записать

$$\mu_1 = \bar{x}_1 \pm \frac{ts}{\sqrt{n_1}}$$

и

$$\mu_2 = \bar{x}_2 \pm \frac{ts}{\sqrt{n_2}},$$

где $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$ — экспериментально найденные средние. Чтобы установить, существует ли различие между $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$, выдвигаем нульгипотезу, что μ_1 и μ_2 идентичны. Затем, приравнивая оба выражения, получаем

$$\bar{x}_1 \pm \frac{ts}{\sqrt{n_1}} = \bar{x}_2 \pm \frac{ts}{\sqrt{n_2}}.$$

Это равенство легко преобразуется:

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = \pm ts\sqrt{\frac{n_1+n_2}{n_1 n_2}}. \qquad (4\text{-}13)$$

Численное значение выражения, стоящего справа, рассчитывается с использованием величины t с заданной доверительной вероятностью. (Число степеней свободы для нахождения t равно n_1+n_2-2.) Если экспериментально найденная разность $\bar{x}_1-\bar{x}_2$ меньше рассчитанной величины, нуль-гипотеза подтверждается и можно предположить, что между средними нет значимого расхождения. Наоборот, если экспериментально найденная разность больше величины, рассчитанной с использованием t, различие значимо.

Если есть достоверная оценка σ, уравнение (4-13) можно видоизменить, подставляя z и σ вместо t и s.

Пример. Состав краски, следы которой обнаружены на одежде пострадавшего в автомобильной аварии, сравнили с составом краски на автомобиле, водителя которого подозревают как виновника несчастного случая. Говорят ли приведенные ниже данные спектроскопического определения Ti в краске о различии в составе обоих материалов? По предварительным данным стандартное отклонение анализа известно и равно 0,35% Ti, т. е. $s \longrightarrow \sigma = 0{,}35\%$ Ti.

	Содержание Ti, %
Краска с одежды	4,0; 4,6
Краска с автомобиля	4,5; 5,3; 5,5; 5,0; 4,9

$$\bar{x}_1 = \frac{4{,}6+4{,}0}{2} = 4{,}30,$$

$$\bar{x}_2 = \frac{4{,}5+5{,}3+5{,}5+5{,}0+4{,}9}{5} = 5{,}04,$$

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 4{,}30 - 5{,}04 = -0{,}74\%\ \text{Ti}.$$

Принимая во внимание, что $s \longrightarrow \sigma$, и соответствующим образом модифицируя уравнение (4-13), проведем расчет с доверительной вероятностью 95 и 99%:

$$\pm z\sigma\sqrt{\frac{n_1+n_2}{n_1 n_2}} = \pm 1{,}96 \cdot 0{,}35\sqrt{\frac{2+5}{2\cdot 5}} = \pm 0{,}57 =$$

$$= \pm 2{,}58 \cdot 0{,}35\sqrt{\frac{2+5}{2\cdot 5}} = \pm 0{,}76.$$

Мы видим, что лишь в 5 случаях из 100 результаты различаются на 0,57% Ti и больше и только в 1 случае из 100 разность больше 0,76% Ti. Таким образом, вполне вероятно, что наблюдаемое расхождение —0,74% не является следствием случайной ошибки, а вызвано действительным различием состава двух проб красок. Следовательно, мы должны сделать вывод, что подозреваемый водитель автомобиля не причастен к несчастному случаю.

Пример. Вино из двух бочек проанализировали на содержание алкоголя, чтобы установить, не из одного ли оно источника. Среднее содержание этанола в первой бочке, равное 12,61%, было установлено на основании 6 анализов. Среднее из четырех анализов вина из второй бочки равно 12,53% алкоголя.

Объединенное значение s для 10 анализов равно 0,070%. Указывают ли эти данные на то, что вина разные?

В этом случае применим уравнение (4-13), пользуясь значением t для 8 степеней свободы (10—2). При доверительной вероятности, равной 95%,

$$\pm ts\sqrt{\frac{n_1+n_2}{n_1n_2}} = 2{,}31 \cdot 0{,}070\sqrt{\frac{6+4}{6\cdot 4}} = 0{,}10\%.$$

Наблюдаемая разность равна

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 12{,}61 - 12{,}53 = 0{,}08\%.$$

В 5 случаях из 100 разность в 0,10% обусловлена случайной ошибкой. Следовательно, при этой доверительной вероятности различие не установлено.

В последнем примере при доверительной вероятности 95% не обнаружено значимого расхождения результатов. Следует заметить, что это еще не означает равенства $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$; требуются также еще и другие доказательства идентичности вин; в самом деле, вполне возможно, что одно вино было красным, другое белым. Чтобы установить с приемлемой вероятностью, что оба вина получены из одного и того же источника, потребовались бы многочисленные проверки других характеристик, таких, как вкус, запах, показатель преломления, содержание уксусной кислоты, сахара и следов элементов. Если в результате всех этих и других испытаний не обнаруживается значимого различия, можно утверждать, что оба вина имеют общее происхождение. Наоборот, выявление хотя бы одного значимого различия ясно показало, бы, что вина имеют разное происхождение. Таким образом, установление значимой разности в единственном тесте гораздо более показательно, чем отсутствие отличий.

Исключение данных

Если серия данных содержит выпадающий результат, который значительно отличается от среднего (или медианы), следует решить, оставить его или исключить. Выбор критерия для исключения сомнительного результата имеет свои трудности. Если принять строгий критерий для исключения выпадающего результата, который затруднит отброс сомнительного измерения, возникает риск, что ложные результаты могут остаться в серии и оказывать чрезмерное влияние на среднее серии. С другой стороны, при мягких требованиях к воспроизводимости и нестрогом подходе к исключению результата можно отбросить измерения, по праву принадлежащие выборке; таким образом в данные вносится смещение. К сожалению, не существует универсального правила, которым можно было бы руководствоваться при решении вопроса об исключении результата.

Таблица 4-8

Критические значения Q-критерия[a]

Число наблюдений	$Q_{крит}$ (90%-ная вероятность), данные исключают, если $Q_{эксп}>$	Число наблюдений	$Q_{крит}$ (90%-ная вероятность), данные исключают, если $Q_{эксп}>$
2	—	7	0,51
3	0,94	8	0,47
4	0,76	9	0,44
5	0,64	10	0,41
6	0,56		

[a] Печатается с разрешения Американского химического общества из [2].

Из многочисленных статистических критериев, предложенных для исключения данного, можно отдать предпочтение Q-критерию [2]. При этом разность между сомнительным и ближайшим к нему результатом делят на размах всей выборки. Получившееся частное Q сравнивают с табличным значением при соответствующей доверительной вероятности. В табл. 4-8 представлены критические значения Q при доверительной вероятности 90%.

Пример. При анализе образца кальцита получено содержание CaO (в процентах): 55,95; 56,00; 56,04; 56,08; 56,23. Последнее значение кажется аномальным; следует ли оставить его или исключить?

Разность между 56,23 и 56,08 равна 0,15%. Размах выборки (56,23—55,95) составляет 0,28%. Следовательно,

$$Q_{эксп} = \frac{0,15}{0,28} = 0,54.$$

Для пяти измерений $Q_{крит}=0,64$. Поскольку $0,54<0,64$, результат следует оставить.

Хотя Q-критерий имеет преимущество перед другими критериями, применение его также требует осторожности. Например, бывают ситуации, когда дисперсия основной массы выборки случайно оказывается малой величиной и некритичное применение Q-критерия приведет к исключению значений, которые следовало бы на самом деле оставить. Действительно, в выборке из трех членов, содержащей два одинаковых значения, экспериментальная величина Q становится неопределенно большой. С другой стороны, имеются указания [2], что при использовании табличных значений Q-критериев для малой выборки ошибочные данные могут остаться.

Слепое применение статистических критериев для решения вопроса об исключении сомнительного измерения из малой выборки немногим лучше, чем произвольное решение; более серьезным представляется интуитивный подход, основанный на оценке ожидаемой воспроизводимости, особенно если эта оценка базируется на всестороннем испытании аналитического метода. В конечном счете исключение экспериментального результата из малой выборки должно основываться на твердой уверенности, что его использование приведет к ошибке. Если такой уверенности нет, к исключению результата следует отнестись с осторожностью.

Кратко изложим некоторые рекомендации для обработки малой выборки, содержащей несопоставимый результат.

1. Тщательно проверьте все данные, относящиеся к сомнительному результату с тем, чтобы посмотреть, не допущена ли грубая ошибка, повлиявшая на его величину. При правильном ведении лабораторного журнала, когда подробно записаны все наблюдения, эта рекомендация очень полезна.

2. По возможности обоснованно оцените ожидаемую воспроизводимость методики, чтобы убедиться, что выпадающий результат действительно сомнителен.

3. Если есть время и достаточное количество образца, повторите анализ. Соответствие вновь полученного результата с теми, которые кажутся правильными, укрепит ваше намерение исключить выпадающий результат. Кроме того, сомнительный результат окажет меньшее влияние на среднее большей выборки, если все-таки придется его оставить.

4. Если нет возможности получить дополнительные данные, примените Q-критерий к имеющейся выборке и на этой основе решите вопрос об исключении сомнительного результата.

5. Если, согласно Q-критерию, результат нужно оставить, при обработке данных используйте медиану, а не среднее. Медиана обладает бóльшим достоинством, поскольку сохранение выпадающего значения в выборке не оказывает на нее заметного влияния. Кроме того, можно показать, что медиана выборки с нормальным распределением, состоящей из трех измерений, дает более достоверную оценку правильного результата, чем среднее выборки после произвольного исключения выпадающего значения [3, 4].

Распространение ошибок на вычисления

Исследователь часто должен оценить ошибку результата, получающегося при расчете двух или более результатов, каждый из которых характеризуется своей ошибкой. Способ суммирования отдельных ошибок зависит от арифметических действий, которые производятся с величинами, включающими ошибку, и вычисляемой величиной. Кроме того, влияние систематических и случайных ошибок на вычисляемую величину различно.

Сложение систематических ошибок

Способ оценки систематических ошибок для суммы или разности отличается от способа их оценки для произведения или частного.

Ошибки суммы или разности. Рассмотрим соотношение

$$y = a + b - c,$$

где a, b и c — значения трех измеряемых величин. Если Δa, Δb и Δc представляют собой абсолютные систематические ошибки, связанные с измерением этих величин, действительные результаты измерений равны $(a+\Delta a)$, $(b+\Delta b)$ и $(c+\Delta c)$. Суммарная ошибка в определении y тогда равна Δy, и

$$y + \Delta y = (a + \Delta a) + (b + \Delta b) - (c + \Delta c).$$

Вычитая первое уравнение из второго, можно получить ошибку при вычислении результата, т. е.

$$\Delta y = \Delta a + \Delta b - \Delta c. \qquad (4\text{-}14)$$

Ясно, что *при сложении или вычитании абсолютная ошибка суммы или разности определяется абсолютными ошибками слагаемых.*

Пример. Рассчитайте ошибку при вычислении результата

$$\begin{array}{ll} +0{,}50 & (+0{,}02) \\ +4{,}10 & (-0{,}03) \\ -1{,}97 & (-0{,}05) \\ \hline 2{,}63 & \end{array}$$

где числа в скобках означают абсолютные систематические ошибки. Ошибка суммирования равна

$$\Delta y = 0{,}02 + (-0{,}03) - (-0{,}05) = +0{,}04.$$

Ошибки произведения или частного. Сначала рассмотрим произведение

$$y = a \cdot b.$$

Снова допустим, что ошибка Δy получается в результате систематических ошибок Δa и Δb. Таким образом,

$$y + \Delta y = (a + \Delta a)(b + \Delta b) = ab + a\Delta b + b\Delta a + \Delta a \Delta b.$$

Вычитая первое уравнение из последнего, получим

$$\Delta y = b\Delta a + a\Delta b + \Delta a \Delta b.$$

Разделим теперь это выражение на первое уравнение:

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta a \Delta b}{ab}.$$

Третий член в правой части уравнения обычно гораздо меньше двух других, поскольку числитель представляет собой произведение двух малых чисел, а знаменатель — произведение двух гораздо больших чисел. Поэтому, если $\Delta a \Delta b / ab \ll (\Delta a/a + \Delta b/b)$,

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b}.$$

Обратите внимание, что все три члена являются *относительными* систематическими ошибками, а не абсолютными, как это было при вычислении ошибки суммы или разности.

Аналогичное соотношение можно вывести для ошибки частного:

$$y = \frac{a}{b}.$$

Тогда

$$y + \Delta y = \frac{(a + \Delta a)}{(b + \Delta b)}.$$

Эти два выражения удобно представить в виде

$$yb = a$$

$$yb + b\Delta y + y\Delta b + \Delta y\Delta b = a + \Delta a.$$

Комбинирование последних двух уравнений даст

$$b\Delta y + y\Delta b + \Delta y\Delta b = \Delta a.$$

Разделив на $yb = a$ и преобразуя, получим

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b} - \frac{\Delta y\Delta b}{yb}.$$

Снова допустим, что $\Delta y\Delta b/yb \ll (\Delta a/a - \Delta b/b)$. Тогда

$$\frac{\Delta y}{y} \approx \frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b}.$$

Для более общего случая

$$y = \frac{ab}{c}.$$

Путем аналогичных рассуждений можно показать, что

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} - \frac{\Delta c}{c}. \qquad (4\text{-}15)$$

Таким образом, при умножении или делении относительная ошибка произведения или частного определяется относительными ошибками членов, входящих в вычисляемый результат.

Пример. Рассчитайте ошибку результата следующих вычислений (в скобках стоят величины абсолютных систематических ошибок):

$$y = \frac{4{,}10\,(-0{,}02)\cdot 0{,}0050\,(+0{,}0001)}{1{,}97\,(-0{,}04)} = 0{,}010406.$$

В этом случае при расчете должны учитываться *относительные* ошибки. Итак,

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{-0{,}02}{4{,}10} + \frac{0{,}0001}{0{,}0050} - \frac{-0{,}04}{1{,}97} = -0{,}0049 + 0{,}020 + 0{,}020 = 0{,}035.$$

Чтобы получить абсолютную ошибку Δy в расчете y, запишем

$$\Delta y = 0{,}035 \cdot y = 0{,}035 \cdot 0{,}010406 = 0{,}0004$$

и

$$y = 0{,}0104\ (+0{,}0004).$$

Сложение случайных ошибок

Как мы уже отмечали ранее, наиболее удобным способом оценки случайных ошибок экспериментальных результатов служит абсолютное или относительное стандартное отклонение. В отличие от систематической ошибки стандартному отклонению нельзя приписать знак, поскольку оно с равной вероятностью может быть и положительным, и отрицательным. Поэтому стандартное отклонение вычисляемого результата лежит в некоторой области. Например, рассмотрим сложение

$$\begin{array}{l} +0{,}50\ (\pm 0{,}02) \\ +4{,}10\ (\pm 0{,}03) \\ \underline{-1{,}97\ (\pm 0{,}05)} \\ 2{,}63 \end{array}$$

(в скобках стоит стандартное отклонение). Заметим, что если бы две первые погрешности оказались положительными, а третья отрицательной, стандартное отклонение результата должно было бы быть таким:

$$s_y = +0{,}02 + 0{,}03 - (-0{,}05) = 0{,}10$$

С другой стороны, при случайных обстоятельствах суммарная погрешность могла бы оказаться равной нулю. Так, если бы все три величины были положительными,

$$s_y = +0{,}02 + 0{,}03 - (+0{,}05) = 0{,}00.$$

Ни в коем случае нельзя принять за ошибку любую комбинацию отклонений, приводящую к какому-нибудь значению между этими экстремумами.

Статистика показывает, что лучшее или наиболее вероятное значение *абсолютного* стандартного отклонения s_y суммы или разности определяется выражением

$$s_y^2 = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2 \ldots}, \qquad (4\text{-}16)$$

где s_a, s_b, s_c ... — *абсолютные* стандартные отклонения чисел, входящих в сумму или разность. Отметим, что абсолютная *дисперсия* результата является суммой единичных абсолютных дисперсий. Уравнение (4-16) можно также записать в виде

$$s_y^2 = s_a^2 + s_b^2 + s_c^2.$$

Аналогичным образом при умножении и делении комбинируются *относительные* стандартные отклонения. Например, чтобы

получить стандартное отклонение для y в соотношении

$$y = \frac{ab}{c},$$

можно написать

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}. \qquad (4\text{-}17)$$

Пример. Рассчитайте стандартное отклонение суммы, приведенной в рассмотренном выше примере. Поскольку требуется провести вычисления, касающиеся суммы, комбинируются абсолютные стандартные отклонения:

$$s_y = \sqrt{(\pm 0{,}02)^2 + (\pm 0{,}03)^2 + (\pm 0{,}05)^2} = \pm 0{,}06.$$

Отсюда

$$y = 2{,}63\,(\pm 0{,}06).$$

В этом случае вероятная погрешность значительно меньше, чем максимальная (0,02+0,03+0,05=0,10), но больше, чем минимальная (0,02+0,03—0,05=0,00).

Пример. Рассчитайте вероятное стандартное отклонение для результата вычисления:

$$y = \frac{(4{,}10 \pm 0{,}02)\,(0{,}0050 \pm 0{,}0001)}{1{,}97 \pm 0{,}04} = 0{,}01041 \pm ?$$

В этом случае мы должны пользоваться относительными стандартными отклонениями. Итак,

$$(s_y)_r = \sqrt{\left(\frac{\pm 0{,}02}{4{,}10}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0{,}0001}{0{,}0050}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0{,}04}{1{,}97}\right)^2} =$$

$$= \sqrt{(\pm 0{,}0049)^2 + (\pm 0{,}020)^2 + (\pm 0{,}020)^2} = 0{,}029.$$

Абсолютное стандартное отклонение выражается как

$$s_y = y \cdot (s_y)_r = 0{,}0104 \cdot 0{,}029 = 0{,}0003.$$

Следовательно,

$$y = 0{,}0104\,(\pm 0{,}0003).$$

Пример. Рассчитайте стандартное отклонение результата вычислений:

$$y = \frac{[14{,}3\,(\pm 0{,}02) - 11{,}6\,(\pm 0{,}2)] \cdot 50{,}0\,(\pm 0{,}1)}{42{,}3\,(\pm 0{,}4)} = 3{,}191 \pm ?$$

Сначала нужно рассчитать стандартное отклонение для разности в числителе:

$$s_1 = \sqrt{(\pm 0{,}2)^2 + (\pm 0{,}2)^2} = \pm 0{,}28.$$

Тогда уравнение перепишем так:

$$y = \frac{2{,}7\,(\pm 0{,}28) \cdot 50{,}0\,(\pm 0{,}1)}{42{,}3\,(\pm 0{,}4)} = 3{,}191.$$

Затем вычислим относительное стандартное отклонение частного:

$$(s_y)_r = \sqrt{\left(\frac{\pm 0{,}28}{2{,}7}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0{,}1}{50{,}0}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0{,}4}{42{,}3}\right)^2} = 0{,}10.$$

Абсолютное стандартное отклонение результата равно

$$s_y = 3,191 \cdot 0,10 = 0,32$$

Ответ:

$$y = 3,2\ (\pm 0,3).$$

Интересно отметить, что на стадии вычисления в числителе произошло увеличение ошибки.

Распространение ошибок на вычисление степеней

Для того чтобы показать, как распространяются ошибки на случаи, когда величину экспериментального результата следует возвести в степень или извлечь из нее корень, запишем

$$y = a^x,$$

где x — показатель степени или корня, число, не содержащее ошибки. Производное этого выражения

$$dy = xa^{(x-1)}da.$$

Разделив на исходное выражение, получим

$$\frac{dy}{y} = \frac{xa^{(x-1)}da}{a^x},$$

но

$$\frac{a^{(x-1)}}{a^x} = \frac{1}{a},$$

следовательно,

$$\frac{dy}{y} = x\frac{da}{a}$$

или, для конечного приращения,

$$\frac{\Delta y}{y} = x\frac{\Delta a}{a}. \qquad (4\text{-}18)$$

Здесь Δy — абсолютная ошибка определения y, которая получается в результате ошибки Δa в определении a. Ясно, что *относительная ошибка* $\Delta y/y$ рассчитанного результата представляет собой просто *относительную ошибку* экспериментальной величины $\Delta a/a$, умноженную на показатель степени x. Например, относительная ошибка квадрата числа в два раза больше ошибки определения самого числа, а относительная ошибка числа, стоящего под кубическим корнем, составляет просто одну треть от ошибки определения числа.

Важно также обратить внимание на то, что закон распространения случайной ошибки при увеличении показателя степени отличается от закона распространения ошибок при умножении, по-

скольку в этом случае не существует возможности взаимного сокращения. Вспомним, что относительное стандартное отклонение произведения $a \cdot b$ лежит между суммой и разностью стандартных отклонений двух чисел и вероятное значение можно рассчитать, извлекая квадратный корень из суммы квадратов ошибок. Этот способ неприменим к умножению числа само на себя $(a \cdot a)$; здесь знаки неизбежно идентичны, поскольку сами величины идентичны. Поэтому относительная погрешность определения a^2 должна быть равна удвоенной погрешности определения a. Уравнение (4-18) применяется также и для расчета случайной ошибки; тогда Δy и Δa заменяют на s_y и s_a.

Пример. Стандартное отклонение при измерении диаметра d шара равно $\pm 0{,}2$ см. Каково стандартное отклонение при вычислении объема шара, если $d = 10{,}0$ см?

$$V = \frac{3}{4}\pi\left(\frac{10{,}0}{2}\right)^3 = 523{,}6 \text{ см}^3$$

Можно записать

$$(s_y)_r = \frac{s_V}{V} = 3\frac{s_d}{d} = 3 \cdot \frac{0{,}2}{10} = 0{,}06.$$

Тогда абсолютное стандартное отклонение объема

$$s_y = 523{,}6 \cdot 0{,}06 = 31.$$

Следовательно,

$$V = 524\,(\pm 31) \text{ см}^3.$$

Пример. Произведение растворимости (ПР) соли серебра AgX равно $4{,}0(\pm 0{,}4) \cdot 10^{-8}$. Какова ошибка вычисления растворимости AgX в воде?

В этом случае (см. гл. 3)

$$\text{растворимость} = (4{,}0 \cdot 10^{-8})^{1/2} = 2{,}0 \cdot 10^{-4},$$

$$(s_x)_r = \frac{0{,}4 \cdot 10^{-8}}{4{,}0 \cdot 10^{-8}},$$

$$(s_y)_r = \frac{1}{2} \cdot \frac{0{,}4}{4{,}0} = 0{,}05,$$

$$s_y = 2{,}0 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}05 = 0{,}1 \cdot 10^{-4}$$

и

$$\text{растворимость} = 2{,}0\,(\pm 0{,}1) \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}.$$

Распространение ошибок на вычисления логарифмов и антилогарифмов

Чтобы показать, как распространяются ошибки на вычисления логарифмов и антилогарифмов, возьмем производную выражения

$$y = \lg a = 0{,}434 \ln a,$$

где ln означает натуральный логарифм. Итак,

$$dy = 0{,}434\,\frac{da}{a}.$$

Переходя к конечным приращениям, получим

$$\Delta y = 0{,}434\,\frac{\Delta a}{a}. \qquad (4\text{-}19)$$

Обратите внимание, что *абсолютная* погрешность величины y определяется *относительной* погрешностью величины a и наоборот. Как и прежде, уравнение (4-19) можно использовать, заменив $\Delta a/a$ на относительное стандартное отклонение, а Δy на абсолютное стандартное отклонение величины y.

Пример. Рассчитайте абсолютные стандартные отклонения результатов следующих вычислений. Абсолютные стандартные отклонения для каждой величины даны в скобках.

а) $y = \lg[2{,}00\,(\pm 0{,}02)\cdot 10^{-3}] = -2{,}6990 \pm ?$

б) $a = \text{antlg}\,[1{,}200\,(\pm 0{,}003)] = 15{,}849 \pm ?$

в) $a = \text{antlg}\,[45{,}4\,(\pm 0{,}3)] = 2{,}5119\cdot 10^{45} \pm ?$

а) Обращаясь к уравнению (4-19), мы видим, что нужно умножить *относительное* стандартное отклонение на 0,434, т. е.

$$\Delta y = \pm 0{,}434\,\frac{0{,}02\cdot 10^{-3}}{2{,}00\cdot 10^{-3}} = \pm 0{,}004 = s_y.$$

Таким образом,

$$\lg[2{,}00\,(\pm 0{,}002)\cdot 10^{-3}] = -2{,}699 \pm 0{,}004.$$

б) Преобразуем уравнение (4-19) и заменим Δa и Δy соответствующими стандартными отклонениями:

$$\frac{s_a}{a} = \frac{s_y}{0{,}434} = \frac{\pm 0{,}003}{0{,}434} = \pm 0{,}0069,$$

$$s_a = \pm 0{,}0069\cdot a = \pm 0{,}0069\cdot 15{,}849 = 0{,}11.$$

Итак,

$$\text{antlg}\,[1{,}200\,(\pm 0{,}002)] = 15{,}8 \pm 0{,}1.$$

в) $$\frac{s_a}{a} = \frac{\pm 0{,}3}{0{,}434} = 0{,}69,$$

$$s_a = 0{,}69\cdot a = 0{,}69\cdot 2{,}5119\cdot 10^{45} = 1{,}7\cdot 10^{45}.$$

Следовательно,

$$\text{antlg}\,[45{,}4\,(\pm 0{,}3)] = 2{,}5\,(\pm 1{,}7)\cdot 10^{45}.$$

Обратите внимание на большую величину абсолютной ошибки в антилогарифме числа при малом количестве цифр после запятой. Большая погрешность в этом случае объясняется тем, что числа слева от запятой (характеристики) служат лишь для указания

места запятой. В последнем примере большая ошибка в антилогарифме получилась как следствие большой погрешности в *мантиссе* числа (т. е. $0{,}4 \pm 0{,}3$).

Условие значимости цифр

В отчете об измерении экспериментатор должен не только представить то значение, которое он считает лучшим, будь то среднее или медиана, но и дать оценку его достоверности. Последнюю лучше всего выразить стандартным отклонением результата; иногда может встретиться также отклонение от среднего, отклонение от медианы или размах варьирования, поскольку эти параметры воспроизводимости легче вычислить. Общим правилом также является округление экспериментального результата таким образом, что остаются лишь точно известные значения плюс одно сомнительное. Это правило известно как *условие значимости цифр.*

Например, среднее из экспериментальных величин 61,60; 61,46; 61,55; 61,61 равно 61,555. Стандартное отклонение суммы составляет $\pm 0{,}069$. Очевидно, вторая цифра после запятой в десятичных дробях сомнительна. В таком случае записывать все последующие цифры не имеет смысла, и мы вынуждены соответственно округлить среднее. Следует обсудить вопрос, взять ли значение 61,55 или 61,56, так как значение 61,555 лежит как раз между ними. Существует полезное правило: округлять цифру 5 всегда до ближайшего четного числа; при этом исключается тенденция к округлению в предвзятом направлении, поскольку равновероятно, что в данной ситуации ближайшее четное число будет иметь большее или меньшее значение. Таким образом можно дать предварительный результат: $61{,}56 \pm 0{,}07$. Если же есть основания сомневаться в том, что $\pm 0{,}07$ является надежной оценкой воспроизводимости, можно представить результат в виде $61{,}6 \pm 0{,}1$.

Часто условие значимости цифр заменяет специальную оценку воспроизводимости результата. Так, сообщив, что в данном примере результат равен 61,6, мы бы в сущности сказали, что ручаемся за цифры 6 и 1, но значение второй шестерки сомнительно. Недостатки такого подхода очевидны; ведь читатель может предположить, что интервал погрешности простирается от $\pm 0{,}05$ до $\pm 0{,}5$.

При использовании условия значимости цифр, важно понимать, что нуль функционирует не только как цифра, но и служит также для указания места запятой в очень малых и очень больших числах. Примером служит число Авогадро. Первые три цифры 6, 0 и 2 известны достоверно; следующая цифра сомнительна, но, вероятнее всего, это 3. Поскольку цифры, следующие за 6023, неизвестны, после цифры 3 мы ставим 19 нулей. Здесь нули указывают лишь на порядок числа и не имеют другого значения. Ясно,

что следует различать цифры, имеющие физический смысл (т. е. *значимые цифры*), и цифры, либо неизвестные, либо бессмысленные вследствие неверного измерения.

Нули, граничащие с цифрами, стоящими слева, могут быть значимы и незначимы. Например, масса разновески достоинством 20 мг без внесения поправки до десятых долей миллиграмма известна с точностью до трех значащих цифр, 20,0 мг; если эту массу выразить как 0,0200 г, число значащих цифр не изменится. Если же мы хотим представить емкость двухлитрового стакана в виде 2000 мл, то это число будет содержать лишь одну значащую цифру. Нули просто указывают порядок величины. Может, однако, случиться так, что экспериментально установленная емкость стакана равна 2,0 л. В этом случае нуль после запятой значим и указывает, что объем известен с точностью по крайней мере $\pm 0{,}5$ л, а может быть и $\pm 0{,}05$ л. Если бы этот объем был выражен в миллилитрах, нуль, стоящий после цифры 2, был бы значим, а два другие нет. Введение записи в виде степени устраняет это затруднение. Мы могли бы тогда указать объем в виде $2{,}0 \cdot 10^3$ мл.

Необходимо соблюдать известную осторожность при определении числа значащих цифр результата, полученного путем арифметического действия с двумя или более числами. При сложении и вычитании число значащих цифр можно определить сразу. Например,

$$3{,}4 + 0{,}02 + 1{,}31 = 4{,}7$$

Ясно, что вторая цифра после запятой не может быть значимой, поскольку общая погрешность определяется погрешностью в первой цифре после запятой в слагаемом 3,4.

При перемножении или делении данных часто полагают, что число значащих цифр результата равно числу значащих цифр величины, содержащей наименьшее число таких цифр. Например,

$$\frac{24 \cdot 0{,}452}{100{,}0} = 0{,}108 = 0{,}11$$

В этом случае число 24 имеет две значащие цифры и в соответствии с этим округлен результат. К сожалению, данное правило не всегда применимо. Предположим, что погрешность числа 24 может быть малой, например 0,5, или большой, например 5. Погрешность частного для этих двух пределов определяется так:

Предполагаемая абсолютная погрешность числа 24	Относительная погрешность	Абсолютная погрешность числа 0,108	Округление до
$\geqslant 0{,}5$	$0{,}5/24 = 0{,}02$	$0{,}108 \cdot 0{,}02 = 0{,}002$	0,108
$\leqslant 5$	$5/24 = 0{,}2$	$0{,}108 \cdot 0{,}2 = 0{,}02$	0,11

Подобные расчеты показывают дилемму, возникающую перед исследователем, который при оценке случайной ошибки имеет в своем распоряжении только условие о значащих цифрах.

Особую осторожность необходимо соблюдать при округлении логарифмов и антилогарифмов до подходящего числа значащих цифр. Обратимся к вышеприведенному примеру о распространении ошибки на вычисления логарифма и антилогарифма; соответствующее округление величины $\lg 2{,}00 \cdot 10^{-3}$ приводит к результату —2,699. Оказывается, что математическое действие дает увеличение числа значащих цифр. Однако на самом деле исходная цифра 3 в результате указывает лишь на положение запятой в исходном числе; информация о числе 2,00 дается тремя цифрами: 0,699. Таким образом, имеется соответствие между числом значащих цифр этой части результата и исходным числом.

Как было показано в приведенном на стр. 93 примере (в), при вычислении антилогарифма наблюдается уменьшение числа значащих цифр. Причина такой кажущейся аномалии лежит в функции характеристики логарифма.

ЗАДАЧИ

* **1.** Для проверки метода определения кальция навеску чистого $CaCO_3$ растворили в HCl. После добавления ряда компонентов, чтобы получить сходство с образцом, смесь разбавили точно до 500 мл. При анализе этим методом нескольких аликвотных частей по 50,0 мл, каждая из которых содержала точно 400 мг Ca, были получены следующие результаты:

Номер пробы	Найдено Ca, мг	Номер пробы	Найдено Ca, мг
1	398	4	392
2	396	5	393
3	398	6	401

Для этой выборки рассчитайте: а) среднее, б) медиану, в) воспроизводимость, выраженную величиной размаха варьирования, г) воспроизводимость, выраженную величиной среднего абсолютного и относительного отклонений от среднего, д) абсолютную и относительную ошибки пробы 1, е) абсолютную и относительную ошибки среднего.

2. Для проверки метода определения SO_2 в атмосфере, приготовили стандартный образец разбавлением отмеренного количества SO_2 соответствующим объемом воздуха. По методике было проанализировано несколько аликвотных частей по 100 мл каждая с концентрацией SO_2 $9{,}8 \cdot 10^{-4}$%. Получены результаты:

Номер пробы	SO_2, $n \cdot 10^{-4}$ %	Номер пробы	SO_2, $n \cdot 10^{-4}$ %
1	9,9	5	8,8
2	9,1	6	8,8
3	9,2	7	9,0
4	10,0		

Для этой выборки рассчитайте: а) среднее, б) медиану, в) воспроизводимость, выраженную величиной размаха варьирования, г) воспроизводимость, выражен-

ную величиной среднего абсолютного и относительного отклонений (в процентах) от среднего, д) абсолютную и относительную ошибки пробы 1, е) абсолютную и и относительную ошибки среднего.

* **3.** Стандартный образец, содержащий 1,31% H_2O, был проанализирован студентом А, получившим 1,28; 1,26; 1,29% H_2O. Студент Б проанализировал другой стандартный образец с содержанием H_2O 8,67%, его результаты 8,48; 8,55; 8,53% H_2O. Сравните а) абсолютное и относительное отклонения от средних двух выборок и б) абсолютную и относительную ошибки среднего из двух выборок.

4. При анализе стандартного образца, содержащего 10,3% ацетона, были получены следующие результаты: 10,2; 9,9; 10,3% ацетона. Анализ другого стандартного образца с содержанием 0,40% ацетона показал результаты: 0,38; 0,34; 0,35% ацетона. а) Сравните воспроизводимость обоих анализов по величинам относительного и абсолютного отклонений от средних. б) Сравните ошибки обоих анализов по абсолютному и относительному значениям.

* **5.** Было обнаружено, что метод определения Br в органических соединениях имеет постоянную ошибку 0,20 мг Br. Рассчитайте относительную ошибку (в процентах) результатов анализа образца, содержащего около 10% Br, если взяты следующие навески: а) 10 мг, б) 50 мг, в) 100 мг, г) 500 мг, д) 1000 мг.

6. Было найдено, что при гравиметрическом определении Se потери из-за растворимости составляют 2,5 мг. Рассчитайте относительную ошибку (в процентах) анализа образца, содержащего примерно 16% Se, если исходные пробы весили: а) 1,00 г, б) 0,500 г, в) 0,250 г, г) 0,100 г.

* **7.** Рассчитайте абсолютное и относительное стандартные отклонения выборки (задача 1), используя а) отклонения от среднего из данных и б) размах варьирования данных.

8. Рассчитайте абсолютное и относительное стандартные отклонения выборки данных (задача 2), используя а) отклонения от среднего из данных и б) размах варьирования данных.

* **9.** Сравните абсолютные и относительные стандартные отклонения двух выборок, приведенных в задаче 3, используя а) отклонения от среднего и б) размах варьирования данных.

10. Сравните абсолютное и относительное стандартные отклонения двух выборок данных, приведенных в задаче 4, используя а) отклонения от среднего и б) размах варьирования данных.

* **11.** Девять запрещенных препаратов героина проанализировали методом газовой хроматографии, проделав два параллельных измерения для каждого образца. Установите абсолютное стандартное отклонение анализа по объединенным данным.

Номер пробы	Героин, %	Номер пробы	Героин, %	Номер пробы	Героин, %
1	2,24; 2,27	4	11,9; 12,6	7	14,4; 14,8
2	8,4; 8,7	5	4,3; 4,2	8	21,9; 21,1
3	7,6; 7,5	6	1,07; 1,02	9	8,8; 8,4

12. При определении серы в мазутах атомно-абсорбционным методом были получены следующие данные. Объедините данные для определения стандартного отклонения анализа.

Номер пробы	*s*, % (*m*/*m*)
1	0,50; 0,46; 0,52
2	1,96; 1,92; 2,01
3	2,65; 2,67; 2,71
4	1,25; 1,31; 1,26

*** 13.** Рассчитайте s по объединенным данным спектрофотометрического определения нитрилотриуксусной кислоты (НТУ) в пробах воды из реки Огайо.

Номер пробы	НТУ, мкг/мл
1	13, 17, 14,9
2	38, 37, 38
3	25, 29, 23, 29, 26

14. При определении концентрации Ca в сыворотке бычьей крови методом изотопного разбавления были получены следующие данные. Объедините данные для расчета s анализа.

Номер пробы	Ca, мэкв/л
1	3,569; 3,573; 3,569
2	4,294; 4,293
3	5,015; 5,032; 5,023; 5,020

*** 15.** При определении Fe в отработанном дизельном топливе атомно-абсорбционным методом было найдено стандартное отклонение $s \longrightarrow \sigma = 2{,}4$ мкг/мл по объединенным данным 30 анализов (по три параллельных измерения в каждом). Рассчитайте доверительный интервал для результата 18,5 мкг/мл Fe с доверительной вероятностью 80 и 95%, используя а) единичное определение, б) среднее из двух определений, в) среднее из четырех определений.

16. Методом, описанном в задаче 15, было найдено стандартное отклонение для объединенных данных определения Cu ($s \longrightarrow \sigma = 0{,}62$ мкг/мл). Анализ дизельного самолетного топлива показал, что содержание Cu равно 8,53 мкг/мл. Вычислите доверительный интервал с доверительной вероятностью 90 и 99%, если результат получен на основе а) единичного измерения, б) среднего из четырех определений, в) среднего из 16 определений.

*** 17.** Сколько параллельных измерений необходимо выполнить для сужения доверительных границ до $\pm 2{,}0$ мкг/мл Fe (задача 15) с доверительной вероятностью 95 и 99%?

18. Сколько параллельных измерений необходимо было бы выполнить для сужения доверительных границ до $\pm 0{,}5$ мкг/мл Cu (задача 16) с доверительной вероятностью 95 и 99%?

*** 19.** Химик получил следующие результаты трех параллельных определений содержания линдана в препарате инсектицида: 7,47; 6,98; 7,27. Вычислите доверительный интервал для среднего из трех данных с доверительной вероятностью 90%, предполагая, что

а) данные трех измерений являются единственной информацией для оценки воспроизводимости метода;

б) на основе предварительных экспериментов химик допускает, что $s \longrightarrow \sigma = 0{,}28\%$ линдана.

20. Аналитик получил следующие результаты параллельных анализов проб воздуха: содержание SO_2, $n \cdot 10^{-4}\% = 10{,}8$; 9,2. Вычислите доверительный интервал для среднего из этих данных с доверительной вероятностью 95 и 80%, полагая, что

а) эти два результата служат единственной информацией для оценки воспроизводимости метода;

б) на основе обширных экспериментов найдено, что $s \longrightarrow \sigma = 1{,}1 \cdot 10^{-4}\%$ SO_2.

*** 21.** Химик получил следующие результаты определения серы в пробе загрязненного керосина: 0,724; 0,693; 0,755% S. Рассчитайте доверительные границы для среднего этого анализа с доверительной вероятностью 95%.

22. Получены следующие результаты четырех параллельных определений фторида в родниковой воде: 0,89; 0,96; 0,87; 0,94 мкг/мл F. Каковы доверительные границы для среднего этого анализа с доверительной вероятностью 95 и 99%?

* 23. Получены следующие результаты трех параллельных титриметрических определений кальция в сыворотке крови больного с предположительным диагнозом — увеличение щитовидной железы: содержание Ca, мэкв/л-3,15; 3,25; 3,26. Каков доверительный интервал для среднего из этих данных с доверительной вероятностью 95%, если полагать, что

а) предварительная информация о воспроизводимости анализа отсутствует;

б) $s \longrightarrow \sigma = 0{,}05$ мэкв/л.

* 24. Физиолог, исследующий роль K^+ в передаче нервных импульсов, разработал потенциометрический метод определения этого иона в сыворотке крови. Для оценки воспроизводимости метода он объединил данные ряда анализов проб, содержащих 3—6 мэкв/л K^+, выполненных в течение нескольких недель.

Номер пробы	Найдено среднее содержание K^+, мэкв/л	Число измерений	Отклонение единичных результатов от среднего, мэкв/л K^+
1	4,63	5	0,12; 0,0; 0,22; 0,10; 0,00
2	5,02	2	0,13; 0,13
3	4,01	4	0,31; 0,10; 0,11; 0,10
4	6,26	9	0,03; 0,13; 0,09; 0,20; 0,27; 0,03; 0,15; 0,07; 0,12
5	3,97	5	0,12; 0,08; 0,01; 0,04; 0,17

а) Каково стандартное отклонение для каждой выборки?

б) Каково стандартное отклонение метода при объединении результатов?

в) Будет ли значение s, полученное в п. б, хорошим приближением к σ для данного метода?

г) Вычислите доверительный интервал для среднего пробы 4 с доверительной вероятностью 95%, сначала используя стандартное отклонение, полученное в п. а, а затем объединенное стандартное отклонение, полученное в п. б.

д) Проделайте аналогичные вычисления для пробы 2.

25. Химик-аналитик был заинтересован в оценке случайной ошибки гравиметрического метода определения гормона прогестерона в таблетках. При неоднократном использовании метода получены следующие данные:

Номер пробы	Число параллельных анализов	Среднее содержание прогестерона, %	Единичные отклонения от среднего
1	5	3,66	0,04; 0,01; 0,03; 0,05; 0,05
2	3	3,45	0,06; 0,03; 0,03
3	8	3,55	0,00; 0,07; 0,04; 0,03; 0,02; 0,02; 0,01; 0,01
4	2	3,86	0,03; 0,03
5	3	3,12	0,01; 0,00; 0,01
6	6	3,97	0,06; 0,00; 0,04; 0,01; 0,01; 0,02

а) Рассчитайте стандартное отклонение для каждой выборки.
б) Рассчитайте стандартное отклонение метода, объединив данные анализа всех шести проб.
в) Будет ли значение s, найденное в п. б, хорошим приближением к σ?
г) Рассчитайте доверительный интервал для анализа пробы 3 с доверительной вероятностью 95%, сначала используя значение s, полученное в п. а, а затем объединенное значение s из п. б.
д) Аналогичные вычисления проделайте для пробы 4.

26. Для проверки работы нового фотометра выполнили 50 параллельных измерений пропускания некоторого раствора. Стандартное отклонение этих данных равно 0,15% T. Сколько раз следовало бы снимать показания прибора для каждого измерения, если инструментальная ошибка среднего может быть ниже
* а) $\pm 0{,}2\%$ T с вероятностью 99%?
б) $\pm 0{,}1\%$ T с вероятностью 99%?
* в) $\pm 0{,}2\%$ T с вероятностью 95%?
г) $\pm 0{,}1\%$ T с вероятностью 95%?

*** 27.** Каковы доверительные границы с доверительной вероятностью 90 и 95% для единичного измерения на приборе, описанном в задаче 26?

28. Известно, что стандартное отклонение стандартного метода определения тетраэтилсвинца (ТЭС) в бензине составляет 0,020 мл на галлон (3,78 л). Если $s \longrightarrow \sigma = 0{,}020$, сколько параллельных определений следовало бы выполнить, чтобы среднее анализа образца попало в интервал
* а) $\pm 0{,}03$ мл/гал для действительного среднего с доверительной вероятностью 99%?
б) $\pm 0{,}03$ мл/гал для действительного среднего с вероятностью 95%?
в) $\pm 0{,}015$ мл/гал для действительного среднего с вероятностью 90%?

29. Каков доверительный интервал для анализа, выполненного методом, описанным в задаче 28, с доверительной вероятностью 99,9; 99 и 80%, полученный на основании
а) результата единичного измерения?
б) среднего из трех параллельных измерений?

*** 30.** Для проверки искрового масс-спектрометрического метода определения различных элементов в стали проанализировали несколько стандартных образцов Национального бюро стандартов (НБС). Ниже приведены результаты трех анализов. Принимая результаты анализов НБС за истинные, определите, допущена ли систематическая ошибка при любом из анализов с доверительной вероятностью 95%.

Элемент	Число определений	Среднее, % (m/m)	Относительное стандартное отклонение, %	Результат НБС, % (m/m)
а) V	8	0,090	0,57	0,10
б) Ni	5	0,36	0,38	0,39
в) Cu	7	0,55	0,42	0,47

31. Для проверки спектрофотометрического метода определения бора в тканях животных к образцам печени крыс добавили известное количество B в виде маннитборатного комплекса; затем определили увеличение концентрации B. Средний результат из восьми параллельных определений показал, что концентрация B повысилась на 1,490 мкг/г со стандартным отклонением 0,064 мкг/г. Добавлено было 1,60 мкг/г B. Указывают ли полученные данные на отрицательную систематическую ошибку при доверительной вероятности 95%?

*** 32.** Для проверки титриметрического метода определения Ca в известняке проанализировали стандартные образцы известняка, предоставленные Национальным бюро стандартов, содержащие 30,15% CaO. Средний результат четырех

анализов равен 30,26% CaO со стандартным отклонением 0,085% CaO. Объединив данные нескольких анализов, установили, что $s \longrightarrow \sigma = 0{,}094\%$ CaO.

а) Указывают ли данные на наличие систематической ошибки при доверительной вероятности 95%?

б) Повторите вычисления, полагая, что объединенное значение σ отсутствует.

33. Путем объединения данных анализа ряда проб было найдено, что воспроизводимость метода определения P в фосфатных породах характеризуется величиной $(s)_r \longrightarrow \sigma_r = 0{,}57\%$ отн. Для выявления систематической ошибки проанализировали стандартный образец с известным содержанием P_2O_5 (44,71%). Среднее из пяти определений равно 44,93% P_2O_5.

а) Указывают ли данные на наличие систематической ошибки при доверительной вероятности 95%?

б) Проведите аналогичные вычисления, полагая, что объединенное значение σ отсутствует и $(s)_r = 0{,}57\%$ найдено для пяти определений.

34. Определите, существует ли значимая разница с доверительной вероятностью 95% между средними результатами, приведенными ниже, и известными значениями.

Известное значение	Среднее значение	Стандартное отклонение	Число измерений
*а) 1,26% Cu	1,32% Cu	$s \longrightarrow \sigma = 0{,}04\%$ Cu	4
*б) 5,0 мкг/мл CH_3OH	4,4 мкг/мл CH_3OH	$s = 0{,}070$ мкг/мл CH_3OH	5
в) 55,5% Fe	55,2% Fe	$s = 0{,}2\%$ Fe	3
г) pH=10,07	pH=10,04	$s \longrightarrow \sigma = 0{,}02$	5

35. Для проверки качества работы заводской лаборатории предложили выполнить два параллельных анализа чистой бензойной кислоты (% C=68,74; % H=4,953). Допускается, что относительное стандартное отклонение использованного метода составляет $s_r \longrightarrow \sigma_r = 0{,}4\%$ для углерода и 0,6% для водорода. Средние полученных результатов были равны: % C=68,5 и % H=4,88. Указывают ли полученные данные на наличие систематической ошибки в любом из определений при доверительной вероятности 95%?

*36. Значима ли разность при доверительной вероятности 95% между экспериментальными средними x_1 и x_2 в приведенных ниже случаях? Объединенное стандартное отклонение обозначено через s, известное стандартное отклонение — через σ.

	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	n_1	n_2	Стандартное отклонение
а)	14,1	14,5	2	3	$s = 0{,}2$
б)	14,1	14,5	6	8	$s = 0{,}2$
в)	14,1	14,5	2	3	$\sigma = 0{,}2$

37. Значима ли разность (при доверительной вероятности 95%) между экспериментальными средними $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$ в приведенных ниже случаях? Объединенное стандартное отклонение обозначено s, известное стандартное отклонение σ.

	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	n_1	n_2	Стандартное отклонение
а)	1,078	1,063	2	2	$s = 0{,}010$
б)	1,078	1,063	9	7	$s = 0{,}010$
в)	1,078	1,063	2	2	$\sigma = 0{,}010$

* **38.** Обвинитель по уголовному делу использовал в качестве главной улики наличие небольших кусочков стекла, вкрапленных в одежду обвиняемого, состав которых оказался идентичным составу стекла редкого бельгийского витража, разбитого во время преступления. Ниже приведены средние из трех параллельных определений пяти элементов. Может ли обвиняемый на основании этих данных возбудить дело о сомнительной идентичности обоих материалов и, следовательно, сомнительности его вины? В качестве критерия используйте доверительную вероятность 95%.

Элемент	Концентрация, $n \cdot 10^{-4}$ %		Стандартное отклонение $s \to \sigma$
	из одежды	из витража	
As	1290	1090	95
Co	0,45	0,60	0,17
La	3,92	3,61	0,09
Sb	2,75	1,50	1,46
Th	0,61	0,81	0,08

39. Для проверки гомогенности стандартного образца хлорида проанализировали порции материала из верхней части и со дна контейнера и получили следующие результаты:

Хлорид, %	
вверху	внизу
26,32	26,28
26,33	26,25
26,38	26,38
26,39	

а) Указывают ли результаты на негомогенность при доверительной вероятности 95%?

б) Проведите аналогичные вычисления, полагая, что $s \longrightarrow \sigma = 0{,}03\%$.

* **40.** Сколько значащих цифр содержится в

а) 0,0607? г) 7357027?
б) 9966? д) 9004?
в) 0,0003644? е) 31814?

41. Сколько значащих цифр содержится в

а) 0,008614? г) 83,96?
б) 684,5? д) 12,30?
в) 5,647? е) $4{,}175 \cdot 10^{-6}$?

* **42.** Оцените абсолютное стандартное отклонение результатов приведенных ниже вычислений. Округлите результат до соответствующего числа значащих цифр. В скобках указаны абсолютные стандартные отклонения.

а) $y = 6{,}75(\pm 0{,}03) + 0{,}843(\pm 0{,}001) - 7{,}021(\pm 0{,}001) = 0{,}572$,

б) $y = 19{,}97(\pm 0{,}04) + 0{,}0030(\pm 0{,}0001) + 1{,}29(\pm 0{,}08) = 21{,}263$,

в) $y = 67{,}1(\pm 0{,}3) \cdot 1{,}03(\pm 0{,}02) \cdot 10^{-17} = 6{,}9113 \cdot 10^{-16}$,

г) $y = 243(\pm 1)\ \dfrac{760(\pm 2)}{1{,}006(\pm 0{,}006)} = 183578{,}5$,

д) $y = \dfrac{143(\pm 6) - 64(\pm 3)}{1249(\pm 1) + 77(\pm 8)} = 5{,}9578 \cdot 10^{-2}$,

е) $y = \dfrac{1{,}97(\pm 0{,}01)}{243(\pm 3)} = 8{,}106996 \cdot 10^{-3}$,

ж) $y=[9{,}6(\pm0{,}2)]^3=884{,}736$,

з) $y=[1{,}03(\pm0{,}04)\cdot10^{-16}]^{1/3}=4{,}6875\cdot10^{-6}$.

43. Оцените абсолютное стандартное отклонение результатов приведенных ниже вычислений. Округлите результат до значащих цифр. В скобках указаны абсолютные стандартные отклонения.

а) $y=-1{,}02(\pm0{,}02)\cdot10^{-7}-3{,}54(\pm0{,}2)\cdot10^{-8}=-1{,}374\cdot10^{-7}$,

б) $y=100{,}20(\pm0{,}08)-99{,}62(\pm0{,}06)+0{,}200(\pm0{,}004)=0{,}780$,

в) $y=0{,}0010(\pm0{,}0005)\cdot18{,}10(\pm0{,}02)\cdot200(\pm1)=3{,}62$,

г) $y=[33{,}33(\pm0{,}03)]^3=37025{,}927$,

д) $y=\dfrac{1{,}73(\pm0{,}03)\cdot10^{-14}}{1{,}63(\pm0{,}04)\cdot10^{-16}}=106{,}1349693$,

е) $y=\dfrac{100(\pm1)}{2(\pm1)}=50$,

ж) $y=\dfrac{1{,}43(\pm0{,}02)\cdot10^{-2}-4{,}76(\pm0{,}06)\cdot10^{-3}}{24{,}3(\pm0{,}7)+8{,}06(\pm0{,}08)}=2{,}948\cdot10^{-4}$,

з) $y=[17{,}2(\pm0{,}6)]^{1/4}=2{,}036489$.

* **44.** Оцените абсолютное стандартное отклонение результатов приведенных ниже вычислений. Округлите результат до значащих цифр. В скобках указаны абсолютные стандартные отклонения.

а) $y=\lg[1{,}73(\pm0{,}030)]=0{,}238046$,

б) $y=\lg[0{,}0432(\pm0{,}004)]=-1{,}36452$,

в) $y=\lg[6{,}02(\pm0{,}02)\cdot10^{23}]=23{,}77960$,

г) $y=\operatorname{antlg}[-3{,}47(\pm0{,}05)]=3{,}38844\cdot10^{-4}$,

д) $y=\operatorname{antlg}[5{,}7(\pm0{,}5)]=5{,}01187\cdot10^{5}$,

е) $y=\operatorname{antlg}[0{,}99(\pm0{,}05)]=9{,}77237$.

45. Оцените абсолютное стандартное отклонение результатов приведенных ниже вычислений. Округлите результат до значащих цифр. В скобках указаны абсолютные стандартные отклонения.

а) $y=\lg[6{,}54(\pm0{,}06)]=0{,}8155777$,

б) $y=\lg[0{,}0022(\pm0{,}0001)]=-2{,}657577$,

в) $y=\lg[96494(\pm2)]=4{,}984500$,

г) $y=\operatorname{antlg}[-6{,}02(\pm0{,}02)]=9{,}549926\cdot10^{-7}$,

д) $y=\operatorname{antlg}[9{,}83(\pm0{,}07)]=6{,}7608297\cdot10^{-9}$,

е) $y=\operatorname{antlg}[0{,}863(\pm0{,}008)]=7{,}294575$.

* **46.** Для решения вопроса, оставить или исключить результат, выпадающий из приведенных ниже выборок, примените Q-критерий.

а) 41,37; 41,61; 41,84; 41,70,

б) 7,300; 7,284; 7,388; 7,292.

47. Для решения вопроса, оставить или исключить результат, выпадающий из приведенных ниже выборок, примените Q-критерий.

а) 85,10; 84,62; 84,70,

б) 85,10; 84,62; 84,65; 84,70.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Willits C. O., Ogg C. L.,* J. Ass. Offic. Anal. Chem., **32**, 561 (1949).
2. *Dean R. B., Dixon W. J.,* Anal. Chem., **23**, 636 (1951).
3. National Bureau of Standards, Technical News Bulletin (July 1949).
4. J. Chem. Educ., **26**, 673 (1949).

ГЛАВА 5

Растворимость осадков

Реакции образования малорастворимых соединений находят широкое применение в трех важных аналитических процессах: 1) при отделении определяемого вещества в виде осадка от растворимых веществ, мешающих измерению на заключительном этапе; 2) в гравиметрическом анализе, основанном на образовании осадка, масса которого характеризует количество определяемого вещества; 3) в титриметрическом методе анализа, основанном на измерении объема стандартного раствора реагента, затраченного на количественное осаждение определяемого компонента. Для успешного применения реакций в каждом случае необходимо, чтобы осадок обладал сравнительно низкой растворимостью, был достаточно чистым и состоял из частиц подходящего размера. В настоящей главе рассматриваются факторы, влияющие на первое из перечисленных физических свойств осадка.

Примеры использования произведения растворимости для расчета растворимости в воде осадка, обладающего ионной структурой, в том числе и в присутствии одноименного иона, уже обсуждались в гл. 3. Студенту следует хорошенько ознакомиться с этим материалом, прежде чем приступить к изучению данной главы. В ней мы рассмотрим, как влияют на растворимость осадков такие факторы, как pH, концентрация комплесообразующих реагентов и концентрация электролитов.

Влияние конкурирующих равновесий на растворимость осадков

Растворимость осадка увеличивается в присутствии ионов или молекул веществ, образующих с ионами осадка растворимые соединения или комплексы. Например, растворимость фторида кальция в кислой среде выше, чем в нейтральной, поскольку фторид-ион реагирует с ионами водорода. Вследствие этого в насы-

щенном растворе фторида кальция устанавливаются два равновесия:

$$\begin{array}{ccc} CaF_2\,(\text{тв.}) & \rightleftarrows & Ca^{2+} + 2F^- \\ & & + \\ & & 2H_3O^+ \\ & & \downarrow\uparrow \\ & & 2HF + 2H_2O \end{array}$$

В соответствии с принципом Ле-Шателье добавление кислоты приводит к увеличению концентрации фтористого водорода. Вызванное этим понижение концентрации фторид-иона частично компенсируется сдвигом первого равновесия вправо, в результате растворимость осадка возрастает.

Другим примером повышения растворимости в присутствии веществ, реагирующих с ионами осадка, служат следующие уравнения:

$$\begin{array}{ccc} AgBr\,(\text{тв.}) & \rightleftarrows & Ag^+ + Br^- \\ & & + \\ & & 2NH_3 \\ & & \uparrow\downarrow \\ & & Ag(NH_3)_2^+ \end{array}$$

Молекулы аммиака понижают концентрацию ионов серебра в растворе. В результате равновесие реакции растворения сдвигается вправо и растворимость бромида серебра увеличивается.

Описание сложных равновесий

Мы часто сталкиваемся с проблемой расчета концентраций соединений в растворе, в котором одновременно устанавливаются два или большее число конкурирующих равновесий; пример тому — растворение фторида кальция или бромида серебра. В качестве более общего случая рассмотрим малорастворимое соединение AB, которое растворяется с образованием ионов A и B:

$$\begin{array}{ccc} AB\,(\text{тв.}) & \rightleftarrows & A + B \\ & & + \quad + \\ & & C \quad D \\ & & \uparrow\downarrow \quad \downarrow\uparrow \\ & & AC \quad BD \end{array}$$

Если A и B реагируют с C и D с образованием растворимых соединений AC и BD, то введение в раствор C или D вызовет сдвиг

равновесия растворения в направлении увеличения растворимости AB.

Для определения растворимости AB в такой системе нужно знать концентрации добавленных веществ C и D и константы равновесия всех трех равновесий. В общем для полного описания соотношений концентраций в данном растворе необходимо составить несколько алгебраических уравнений. Для того чтобы рассчитать растворимость, нужно решить систему уравнений, что часто представляет более трудную задачу, чем их составление.

При описании сложных равновесий нужно все время иметь в виду, что *значение и форма выражения константы данного равновесия никоим образом не зависят от протекания в растворе дополнительных конкурирующих реакций.* Так, в рассматриваемом примере произведение растворимости AB описывает соотношение между равновесными концентрациями A и B независимо от того, присутствуют ли в растворе ионы C и D. Другими словами, при постоянной температуре в насыщенном растворе AB произведение [A][B] — величина постоянная. Конечно, в присутствии C или D количество растворившегося AB увеличивается, но это происходит не в результате изменения ионного произведения [A][B], а за счет превращения части осадка в AC или BD.

Ниже описана схема, с помощью которой можно подойти к решению задачи о нескольких равновесиях. Схема будет затем иллюстрирована несколькими примерами.

Схема решения задач, включающих несколько равновесий

1. Напишите уравнения всех реакций, которые могут иметь отношение к задаче.

2. Установите, равновесные концентрации каких веществ нужно найти.

3. Напишите выражения для констант равновесия всех написанных реакций (п. 1); найдите значения констант в соответствующих таблицах.

4. Напишите уравнения материального баланса системы, связывающие равновесные концентрации различных форм вещества между собой и с его общей концентрацией в растворе. Они составляются с учетом способа приготовления раствора.

5. Напишите уравнение электронейтральности. В любом растворе концентрации катионов и анионов должны быть такими, чтобы раствор в целом был электронейтральным. Эти соотношения выражаются уравнением электронейтральности*.

---

* В качестве простого примера рассмотрим раствор, полученный растворением NaCl в воде. Заряд раствора в целом равен нулю, хотя в нем есть положи-

6. Подсчитайте число неизвестных в уравнениях, составленных согласно п. 3, 4 и 5, и сравните его с числом независимых уравнений. Если число неизвестных и число уравнений равны, то задачу можно точно решить с помощью соответствующих алгебраических вычислений. Если же уравнений меньше, чем неизвестных, попытайтесь составить дополнительные независимые уравнения. Если же этого сделать нельзя, нужно признать, что точного решения нет, однако, возможно, удастся получить приближенное решение.

7. Сделайте необходимые для решения задачи допущения с тем, чтобы упростить алгебраические выражения или сократить число неизвестных.

8. Решите алгебраические уравнения относительно тех равновесных концентраций, которые необходимо определить (п. 2).

9. Проверьте правильность сделанных в п. 7 допущений, пользуясь полученными в п. 8 равновесными концентрациями.

В предлагаемой схеме особое внимание следует обратить на п. 6, поскольку в нем говорится о принципиальной возможности точного решения задачи. Если число независимых уравнений равно числу неизвестных, задача становится чисто алгебраической, т. е. сводится к решению системы нескольких уравнений. Наоборот, если уравнений меньше, чем неизвестных, необходимо искать другие уравнения или сделать допущения, которые бы уменьшили число неизвестных. Студенту не следует тратить время на поиски решения сложной задачи о равновесиях, прежде чем он не установит, что для этого имеется достаточно данных.

Влияние pH на растворимость

Растворимость многих осадков, имеющих важное значение в количественном анализе, зависит от концентрации ионов водорода в растворе. В молекуле таких осадков содержится либо анион, об-

---

тельно и отрицательно заряженные ионы. Условие нейтральности следует непосредственно из соотношения

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-].$$

Раствор NaCl нейтрален, поскольку сумма концентраций положительно заряженных частиц равна сумме концентраций отрицательно заряженных частиц. Рассмотрим теперь водный раствор $MgCl_2$. Для него следует записать

$$2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-].$$

Чтобы учесть заряд иона, равный двум, умножим концентрацию иона магния на 2. Баланс зарядов будет соблюден, поскольку концентрация хлорид-иона равна *удвоенной* концентрации ионов магния ($[Cl^-] = 2[Mg^{2+}]$). По той же причине концентрацию трехзарядных ионов следует умножить на 3. Например, для раствора, содержащего $Al_2(SO_4)_3$, $MgCl_2$ и воду, уравнение электронейтральности следовало бы написать так:

$$3[Al^{3+}] + 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] = 2[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [Cl^-] + [OH^-].$$

ладающий основными свойствами, либо катион, обладающий кислотными свойствами, либо оба сразу. В состав ранее упомянутого фторида кальция входит основание — фторид-ион, реагирующий с ионом водорода с образованием фтористоводородной кислоты. Поэтому растворимость фторида кальция увеличивается при подкислении. В качестве примера соединения, в состав которого входит катион с кислотными свойствами, приведем иодид висмута. В насыщенном растворе BiI_3 устанавливается равновесие

$$BiI_3\,(\text{тв.}) \rightleftarrows Bi^{3+} + 3I^-,$$
$$Bi^{3+} + H_2O \rightleftarrows BiOH^{2+} + H_3O^+.$$

Отметим, что растворимость иодида висмута в отличие от растворимости фторида кальция с увеличением кислотности уменьшается.

Расчет растворимости при заданной концентрации ионов водорода

В аналитической практике часто необходимо провести осаждение при определенной заданной концентрации ионов водорода. Проиллюстрируем расчет растворимости в этих условиях на следующем примере.

Пример. Рассчитайте растворимость CaC_2O_4 при концентрации ионов водорода $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.

1 стадия. Составление химических уравнений.

$$CaC_2O_4\,(\text{тв.}) \rightleftarrows Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}. \qquad (5\text{-}1)$$

Поскольку $H_2C_2O_4$ — слабая кислота, оксалат-ионы частично связываются с ионами водорода, добавленными для создания указанной кислотности:

$$C_2O_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftarrows HC_2O_4^- + H_2O, \qquad (5\text{-}2)$$
$$HC_2O_4^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_2C_2O_4 + H_2O. \qquad (5\text{-}3)$$

2 стадия. Установление неизвестных. Что, собственно, нужно найти? Мы хотим определить растворимость CaC_2O_4 в моль/л. Поскольку CaC_2O_4 — ионное соединение, его концентрация равна концентрации ионов кальция, а также сумме равновесных концентраций различных форм оксалата:

$$\text{растворимость} = [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4].$$

Значит, если мы сможем рассчитать какую-либо из этих величин, мы решим задачу.

3 стадия. Выражения для констант равновесия.

$$\text{ПР} = [Ca^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}] = 2{,}3 \cdot 10^{-9} \qquad (5\text{-}4)$$

Уравнение (5-2) легко представить как реакцию диссоциации $HC_2O_4^-$. Следовательно, для связи между $[C_2O_4^{2-}]$ и $[HC_2O^-]$ можно использовать значение K_2 щавелевой кислоты:

$$K_2 = \frac{[H_3O^+]\,[C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 5{,}42 \cdot 10^{-5} \qquad (5\text{-}5)$$

Аналогично для уравнения (5-3)

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]\,[HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5{,}36 \cdot 10^{-2} \qquad (5\text{-}6)$$

4 стадия. Составление уравнений материального баланса. Единственным источником Ca^{2+} и различных форм оксалата является растворенный CaC_2O_4, поэтому

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] \qquad (5\text{-}7)$$

Кроме того, по условию задачи при равновесии

$$[H_3O^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}. \qquad (5\text{-}8)$$

5 стадия. Составление уравнений электронейтральности. Для этой системы уравнение электронейтральности написать нельзя, так как для создания $[H_3O^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л было добавлено некоторое количество неизвестной кислоты HX; уравнение, основанное на условии электронейтральности раствора, должно было бы включать концентрацию аниона неизвестной кислоты. Оказывается, составление такого уравнения, содержащего этот дополнительный неизвестный член, вообще необязательно.

6 стадия. Сравнение числа уравнений и неизвестных. Мы имеем четыре неизвестных: $[Ca^{2+}]$, $[C_2O_4^{2-}]$, $[HC_2O_4^-]$ и $[H_2C_2O_4]$. Мы также имеем четыре независимых алгебраических соотношения: уравнения (5-4), (5-5), (5-6) и (5-7). Поэтому в принципе точное решение возможно, и задача сводится к алгебраическим преобразованиям.

7 стадия. Приближения. Поскольку данных достаточно, можно получить точное решение.

8 стадия. Решение уравнений. Удобным способом решения являются соответствующие подстановки в уравнение (5-7), с тем чтобы связать $[Ca^{2+}]$ и $[C_2O_4^{2-}]$. Сначала мы должны выразить $[HC_2O_4^-]$ и $[H_2C_2O_4]$ через $[C_2O_4^{2-}]$. Подставим в уравнение (5-5) значение $[H_3O^+]$, равное $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л:

$$\frac{(1{,}00 \cdot 10^{-4})\,[C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 5{,}42 \cdot 10^{-5}.$$

Отсюда

$$[HC_2O_4^-] = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-4}}{5{,}42 \cdot 10^{-5}}[C_2O_4^{2-}] = 1{,}84\,[C_2O_4^{2-}].$$

Подставив полученные соотношения и концентрацию ионов водорода в уравнение (5-6), получим

$$\frac{1{,}00 \cdot 10^{-4} \cdot 1{,}84[C_2O_4^{2-}]}{[H_2C_2O_4]} = 5{,}36 \cdot 10^{-2}.$$

Отсюда

$$[H_2C_2O_4] = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-4} \cdot 1{,}84[C_2O_4^{2-}]}{5{,}36 \cdot 10^{-2}} = 0{,}0034[C_2O_4^{2-}].$$

Найденные значения $[H_2C_2O_4]$ и $[HC_2O_4^-]$ подставим в уравнение (5-7):

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + 1{,}84[C_2O_4^{2-}] + 0{,}0034[C_2O_4^{2-}] = 2{,}84[C_2O_4^{2-}],$$

тогда

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{[Ca^{2+}]}{2{,}84}.$$

Подставим $[C_2O_4^{2-}]$ в уравнение (5-4):

$$[Ca^{2+}]\frac{[Ca^{2+}]}{2{,}84} = 2{,}3\cdot10^{-9} \text{ г-ион/л},$$

$$[Ca^{2+}]^2 = 6{,}53\cdot10^{-9} \text{ г-ион/л},$$

$$[Ca^{2+}] = 8{,}1\cdot10^{-5} \text{ г-ион/л}.$$

Отсюда, вспомнив стадию 2, приходим к заключению, что

растворимость $CaC_2O_4 = 8{,}1\cdot10^{-5}$ М.

Расчет растворимости при различной концентрации ионов водорода

Осадки, содержащие анионы-основания, например оксалат кальция, или катионы-кислоты, например иодид висмута, вносят свой вклад в концентрацию ионов водорода в водном растворе. Поэтому, если только концентрация ионов водорода не поддерживается постоянной при помощи какого-либо дополнительного равновесия, она зависит от растворимости осадка. Например, насыщенный раствор оксалата кальция имеет щелочную реакцию, поскольку существуют равновесия:

$$CaC_2O_4\,(\text{тв.}) \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-},$$

$$C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_4^- + OH^-,$$

$$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + OH^-.$$

В отличие от только что рассмотренного случая концентрация ионов гидроксила здесь неизвестна и необходимо составить дополнительное алгебраическое уравнение.

Таблица 5-1

Растворимость осадка МА, вычисленная при различных значениях ПР и K_b

Произведение растворимости МА	Константа диссоциации НА K_{HA}	Константа основности A^- $K_b = K_w/K_{HA}$	Вычисленная растворимость МА, моль/л	Вычисленная растворимость МА без учета реакции с водой, моль/л
$1{,}0\cdot10^{-10}$	$1{,}0\cdot10^{-6}$	$1{,}0\cdot10^{-8}$	$1{,}02\cdot10^{-5}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$
	$1{,}0\cdot10^{-8}$	$1{,}0\cdot10^{-6}$	$1{,}2\cdot10^{-5}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$
	$1{,}0\cdot10^{-10}$	$1{,}0\cdot10^{-4}$	$2{,}4\cdot10^{-5}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$
	$1{,}0\cdot10^{-12}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$	$10\cdot10^{-5}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$
$1{,}0\cdot10^{-20}$	$1{,}0\cdot10^{-6}$	$1{,}0\cdot10^{-8}$	$1{,}05\cdot10^{-10}$	$1{,}0\cdot10^{-10}$
	$1{,}0\cdot10^{-8}$	$1{,}0\cdot10^{-6}$	$3{,}3\cdot10^{-10}$	$1{,}0\cdot10^{-10}$
	$1{,}0\cdot10^{-10}$	$1{,}0\cdot10^{-4}$	$32\cdot10^{-10}$	$1{,}0\cdot10^{-10}$
	$1{,}0\cdot10^{-12}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$	$290\cdot10^{-10}$	$1{,}0\cdot10^{-19}$

В большинстве случаев взаимодействием осадка с водой нельзя пренебречь, не допустив ошибки в расчетах. Как следует из табл. 5-1, величина ошибки зависит от растворимости осадка и константы основной диссоциации аниона. Растворимость гипотетического осадка МА, представленная в четвертой колонке, получена с учетом реакции A^- с водой. В пятой колонке приведены результаты расчета без учета основных свойств A^-; растворимость в этом случае просто равна корню квадратному из произведения растворимости. Эти расчеты были сделаны для двух гипотетических осадков с произведением растворимости $1{,}0 \cdot 10^{-10}$ и $1{,}0 \cdot 10^{-20}$ при нескольких значениях константы основной диссоциации A^-. Очевидно, пренебрежение взаимодействием аниона с водой приводит к отрицательной ошибке, которая становится тем заметнее, чем больше растворимость осадка, т. е. чем больше ПР, и чем более сильным основанием является анион осадка.

Нетрудно составить алгебраические уравнения, необходимые для расчета растворимости такого осадка, но их решение трудоемко. К счастью, для упрощения алгебраических вычислений можно обычно сделать одно из двух допущений Первое допущение применимо для осадков с умеренной растворимостью, в состав которых входит анион, реагирующий с водой. В этом случае допускается, что концентрация образующихся ионов гидроксила достаточна, чтобы пренебречь концентрацией ионов водорода в расчетах. Другими словами, концентрация гидроксил-ионов определяется исключительно реакцией аниона с водой, и вкладом гидроксил-ионов за счет диссоциации воды можно пренебречь.

Допущения второго типа относятся к осадкам с очень низкой растворимостью, особенно к осадкам, содержащим анион, который слабо реагирует с водой. В таких случаях часто можно допустить, что растворение осадка меняет концентрацию ионов водорода или гидроксила в растворе на незначительную величину и она остается практически равной 10^{-7} М. Расчет растворимости тогда проводится аналогично тому, как это сделано в предыдущем примере.

Ниже приведены примеры расчетов по каждому из указанных типов.

Пример. Рассчитайте растворимость $PbCO_3$ в воде. Для решения задачи составим уравнения, описывающие систему:

$$PbCO_3\,(\text{тв.}) \rightleftharpoons Pb^{2+} + CO_3^{2-}, \qquad (5\text{-}9)$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-, \qquad (5\text{-}10)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-, \qquad (5\text{-}11)$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-. \qquad (5\text{-}12)$$

Растворимость $PbCO_3$ можно выразить следующим образом:

$$\text{Растворимость} = [Pb^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3].$$

Константы равновесия выражаются так:

$$[Pb^{2+}]\,[CO_3^{2-}] = ПР = 3{,}3\cdot10^{-14}, \tag{5-13}$$

$$\frac{[HCO_3^-]\,[OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{1{,}00\cdot10^{-14}}{4{,}7\cdot10^{-11}} = 2{,}13\cdot10^{-4} \tag{5-14}*$$

$$\frac{[H_2CO_3]\,[OH^-]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1{,}00\cdot10^{-14}}{4{,}45\cdot10^{-7}} = 2{,}25\cdot10^{-8} \tag{5-15}*$$

Кроме того,

$$[H_3O^+]\,[OH^-] = 1{,}00\cdot10^{-14}. \tag{5-16}$$

Запишем уравнение материального баланса:

$$[Pb^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]. \tag{5-17}$$

Для этой системы можно также составить уравнение электронейтральности

$$2[Pb^{2+}] + [H_3O^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-], \tag{5-18}$$

Итак, имеем шесть уравнений с шестью неизвестными, а именно $[Pb^{2+}]$, $[CO_3^{2-}]$, $[HCO_3^-]$, $[H_2CO_3]$, $[OH^-]$ и $[H_3O^+]$. Для того чтобы решить такую систему уравнений, нужны очень сложные алгебраические выкладки. Это вынуждает нас искать более легкое решение путем некоторых приближений. В данном примере, судя по величинам констант равновесия реакций (5-13), (5-14) и (5-15), мы имеем дело с довольно растворимым осадком, содержащим анион, который легко реагирует с водой. Следовательно, мы можем ожидать, что при растворении осадка концентрация гидроксил-ионов значительно повысится, а концентрация ионов водорода соответственно понизится. Далее очевидно, что в уравнении (5-18) $[H_3O^+] \ll 2[Pb^{2+}]$, и концентрацией ионов водорода можно пренебречь. Второе допущение основано на том, что равновесие образования H_2CO_3 [уравнение (5-11)] относительно несущественно по сравнению с равновесием образования HCO_3^- [уравнение (5-10)]; следовательно, концентрация H_2CO_3 гораздо меньше концентрации HCO_3^-. Это допущение вполне обосновано, так как величина $\frac{K_w}{K_1}$ составляет всего $\frac{1}{10000}$ величины $\frac{K_w}{K_2}$ [см. уравнения (5-14) и (5-15)].

Если $[H_3O^+]$ действительно меньше любого члена в уравнении (5-18), а $[HCO_3^-] \gg [H_2CO_3]$, то уравнение (5-17) упростится:

$$[Pb^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]. \tag{5-19}$$

Уравнение (5-18) примет следующий вид:

$$2[Pb^{2+}] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-]. \tag{5-20}$$

Необходимость в уравнениях (5-15) и (5-16) теперь отпадает. Таким образом, мы сократили число уравнений и неизвестных до четырех.

---

* Численные значения двух последних констант равны $\frac{K_w}{K_a}$, где K_a — константа диссоциации сопряженной кислоты (гл. 3). Продуктом диссоциации по первой ступени является HCO_3^-; константа, связанная с этим процессом, численно равна $\frac{K_w}{K_2}$, где K_2 — вторая константа диссоциации H_2CO_3. При диссоциации по второй ступени образуется H_2CO_3, поэтому константа этой реакции равна $\frac{K_w}{K_1}$.

Умножим уравнение (5-19) на два и вычтем его из уравнения (5-20):

$$0 = [OH^-] - [HCO_3^-]$$

или

$$[OH^-] = [HCO_3^-]. \qquad (5\text{-}21)$$

Подставим $[HCO_3^-]$ вместо $[OH^-]$ в уравнение (5-14):

$$\frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2},$$

$$[HCO_3^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_2}[CO_3^{2-}]}.$$

Полученное выражение позволяет исключить $[HCO_3^-]$ из уравнения (5-19):

$$[Pb^{2+}] = [CO_3^{2-}] + \sqrt{\frac{K_w}{K_2}[CO_3^{2-}]}. \qquad (5\text{-}22)$$

Из уравнения (5-13) получим

$$[CO_3^{2-}] = \frac{ПР}{[Pb^{2+}]}.$$

Подставим выражение для $[CO_3^{2-}]$ в уравнение (5-22):

$$[Pb^{2+}] = \frac{ПР}{[Pb^{2+}]} + \sqrt{\frac{K_w \cdot ПР}{K_2 [Pb^{2+}]}}.$$

Приведем к общему знаменателю и перегруппируем члены:

$$[Pb^{2+}]^2 - \sqrt{\frac{K_w ПР [Pb^{2+}]}{K_2}} - ПР = 0$$

И наконец, подставив численные значения констант, получим

$$[Pb^{2+}]^2 - 2{,}65 \cdot 10^{-9} [Pb^{2+}]^{1/2} - 3{,}3 \cdot 10^{-14} = 0.$$

Выведенное уравнение легко решить методом последовательных приближений. Положим, например, что $[Pb^{2+}] = 0$, тогда левая часть уравнения имеет значение $-3{,}3 \cdot 10^{-14}$. С другой стороны, если $[Pb^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, получим значение $9 \cdot 10^{-11}$. В самом деле,

$$(1 \cdot 10^{-5})^2 - (2{,}65 \cdot 10^{-9})(1 \cdot 10^{-5})^{1/2} - 3{,}3 \cdot 10^{-14} = 9 \cdot 10^{-11}.$$

Если $[Pb^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л, то

$$(1 \cdot 10^{-6})^2 - (2{,}65 \cdot 10^{-9})(1 \cdot 10^{-6})^{1/2} - 3{,}3 \cdot 10^{-14} = -2 \cdot 10^{-12}.$$

Очевидно, $[Pb^{2+}]$ лежит между $1 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л. Пробное значение $[Pb^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л даст величину $1{,}9 \cdot 10^{-11}$ г-ион/л. Здесь положительный знак указывает на то, что пробная величина слишком велика. Дальнейшие приближения приводят к значению $[Pb^{2+}] = 1{,}9 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.

$$\text{Растворимость } PbCO_3 = 1{,}9 \cdot 10^{-6}\ M.$$

Для проверки правильности сделанных допущений мы должны рассчитать концентрации большинства других ионов в растворе. Оценим $[CO_3^{2-}]$ из уравнения (5-13):

$$[CO_3^{2-}] = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-14}}{1{,}9 \cdot 10^{-6}} = 1{,}7 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/л}.$$

Далее, из уравнения (5-19) получим

$$[HCO_3^-] = 1{,}9 \cdot 10^{-6} - 1{,}7 \cdot 10^{-8} \cong 1{,}9 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л},$$

а из уравнения (5-21)

$$[OH^-] = [HCO_3^-] = 1{,}9 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л}.$$

По уравнению (5-15)

$$\frac{[H_2CO_3]\,1{,}9 \cdot 10^{-6}}{1{,}9 \cdot 10^{-6}} = 2{,}25 \cdot 10^{-8}.$$

$$[H_2CO_3] = 2{,}2 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/л}.$$

Наконец, в соответствии с уравнением (5-16)

$$[H_3O^+] = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{1{,}9 \cdot 10^{-6}} = 5{,}3 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/л}.$$

Мы видим, что принятые нами допущения не привели к существенным ошибкам. $[H_2CO_3]$ составляет приблизительно $\frac{1}{90}$ от $[HCO_3^-]$, а $[H_3O^+]$, очевидно, гораздо меньше суммарной концентрации карбонат- и гидрокарбонат-ионов в уравнении (5-18).

И, наконец, если бы не были учтены основные свойства CO_3^{2-}, мы получили бы растворимость $1{,}8 \cdot 10^{-7}$, что составляет лишь одну десятую величины, вычисленной более точным методом.

Пример. Рассчитайте растворимость сульфида серебра в чистой воде; основные равновесия:

$$Ag_2S \text{ (тв.)} \rightleftarrows 2Ag^+ + S^{2-}, \tag{5-23}$$

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-, \tag{5-24}$$

$$HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^-, \tag{5-25}$$

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-. \tag{5-26}$$

Растворимость можно представить следующим образом:

$$\text{растворимость} = \frac{1}{2}[Ag^+] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S].$$

Напишем выражения для констант равновесия:

$$[Ag^+]^2[S^{2-}] = 6 \cdot 10^{-50} \tag{5-27}$$

$$\frac{[HS^-]\,[OH^-]}{[S^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{1{,}2 \cdot 10^{-15}} = 8{,}3. \tag{5-28}$$

$$\frac{[H_2S]\,[OH^-]}{[HS^-]} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{5{,}7 \cdot 10^{-8}} = 1{,}8 \cdot 10^{-7}. \tag{5-29}$$

Уравнения материального баланса и электронейтральности:

$$\frac{1}{2}[Ag^+] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S], \tag{5-30}$$

$$[Ag^+] + [H_3O^+] = 2[S^{2-}] + [HS^-] + [OH^-]. \tag{5-31}$$

Произведение растворимости Ag_2S очень мало, и, вероятнее всего, растворение осадка не вызовет существенного изменения концентрации гидроксил-ионов в растворе. Поэтому примем, что при равновесии

$$[OH^-] \cong [H_3O^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л}.$$

Это допущение справедливо при условии, что в уравнении (5-31)

$$[Ag^+] \ll [H_3O^+] \quad \text{и} \quad (2[S^{2-}] + [HS^-]) \ll [OH^-].$$

Подставим в уравнения (5-28) и (5-29) вместо $[OH^-]$ величину $1{,}0 \cdot 10^{-7}$:

$$\frac{[HS^-]}{[S^{2-}]} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{1{,}2 \cdot 10^{-15} \cdot 10^{-7}} = 8{,}3 \cdot 10^7,$$

$$\frac{[H_2S]}{[HS^-]} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{5{,}7 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-7}} = 1{,}8,$$

Подставив эти соотношения в уравнение (5-30), получим

$$\frac{1}{2}[Ag^+] = [S^{2-}] + 8{,}3 \cdot 10^7 [S^{2-}] + 14{,}9 \cdot 10^7 [S^{2-}],$$

$$[S^{2-}] = 2{,}16 \cdot 10^{-9} [Ag^+].$$

Подстановка последнего соотношения в выражение для произведения растворимости даст:

$$2{,}16 \cdot 10^{-9} [Ag^+]^3 = 6 \cdot 10^{-50},$$

$$[Ag^+] = 3{,}0 \cdot 10^{-14} \text{ г-ион/л}$$

$$\text{растворимость} = \frac{1}{2}[Ag^+] = 1{,}5 \cdot 10^{-14} \text{ М}.$$

Допущение, что $[Ag^+]$ гораздо меньше $[H_3O^+]$, очевидно, обоснованно. Мы можем легко рассчитать $(2[S^{2-}] + [HS^-])$ и подтвердить, что эта сумма также гораздо меньше $[OH^-]$. Отсюда мы придем к выводу, что сделанные допущения были правомочными, а приближенное решение удовлетворительно.

Растворимость гидроксидов металлов в воде

Для определения растворимости гидроксидов металлов следует рассмотреть два равновесия. Например, для гидроксида двухвалентного металла M^{2+}:

$$M(OH)_2 \text{ (тв.)} \rightleftarrows M^{2+} + 2OH^-,$$

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-.$$

Эту систему легко описать тремя алгебраическими уравнениями:

$$[M^{2+}][OH^-]^2 = ПР, \tag{5-32}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w \tag{5-33}$$

и, согласно условию электронейтральности,

$$2[M^{2+}] + [H_3O^+] = [OH^-]. \tag{5-34}$$

Если гидроксид достаточно растворим, концентрация ионов водорода будет мала, и уравнение (5-34) упрощается:

$$2[M^{2+}] \cong [OH^-].$$

Подставим это выражение в (5-32) и после преобразований получим

$$[M^{2+}] = \left(\frac{ПР}{4}\right)^{1/3} = \text{растворимость}. \qquad (5\text{-}35)$$

С другой стороны, при очень низкой растворимости $M(OH)_2$ величина $2[M^{2+}]$ становится гораздо меньше $[H_3O^+]$ и уравнение (5-34) тогда даст

$$[H_3O^+] \cong [OH^-] = 1{,}00 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л}.$$

Снова подставляем в (5-32) и перегруппировываем члены уравнения:

$$[M^{2+}] = \frac{ПР}{[OH^-]^2} = \frac{ПР}{1{,}00 \cdot 10^{-14}} = \text{растворимость}. \qquad (5\text{-}36)$$

Пример. Рассчитайте растворимость $Fe(OH)_3$ в воде.

В качестве рабочей гипотезы допустим, что уравнение электронейтральности можно упростить до следующего выражения:

$$3[Fe^{3+}] + [H_3O^+] \cong 3[Fe^{3+}] = [OH^-].$$

Подставим $[OH^-]$ в произведение растворимости:

$$[Fe^{3+}]\,(3[Fe^{3+}])^3 = 4 \cdot 10^{-38},$$

$$[Fe^{3+}] = \left(\frac{4 \cdot 10^{-38}}{27}\right)^{1/4} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

и

$$\text{растворимость} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}.$$

Но мы допустили, что

$$[OH^-] \cong 3[Fe^{3+}] = 3 \cdot 2 \cdot 10^{-10} = 6 \cdot 10^{-10} \text{ г-ион/л},$$

откуда вытекает, что

$$[H_3O^+] = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{6 \cdot 10^{-10}} = 1{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}.$$

Очевидно, нельзя считать, что $[H_3O^+]$ гораздо меньше $3[Fe^{3+}]$; действительно, в этом случае наблюдается обратное явление:

$$3[Fe^{3+}] \ll [H_3O^+],$$

и уравнение электронейтральности сводится к следующему:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}00 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л}.$$

Подставив $[OH^-]$ в произведение растворимости, получим

$$[Fe^{3+}] = \frac{4 \cdot 10^{-38}}{(1{,}00 \cdot 10^{-7})^3} = 4 \cdot 10^{-17} \text{ г-ион/л},$$

и

$$\text{растворимость} = 4 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л}.$$

Допущение, что $3[Fe^{3+}] \ll [H_3O^+]$, очевидно, справедливо. Подчеркнем, что в первом расчете, когда было сделано неверное допущение, была получена очень большая ошибка.

Предыдущий пример показал, что растворимость гидроксидов металлов рассчитывается аналогично растворимости соединений, содержащих слабое основание; эти расчеты можно упростить, приняв одно из двух приближений. Следует ожидать, что существует область значений произведений растворимости, для которой ни одно из приближений неприемлемо и для которой следует решить уравнения (5-32), (5-33) и (5-34) относительно всех трех переменных. В табл. 5-2 указаны границы этой области для осадков типа $M(OH)_2$.

Таблица 5-2

Относительные ошибки приближенных расчетов растворимости осадка

Принятая величина ПР	Растворимость, рассчитанная без приближений	Растворимость, рассчитанная по уравнению (5-35)	Ошибка, вызванная применением уравнения (5-35), %	Растворимость, рассчитанная по уравнению (5-36)	Ошибка, вызванная применением уравнения (5-36), %
$1{,}00 \cdot 10^{-18}$	$6{,}3 \cdot 10^{-7}$	$6{,}3 \cdot 10^{-7}$	0	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	$1{,}6 \cdot 10^{4}$
$1{,}00 \cdot 10^{-20}$	$1{,}24 \cdot 10^{-7}$	$1{,}36 \cdot 10^{-7}$	9,7	$1{,}00 \cdot 10^{-6}$	$7{,}1 \cdot 10^{2}$
$1{,}00 \cdot 10^{-22}$	$8{,}4 \cdot 10^{-9}$	$2{,}92 \cdot 10^{-8}$	$2{,}5 \cdot 10^{2}$	$1{,}00 \cdot 10^{-8}$	$1{,}9 \cdot 10^{1}$
$1{,}00 \cdot 10^{-24}$	$1{,}00 \cdot 10^{-10}$	$6{,}3 \cdot 10^{-9}$	$6{,}2 \cdot 10^{3}$	$1{,}00 \cdot 10^{-10}$	0,00
$1{,}00 \cdot 10^{-26}$	$1{,}00 \cdot 10^{-12}$	$1{,}36 \cdot 10^{-9}$	$1{,}4 \cdot 10^{5}$	$1{,}00 \cdot 10^{-12}$	0,00

Комплексообразование и растворимость

Растворимость осадка может существенно измениться в присутствии некоторых веществ, образующих растворимые комплексы с анионом или катионом осадка. Например, осаждение алюминия основанием никогда не бывает полным в присутствии фторид-иона, несмотря на чрезвычайно низкую растворимость гидроксида алюминия. Фторидный комплекс алюминия достаточно устойчив, чтобы препятствовать количественному выделению катиона из раствора. При этом устанавливаются следующие равновесия:

$$Al(OH)_3\,(\text{тв.}) \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^-$$
$$+$$
$$6F^-$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$AlF_6^{3-}$$

Фторид-ион, таким образом, успешно конкурирует с гидроксил-ионом за алюминий(III); чем выше концентрация фторида, тем больше растворимость осадка вследствие образования $[AlF_6]^{3-}$.

Количественное описание влияния комплексообразования на растворимость осадков. Если известна константа устойчивости комплекса, можно рассчитать растворимость осадка в присутствии комплексообразующего реагента. При этом используются приемы, аналогичные описанным в предыдущем разделе.

Пример. Найдите растворимость AgBr в 0,10 М растворе NH_3.
Равновесия:

$$AgBr\ (тв.) \rightleftarrows Ag^+ + Br^-,$$
$$Ag^+ + NH_3 \rightleftarrows AgNH_3^+,$$
$$AgNH_3^+ + NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+,$$
$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-.$$

Устанавливаем неизвестные:

$$\text{растворимость AgBr} = [Br^-] = [Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+].$$

Константы равновесий:

$$[Ag^+]\,[Br^-] = ПР = 5{,}2 \cdot 10^{-13}, \tag{5-37}$$

$$\frac{[AgNH_3^+]}{[Ag^+]\,[NH_3]} = K_1 = 2{,}0 \cdot 10^3, \tag{5-38}$$

$$\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[AgNH_3^+]\,[NH_3]} = K_2 = 6{,}9 \cdot 10^3, \tag{5-39}$$

$$\frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} = K_b = 1{,}76 \cdot 10^{-5} \tag{5-40}$$

Уравнение материального баланса:

$$[Br^-] = [Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+]. \tag{5-41}$$

Поскольку исходная концентрация аммиака равна 0,10 М, можно также записать

$$0{,}10 = [NH_3] + [AgNH_3^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+] + [NH_4^+]. \tag{5-42}$$

Кроме того, при взаимодействии аммиака с водой на каждый ион NH_4^+ образуется один ион OH^-. Таким образом,

$$[OH^-] \cong [NH_4^+]. \tag{5-43}$$

Уравнение электронейтральности:

$$[NH_4^+] + [Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [Br^-] + [OH^-]. \tag{5-44}*$$

Тщательное исследование этих восьми уравнений показывает, что семь из них являются независимыми, так как уравнение (5-44) вытекает из уравнений (5-43) и (5-41). Но, поскольку число неизвестных равно семи, решение возможно.

Допущения: а) $[NH_4^+]$ гораздо меньше других членов уравнения (5-42). Это допущение представляется обоснованным, если учесть довольно малое численное значение константы диссоциации аммиака [уравнение (5-40)].

---

* Мы пренебрегли $[H_3O^+]$, поскольку концентрация ионов водорода в 0,10 М растворе NH_3 ничтожна.

б) $[Ag(NH_3)_2^+] \gg [AgNH_3^+]$ и $[Ag^+]$. За исключением очень разбавленных растворов аммиака, это допущение обоснованно, что вытекает из значений констант равновесий для уравнений (5-38) и (5-39).

Введение этих допущений приводит к упрощению уравнений

$$]Br^-] \cong [Ag(NH_3)_2^+], \tag{5-45}$$

$$[NH_3] \cong 0,10 - 2[Ag(NH_3)_2^+]. \tag{5-46}$$

После подстановки уравнения (5-45) в уравнение (5-46) получим

$$[NH_3] = 0,10 - 2[Br^-]. \tag{5-47}$$

Перемножим теперь уравнения (5-38) и (5-39):

$$\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]\,[NH_3]^2} = K_1K_2 = 1,38 \cdot 10^7. \tag{5-48}$$

Подстановка в последнее уравнение (5-47) и (5-45) дает

$$\frac{[Br^-]}{[Ag^+]\,(0,1 - 2[Br^-])^2} = 1,38 \cdot 10^7.$$

Теперь заменим $[Ag^+]$ эквивалентной величиной из уравнения (5-37):

$$\frac{[Br^-]}{(5,2 \cdot 10^{-13}/[Br^-])\,(0,1 - 2[Br^-])^2} = 1,38 \cdot 10^7$$

или

$$\frac{[Br^-]^2}{(0,1 - 2[Br^-])^2} = 7,2 \cdot 10^{-6}.$$

Это выражение можно преобразовать так, чтобы получилось квадратное уравнение

$$[Br^-]^2 + 2,88 \cdot 10^{-6}\,[Br^-] - 7,2 \cdot 10^{-8} = 0.$$

Отсюда

$$[Br^-] \simeq 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л},$$

$$\text{растворимость} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л } AgBr.$$

Проверка показывает, что допущения были сделаны обоснованно.

Комплексообразование с одноименным ионом осадка. Многие осадки могут реагировать с одним из собственных ионов, образуя растворимые комплексы. Например, хлорид серебра образует хлоридные комплексы предполагаемого состава $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$ и т. д. При высокой концентрации одноименного иона эти реакции вызывают увеличение растворимости осадка. На рис. 5-1 представлена зависимость экспериментально найденной растворимости хлорида серебра от логарифма концентрации хлорида калия в растворе. При концентрации хлорида меньше 10^{-3} М экспериментально найденная величина растворимости почти не отличается от рассчитанной по произведению растворимости хлорида серебра. При более высокой концентрации хлорид-иона рассчитанная растворимость стремится к нулю, в то время как измеренные величины

резко возрастают. При концентрации хлорида калия около 0,3 М растворимость хлорида серебра такая же, как в чистой воде, а в 1 М растворе приблизительно в восемь раз больше этой величины. Количественное описание этого явления было бы возможно, если бы мы располагали полной информацией о составе комплексов и их константах устойчивости (см. задачу 19 этой главы).

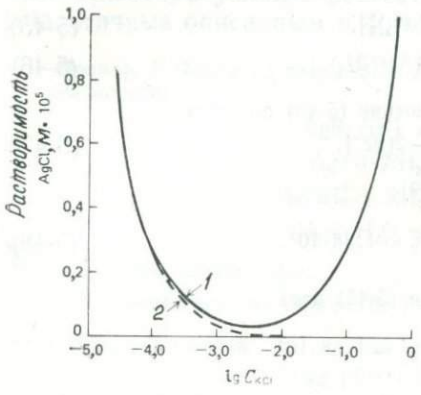


Рис. 5-1. Растворимость хлорида серебра в растворах хлорида калия.
1 — кривая рассчитана по ПР; *2* — экспериментальная кривая, полученная Пинкусом и Тиммермансом [1].

Повышение растворимости в присутствии избытка одноименного иона отнюдь не редкость. Особый интерес представляют амфотерные гидроксиды, такие, как гидроксиды алюминия и цинка, которые выпадают в виде малорастворимых осадков при действии основания на растворы ионов; они растворяются в избытке гидроксил-ионов с образованием гидроксо-комплексов алюминия и цинка. Для алюминия равновесие можно представить так:

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows Al(OH)_3\,(тв.),$$

$$Al(OH)_3\,(тв.) + OH^- \rightleftarrows Al(OH)_4^-.$$

Как и в случае хлорида серебра, растворимость гидроксидов алюминия и цинка проходит через минимум, а затем резко возрастает при увеличении концентрации одноименного иона. Концентрацию гидроксил-иона, соответствующую минимальной растворимости, можно легко рассчитать, зная константы равновесия реакций.

Пример. При какой концентрации $[OH^-]$ растворимость $Zn(OH)_2$ минимальна? Рассчитайте минимальную растворимость.

Равновесия:

$$Zn(OH)_2\,(тв.) \rightleftarrows Zn^{2+} + 2OH^-,$$

$$Zn(OH)_2\,(тв.) + 2OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_4^{2-}.$$

Обозначим растворимость $Zn(OH)_2$ через s. Тогда

$$s = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}]. \qquad (5\text{-}49)$$

Константа равновесия:

$$ПР = [Zn^{2+}]\,[OH^-]^2 = 1{,}2 \cdot 10^{-17}, \qquad (5\text{-}50)$$

$$K = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[OH^-]^2} = 0{,}13. \qquad (5\text{-}51)$$

Подставим уравнения (5-50) и (5-51) в (5-49):

$$s = \frac{\text{ПР}}{[\text{OH}^-]^2} + K\,[\text{OH}^-]^2. \qquad (5\text{-}52)$$

Чтобы получить минимальную растворимость, продифференцируем уравнение (5-52) и приравняем производную s по $[\text{OH}^-]$ к нулю:

$$\frac{ds}{d\,[\text{OH}^-[} = -\frac{2\text{ПР}}{[\text{OH}^-]^3} + 2K\,[\text{OH}^-].$$

Если

$$\frac{ds}{d\,[\text{OH}^-]} = 0, \text{ то}$$

$$\frac{2\text{ПР}}{[\text{OH}^-]^3} = 2K\,[\text{OH}^-].$$

Отсюда

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{2\text{ПР}}{2K}\right)^{1/4} = \left(\frac{1{,}2\cdot 10^{-17}}{0{,}13}\right)^{1/4} = 9{,}8\cdot 10^{-5}.$$

Минимальную растворимость получают при подстановке рассчитанной концентрации гидроксил-ионов в уравнение (5-52):

$$\text{минимальная } s = \frac{1{,}2\cdot 10^{-17}}{(9{,}8\cdot 10^{-5})^2} + 0{,}13(9{,}8\cdot 10^{-5})^2 = 2{,}5\cdot 10^{-9}\ \text{M Zn(OH)}_2.$$

Разделение ионов при контролируемой концентрации осадителя

Если два иона реагируют с каким-либо третьим ионом, образуя осадки различной растворимости, то менее растворимое соединение будет осаждаться при меньшей концентрации реагента. При достаточной разнице в растворимостях можно количественно выделить первый ион из раствора прежде, чем начнет осаждаться второй ион. Для таких разделений необходимо тщательно поддерживать концентрацию осадителя на некотором заранее определенном уровне. На этом приеме основан ряд аналитически важных разделений, в том числе разделения с помощью сульфид-иона, гидроксил-иона и органических реагентов.

Оценка возможности разделений. Важным приложением правила произведения растворимости является оценка принципиальной возможности разделений, основанных на осаждении при контролируемой концентрации реагента. Оно используется также для расчета оптимальных условий разделения. Это иллюстрируется следующим примером.

Пример. Возможно ли теоретически количественное разделение Fe^{3+} и Mg^{2+} фракционным осаждением OH^--ионами из раствора, 0,10 М по каждому катиону? Если такое разделение возможно, то каковы допустимые пределы концентрации OH^-?

Произведения растворимости соответствующих гидроксидов равны

$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 4 \cdot 10^{-38},$$

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1{,}8 \cdot 10^{-11}.$$

Естественно предположить, что $Fe(OH)_3$ будет осаждаться при более низкой концентрации OH^-, поскольку ПР $Fe(OH)_3$ гораздо меньше ПР $Mg(OH)_2$.

Мы можем ответить на поставленный вопрос, во-первых, рассчитав концентрацию OH^-, необходимую для количественного осаждения Fe^{3+} из данного раствора, а во-вторых, определив концентрацию OH^-, при которой начнет осаждаться $Mg(OH)_2$. Если концентрация OH^- в первом случае меньше, чем во втором, разделение возможно и интервал используемых концентраций OH^- будет определяться величинами, полученными в первом и во втором случаях.

Чтобы определить первую величину, мы должны сначала установить критерий количественного выделения Fe^{3+} из раствора. Поскольку все ионы железа(III) ни при каких условиях осадить не удается, мы должны установить некоторый предел, ниже которого наличием этого иона практически можно пренебречь. Если концентрацию его понизить до 10^{-6} г-ион/л, в растворе останется лишь $\frac{1}{100\,000}$ часть его исходного количества; в большинстве случаев такое осаждение можно считать количественным.

Концентрацию ионов OH^-, находящихся в равновесии с $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л Fe^{3+}, легко рассчитать подстановкой непосредственно в произведение растворимости:

$$1{,}0 \cdot 10^{-6}[OH^-]^3 = 4 \cdot 10^{-38},$$

$$[OH^-] = 3{,}4 \cdot 10^{-11}.$$

Таким образом, если поддерживать концентрацию OH^- на уровне $3{,}4 \cdot 10^{-11}$ г-ион/л, концентрация Fe^{3+} понизится до $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л. Интересно отметить, что $Fe(OH)_3$ количественно осаждается в довольно кислом растворе.

Обратимся теперь ко второй величине, т. е. к максимальной концентрации OH^-, при которой $Mg(OH)_2$ еще не образуется. Для того чтобы началось осаждение $Mg(OH)_2$, произведение концентрации Mg^{2+} на квадрат концентрации OH^- должно быть выше произведения растворимости $1{,}8 \cdot 10^{-11}$. Подставив в выражение для произведения растворимости 0,1 (молярная концентрация Mg^{2+} в растворе), можно рассчитать *максимальную допустимую* концентрацию OH^-, при которой $Mg(OH)_2$ еще не образуется:

$$0{,}10[OH^-]^2 = 1{,}8 \cdot 10^{-11},$$

$$[OH^-] = 1{,}3 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}.$$

Если концентрация OH^- выше этой величины, раствор становится пересыщенным относительно $Mg(OH)_2$ и может начаться выпадение осадка.

Проведенные расчеты показали, что количественное выделение $Fe(OH)_3$ произойдет при концентрации OH^-, большей $3{,}4 \cdot 10^{-11}$ моль/л, и что, пока концентрация OH^- не достигнет $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $Mg(OH)_2$ осаждаться не будет. Следовательно, для того чтобы разделить Fe^{3+} и Mg^{2+}, нужно поддерживать концентрацию OH^- в интервале между этими значениями.

Разделения в виде сульфидов. В ряде важных методов разделения ионов металлов нужную концентрацию аниона-осадителя поддерживают регулированием концентрации ионов водорода в растворе. Такие методы имеют особенную привлекательность, поскольку в них концентрацию ионов водорода относительно легко удержать на некотором определенном уровне с помощью подходя-

шего буферного раствора*. Видимо, наиболее известный из этих методов основан на применении сероводорода в качестве осадителя.

Сероводород — это слабая кислота, диссоциирующая следующим образом:

$$H_2S + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HS^-; \qquad K_1 = \frac{[H_3O^+]\,[HS^-]}{[H_2S]} = 5{,}7 \cdot 10^{-8}$$

$$HS^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + S^{2-}; \qquad K_2 = \frac{[H_3O^+]\,[S^{2-}]}{[HS^-]} = 1{,}2 \cdot 10^{-15}.$$

Сложив эти уравнения, можно получить суммарное уравнение диссоциации сероводорода до сульфид-иона:

$$H_2S + 2H_2O \rightleftarrows 2H_3O^+ + S^{2-}; \qquad K_1K_2 = \frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 6{,}8 \cdot 10^{-23}.$$

Константу последней реакции получают простым перемножением K_1 и K_2.

При разделениях в виде сульфидов раствор обычно непрерывно насыщают сероводородом до тех пор, пока осаждение не будет закончено, поэтому концентрация реагента в процессе осаждения остается практически постоянной. Поскольку сероводород — слабая кислота, его равновесная концентрация приблизительно равна его растворимости в воде, что составляет примерно 0,1 М. Таким образом, мы можем допустить, что в процессе осаждения какого-либо сульфида

$$[H_2S] \cong 0{,}10\ \text{М}.$$

Подставив эту величину в выражение для константы диссоциации, получим

$$\frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{0{,}10} = 6{,}8 \cdot 10^{-23},$$

$$[S^{2-}] = \frac{6{,}8 \cdot 10^{-24}}{[H_3O^+]^2}.$$

Следовательно, концентрация сульфид-иона обратно пропорциональна квадрату концентрации ионов водорода. Это соотношение применяется при расчете оптимальных условий осаждения катионов в виде сульфидов.

Пример. Найдите условия количественного разделения Pb^{2+} и Tl^+ осаждением H_2S из раствора, содержащего 0,1 моль/л каждого катиона.

---

* Приготовление и свойства буферных растворов рассматриваются в гл. 9. Важным свойством буфера является его способность удерживать концентрацию ионов водорода на неизменном определенном уровне.

Константа равновесия двух главных реакций:

$$PbS\,(тв.) \rightleftarrows Pb^{2+} + S^{2-}; \quad [Pb^{2+}]\,[S^{2-}] = 7\cdot10^{-28};$$

$$Tl_2S\,(тв.) \rightleftarrows 2Tl^{+} + S^{2-}; \quad [Tl^{+}]^2[S^{2-}] = 1\cdot10^{-22}.$$

PbS осаждается при меньшей концентрации S^{2-}, чем Tl_2S. Допустим, что понижение концентрации иона Pb^{2+} до 10^{-6} г-ион/л или ниже означает количественное удаление его из раствора, и подставим это значение в произведение растворимости. Тогда мы сможем рассчитать необходимую концентрацию сульфид-иона:

$$10^{-6}\,[S^{2-}] = 7\cdot10^{-28},$$

$$[S^{2-}] = 7\cdot10^{-22}.$$

Полученную величину следует теперь сравнить с концентрацией S^{2-}, при которой начнется осаждение Tl_2S из 0,1 М раствора:

$$(0,1)^2[S^{2-}] = 1\cdot10^{-22},$$

$$[S^{2-}] = 1\cdot10^{-20},$$

Таким образом, чтобы провести разделение, следует поддерживать концентрацию S^{2-} между $7\cdot10^{-22}$ и $1\cdot10^{-20}$ г-ион/л. Теперь мы должны вычислить ту концентрацию H_3O^+, при которой концентрация S^{2-} будет находиться в указанных пределах. Подставим в выведенное ранее соотношение

$$[S^{2-}] = \frac{6,8\cdot10^{-24}}{[H_3O^+]^2}$$

два предельных значения концентрации S^{2-} и получим:

$$[H_3O^+]^2 = \frac{6,8\cdot10^{-24}}{7\cdot10^{-22}} = 0,97\cdot10^{-2}\ \text{г-ион/л},$$

$$[H_3O^+] = 0,098 \cong 0,1\ \text{г-ион/л}$$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{6,8\cdot10^{-24}}{1\cdot10^{-20}},$$

$$[H_3O^+] = 0,026 \cong 0,03\ \text{г-ион/л}.$$

Поддерживая концентрацию H_3O^+ между 0,03 и 0,1 г-ион/л, казалось бы, можно осадить PbS, прежде чем начнется осаждение Tl_2S. Но с практической точки зрения сомнительно, чтобы можно было контролировать кислотность достаточно точно для удовлетворительного разделения.

Влияние концентрации электролита на растворимость

Экспериментально найдено, что осадки обычно более растворимы в растворе электролита, чем в воде, при условии, конечно, что электролит не содержит одноименных с осадком ионов. Рис. 5-2 иллюстрирует влияние электролита на растворимость трех осадков. При увеличении концентрации нитрата калия в растворе от 0 до 0,02 М растворимость сульфата бария возрастает вдвое. Растворимость иодата бария при таком же изменении концентрации электролита увеличивается только в 1,25 раза и хлорида серебра в 1,20 раза.

Влияние электролита на растворимость объясняется электростатическим притяжением между ионами осадка и противоположно заряженными посторонними ионами. Такие взаимодействия вызывают сдвиг равновесия реакции растворения. Важно понимать, что этот эффект наблюдается не только при равновесиях растворения — осаждения, но и при всех остальных видах равновесий. Например, данные табл. 5-3 указывают на то, что в присутствии хлорида натрия степень диссоциации уксусной кислоты значительно возрастает. Приведенные константы диссоциации были получены экспериментально измерением равновесных концентраций ионов водорода и ацетат-ионов в растворах, содержащих соль в указанной концентрации. В этом случае явное смещение равновесия также можно отнести за счет притяжения ионов электролита и заряженных ионов водорода и ацетат-ионов.

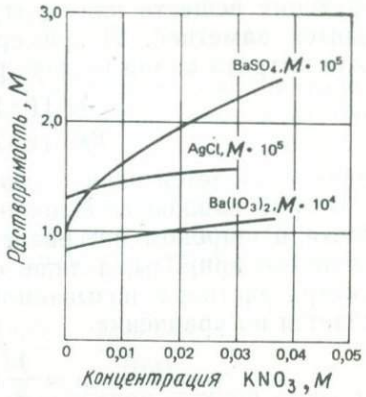


Рис. 5-2. Влияние концентрации электролита на растворимость некоторых солей.

Из этих данных можно сделать один вывод: закон равновесия в приведенной ранее формулировке *имеет ограничения* и применим только к очень разбавленным растворам, в которых концентрация электролита незначительна (т. е к идеальным растворам, см. гл. 3). Следует рассмотреть теперь более строгую формулировку закона, приложимую к неидеальным растворам.

Таблица 5-3

Константы диссоциации уксусной кислоты в растворах хлорида натрия при 25 °C[a]

Концентрация NaCl, M	Кажущаяся K'_a
0,00	$1,75 \cdot 10^{-5}$
0,02	$2,29 \cdot 10^{-5}$
0,11	$2,85 \cdot 10^{-5}$
0,51	$3,31 \cdot 10^{-5}$
1,01	$3,16 \cdot 10^{-5}$

[a] Печатается с разрешения Американского химического общества из [2].

Некоторые эмпирические наблюдения. Интенсивное изучение влияния концентрации электролита на химическое равновесие позволило получить ряд важных обобщений. Одно из них заключается в том, что этот эффект в большой степени зависит от заряда частиц, участвующих в равновесии. Если все частицы нейтральны, константа равновесия меняется мало, но чем больше заряды реагирующих веществ или продуктов реакции, тем этот эффект становится заметней. Например, при добавлении умеренных количеств нитрата калия из двух равновесий

$$AgCl\,(тв.) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-,$$
$$BaSO_4\,(тв.) \rightleftarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

второе смещается вправо сильнее, чем первое (см. рис. 5-2).

Второе важное обобщение состоит в том, что влияние электролита в широком интервале концентраций практически не зависит от его природы, а лишь от некоторого концентрационного параметра раствора, называемого *ионной силой*. Эта величина определяется по уравнению

$$\text{ионная сила } \mu = \frac{1}{2}(m_1Z_1^2 + m_2Z_2^2 + m_3Z_3^2 + \ldots), \qquad (5\text{-}53)$$

где m_1, m_2, m_3, ... — молярные концентрации различных ионов в растворе, а Z_1, Z_2, Z_3 — заряды соответствующих ионов.

Пример. Какова ионная сила 0,1 М раствора KNO_3? 0,1 М раствора Na_2SO_4?
В растворе KNO_3 m_{K+} и $m_{NO_3^-}$ равны 0,1 и

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}1 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 1^2) = 0{,}1.$$

В растворе Na_2SO_4 $m_{Na^+} = 0{,}2$, а $m_{SO_4^{2-}} = 0{,}1$, поэтому

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}2 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 2^2) = 0{,}3.$$

Пример. Какова ионная сила раствора, содержащего 0,05 М KNO_3 и 0,1 М Na_2SO_4?

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}05 \cdot 1^2 + 0{,}05 \cdot 1^2 + 0{,}2 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 2^2) = 0{,}35.$$

Из этих примеров следует, что ионная сила растворов сильных электролитов, состоящих только из однозарядных ионов, равна их общей молярной концентрации. В растворах соединений многозарядных ионов ионная сила больше, чем молярная концентрация.

Найдено, что в растворах с ионной силой менее 0,1 влияние электролита не зависит от природы ионов, а определяется лишь ионной силой. Поэтому степень диссоциации уксусной кислоты одинакова в присутствии хлорида натрия, нитрата калия или иодида бария при условии, что концентрация этих электролитов обеспечи-

вает одинаковую ионную силу. Следует заметить, что эта закономерность при высокой ионной силе нарушается.

Активность и коэффициент активности. Для количественного описания влияния ионной силы на равновесие химики пользуются концентрационным параметром, называемым *активностью*, который можно определить следующим образом:

$$a_A = [A]\, f_A, \qquad (5\text{-}54)$$

где a_A — активность вещества A, [A] — молярная концентрация, f_A — безразмерная величина, *называемая коэффициентом активности.* Коэффициент активности (а следовательно, и активность) вещества А меняется при изменении ионной силы таким образом, что подстановка *a* вместо [A] в выражение для константы равновесия приводит к независимости численного значения константы от ионной силы. Проиллюстрируем это на примере диссоциации уксусной кислоты:

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} a_{AcO^-}}{a_{HOAc}} = \frac{[H_3O^+]\,[AcO^-]}{[HOAc]} \cdot \frac{f_{H_3O^+} f_{AcO^-}}{f_{HOAc}},$$

где $f_{H_3O^+}$, f_{OAc^-} и f_{HOAc} меняются с изменением ионной силы так, что K_a остается постоянной в широком интервале значений ионной силы в отличие от кажущейся K_a', приведенной в табл. 5-3.

Свойства коэффициента активности. Коэффициент активности обладает следующими свойствами:

1. Коэффициент активности можно представить как меру участия вещества в химическом равновесии. В очень разбавленных растворах, когда ионная сила минимальна, эта величина становится постоянной, а коэффициент активности принимает значение, равное единице. При таких условиях активность и молярная концентрация идентичны. При возрастании ионной силы участие иона в равновесии уменьшается, а его коэффициент активности падает. Подводя итог и пользуясь величинами, введенными уравнением (5-54), можно сказать: при умеренной ионной силе $f_A < 1$; при бесконечном разбавлении $f_A \longrightarrow 1$ и, следовательно, $a_A \longrightarrow [A]$.

При высокой ионной силе коэффициент активности для некоторых веществ увеличивается и может даже стать больше единицы. Объяснить поведение растворов в этой области сложно. Мы ограничимся в большинстве наших рассуждений областью низких или умеренных значений ионной силы (когда $\mu < 0{,}1$).

Типичные кривые зависимости коэффициента активности от ионной силы приведены на рис. 5-3.

2. В не слишком концентрированных растворах коэффициент активности данного вещества не зависит от природы электролита, а определяется лишь ионной силой.

3. При данной ионной силе коэффициент активности иона тем больше отличается от единицы, чем больше его заряд. Это иллюстрируется рис. 5-3. Коэффициент активности незаряженных молекул в первом приближении не зависит от ионной силы.

4. При данной ионной силе коэффициенты активности ионов с одинаковым зарядом приблизительно одинаковы. Небольшие отклонения связаны с эффективными размерами гидратированных ионов.

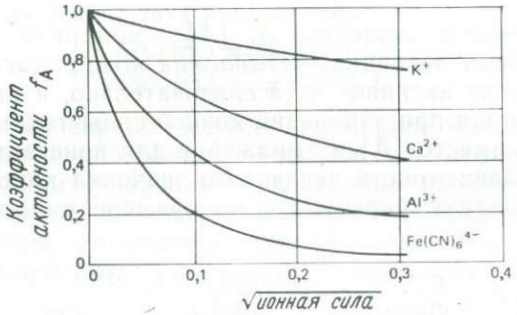


Рис. 5-3. Влияние ионной силы на коэффициент активности f_A.

5. Коэффициент активности описывает действительное поведение данного иона в равновесии, в котором он участвует. Например, при данной ионной силе один и тот же коэффициент активности описывает влияние цианид-иона на любое из приведенных равновесий:

$$HCN + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CN^-,$$

$$Ag(CN)\,(тв.) \rightleftarrows Ag^+ + CN^-,$$

$$Ni(CN)_4^{2-} \rightleftarrows Ni^{2+} + 4CN^-.$$

Вычисление коэффициентов активности. В 1923 г. П. Дебай и Е. Хюккель вывели следующее теоретическое выражение, позволяющее рассчитать коэффициенты активности ионов [3]:

$$-\lg f_A = \frac{0{,}5085 Z_A^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0{,}3281 a_A \sqrt{\mu}}, \qquad (5\text{-}55)$$

где f_A — коэффициент активности A; Z_A — заряд A; μ — ионная сила раствора, a_A — эффективный диаметр гидратированного иона в ангстремах, Å (1 ангстрем $= 10^{-8}$ см). Константы 0,5085 и 0,3281 справедливы для растворов при 25 °C; при других температурах следует пользоваться другими значениями.

К сожалению, в отношении величины a_A в уравнении (5-55) существует большая неопределенность. Для большинства однозарядных ионов ее значение близко к 3 Å, поэтому для соответствующих

Таблица 5-4

Коэффициенты активности ионов при 25 °C[a)]

Ион	Эффективный диаметр a_A, Å	Коэффициент активности при данной ионной силе				
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
H_3O^+	9	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
Li^+, $C_6H_5COO^-$	6	0,965	0,929	0,907	0,84	0,80
Na^+, IO_3^-, HSO_3^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$, OAc^-	4—4,5	0,964	0,928	0,902	0,82	0,78
OH^-, F^-, SCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-	3,5	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-, $HCOO^-$	3	0,964	0,925	0,899	0,80	0,76
Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+, NH_4^+	2,5	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
Mg^{2+}, Be^{2+}	8	0,872	0,755	0,69	0,52	0,45
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, фталат$^{2-}$	6	0,870	0,749	0,675	0,48	0,40
Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}	5	0,868	0,744	0,67	0,46	0,38
Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$	4,5	0,868	0,742	0,665	0,46	0,37
Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}	4,0	0,867	0,740	0,660	0,44	0,36
Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}	9	0,738	0,54	0,44	0,24	0,18
PO_4^{3-}, $Fe(CN)_6^{3-}$	4	0,725	0,50	0,40	0,16	0,095
Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}	11	0,588	0,35	0,255	0,10	0,065
$Fe(CN)_6^{4-}$	5	0,57	0,31	0,20	0,048	0,021

[a] Печатается с разрешения из [4].

соединений знаменатель в уравнении Дебая — Хюккеля упрощается до $(1+\gamma\overline{\mu})$. Для ионов с более высоким зарядом a_A может достигать 10 Å. Следует заметить, что при ионной силе меньше 0,01 второй член в знаменателе становится малым по сравнению с первым; в этих условиях неопределенность в значении a_A не играет существенной роли при расчете коэффициентов активности.

Киланд [4] рассчитал из многочисленных экспериментальных данных значения a_A для большого числа ионов. Лучшие значения эффективных диаметров ионов приведены в табл. 5-4, где представлены также коэффициенты активности, рассчитанные по уравнению (5-55) с использованием этих размеров.

Экспериментальная проверка значений коэффициентов активности индивидуальных ионов, приведенных в табл. 5-4, к сожале-

нию, невозможна. Все экспериментальные методы дают лишь величину среднего коэффициента активности положительно и отрицательно заряженных ионов в растворе. Следует обратить внимание, однако, на то, что средний коэффициент активности, рассчитанный из данных табл. 5-4, удовлетворительно совпадает с экспериментально найденными величинами.

Средний коэффициент активности электролита A_mB_n определяется следующим образом:

$$\text{средний коэффициент активности } f_{\pm} = \left(f_A^m f_B^n \right)^{\frac{1}{m+n}}.$$

Средний коэффициент активности можно измерить несколькими способами, но экспериментально найденное значение нельзя отнести к коэффициенту активности индивидуального иона f_A или f_B. Например, для осадка A_mB_n можно записать

$$\text{ПР} = [A]^m [B]^n f_A^m f_B^n = [A]^m [B]^n f_{\pm}^{(m+n)}.$$

Измерив растворимость A_mB_n для концентрации электролита, стремящейся к нулю, т. е. при f_A и $f_B \longrightarrow 1$, мы можем получить величину ПР. Вторичное измерение растворимости при некоторой ионной силе μ_1 даст значения [A] и [B]. Полученные данные позволяют рассчитать $f_A^m f_B^n = f_{\pm}^{(m+n)}$ при ионной силе μ_1. Важно понимать, что этих экспериментальных данных недостаточно для расчета *индивидуальных* значений f_A и f_B и что нельзя получить дополнительную экспериментальную информацию, которая позволила бы оценить эти значения. Существует общее правило: *экспериментальное* определение индивидуальных коэффициентов активности, по-видимому, невозможно.

С помощью формулы Дебая — Хюккеля и данных табл. 5-4 можно удовлетворительно оценить коэффициенты активности при ионной силе менее 0,1. При более высоких значениях расчет по этой формуле приводит к ошибке, и нужно пользоваться экспериментально найденными значениями средних коэффициентов активности.

Расчет растворимости с использованием коэффициентов активности. Использование активностей вместо молярных концентраций при расчете констант равновесия позволяет получить более точную информацию. Если специально не оговаривается, табличные значения ПР обычно являются произведениями активностей (константы, выраженные через активности, иногда называют *термодинамическими константами*). Так, для осадка A_mB_n можно записать

$$\text{ПР} = a_A^m a_B^n = [A]^m [B]^n f_A^m f_B^n$$

или

$$[A]^m [B]^n = \frac{\text{ПР}}{f_A^m f_B^n} = \text{ПР}',$$

где в скобках стоят *молярные концентрации* A и B. При делении термодинамической константы ПР на произведение коэффициентов активности ионов A и B (или на средний коэффициент активности) получается *концентрационная константа* ПР′, применимая к растворам с определенной ионной силой. Эту константу можно использовать для расчета равновесий, рассматриваемых в этом разделе. Продемонстрируем последовательность расчета на следующем примере.

Пример. Рассчитайте растворимость $Ba(IO_3)_2$ в 0,033 М растворе $Mg(IO_3)_2$. Термодинамическое произведение растворимости $Ba(IO_3)_2$ равно $1{,}57 \cdot 10^{-9}$.

Прежде всего запишем

$$[Ba^{2+}]\,[IO_3^-]^2 = \frac{1{,}57 \cdot 10^{-9}}{f_{Ba^{2+}} f_{IO_3^-}^2} = ПР'.$$

Затем рассчитаем коэффициенты активности Ba^{2+} и IO_3^- по величине ионной силы раствора:

$$\mu = \frac{1}{2}\,[m_{Mg^{2+}}(2)^2 + m_{IO_3^-}(1)^2] = \frac{1}{2}\,(0{,}033 \cdot 4 + 0{,}066 \cdot 1) = 0{,}099 \cong 0{,}1.$$

При вычислении μ мы допустили, что ионы Ba^{2+} и IO_3^- из осадка не оказывают существенного влияния на ионную силу раствора. Такое упрощение обоснованно, поскольку иодат бария имеет низкую растворимость. В тех случаях, когда такое допущение неправомочно, следует приблизительно оценить концентрацию обоих ионов обычным путем, предполагая, что активности и концентрации совпадают. Эти концентрации следует учитывать при получении более точного значения μ.

По табл. 5-4 находим, что при ионной силе 0,1

$$f_{Ba^{2+}} = 0{,}38, \qquad f_{IO_3^-} = 0{,}78.$$

Если рассчитанное значение ионной силы не совпадает ни с одним из значений, приведенных в таблице, для расчета $f_{Ba^{2+}}$ и $f_{IO_3^-}$ нужно воспользоваться уравнением (5-55).

Теперь можно записать

$$\frac{1{,}57 \cdot 10^{-9}}{(0{,}38)\,(0{,}78)^2} = 6{,}8 \cdot 10^{-9} = ПР',$$

$$[Ba^{2+}]\,[IO_3^-]^2 = 6{,}8 \cdot 10^{-9}.$$

Поступаем дальше, как обычно при расчете растворимости (гл. 3):

$$\text{растворимость } s = [Ba^{2+}],$$

$$[IO_3^-] \cong 0{,}066,$$

$$s\,(0{,}066)^2 = 6{,}8 \cdot 10^{-9},$$

$$s = 1{,}56 \cdot 10^{-6}\ \text{М}.$$

Интересно отметить, что растворимость, рассчитанная без учета ионной силы, равна $3{,}60 \cdot 10^{-7}$ М.

Пренебрежение коэффициентами активности в расчетах равновесий. Обычно мы пренебрегаем коэффициентами активности и в выражениях для равновесия пользуемся просто молярными кон-

центрациями. Это упрощает вычисления и значительно сокращает количество необходимой информации. В большинстве случаев ошибки, вызванные приравниванием коэффициента активности к единице, не столь велики, чтобы привести к искажению результатов расчета. Из предыдущего примера, однако, видно, что пренебрежение коэффициентами активности в расчетах такого типа может привести к значительной ошибке; относительная ошибка 100% или больше в этом случае не редкость.

Студенту следует быть внимательным при расчетах, так как иногда замена активности концентрацией может привести к большим ошибкам. Значительные расхождения наблюдаются в случае большой ионной силы (0,01 и более) или многозарядных ионов (см. табл. 5-4). Для разбавленных растворов (ионная сила $<0{,}01$) неэлектролитов или однозарядных ионов использование концентраций при расчетах по закону действующих масс часто дает довольно точные результаты.

Важно также подчеркнуть, что уменьшение растворимости в присутствии иона одноименного с ионом осадка частично компенсируется одновременным увеличением растворимости за счет большей концентрации электролита, содержащего одноименный ион. Этот эффект был проиллюстрирован в только что разобранном примере.

Дополнительные факторы, влияющие на растворимость осадков

Температура. Большинство твердых веществ растворяется с поглощением тепла. Поэтому при повышении температуры обычно увеличивается растворимость и соответственно произведение растворимости большинства малорастворимых соединений.

Состав растворителя. Растворимость большинства неорганических соединений в смесях воды с органическим растворителем заметно меньше, чем в чистой воде. Данные о растворимости сульфата кальция, приведенные в табл. 5-5, типичны для этого явления.

Скорость образования осадка. Важно подчеркнуть, что по величине константы равновесия нельзя судить о скорости реакции. Многие реакции с большой константой достигают состояния равновесия с незначительной скоростью.

Реакции осаждения часто протекают медленно — для достижения равновесия необходимо несколько минут или даже часов. Иногда химик может извлечь пользу и из медленных реакций осаждения, проведя разделение, которое было бы невозможно при быстром достижении равновесия. Например, кальций можно отделить

Таблица 5-5

Растворимость сульфата кальция в водных растворах этилового спирта[a]

Концентрация этилового спирта, массовые проценты	Растворимость, г $CaSO_4$/100 г растворителя
0	0,208
6,2	0,100
13,6	0,044
23,8	0,014
33,0	0,0052
41,0	0,0029

[a] Печатается из [5, 6] с разрешения.

от магния осаждением в виде оксалата, несмотря на то что магний также образует оксалат с растворимостью, сопоставимой с растворимостью оксалата кальция. Разделение возможно благодаря тому, что скорость установления равновесия образования оксалата магния гораздо меньше по сравнению со скоростью образования оксалата кальция; если оксалат кальция отфильтровать сразу после осаждения, осадок практически не будет загрязнен магнием, но если осадок оставить в растворе, происходит его загрязнение.

ЗАДАЧИ

* 1. Произведения растворимости ряда иодидов равны:

Иодид	ПР
TlI	$6{,}5 \cdot 10^{-8}$
AgI	$8{,}3 \cdot 10^{-17}$
PbI_2	$7{,}1 \cdot 10^{-9}$
BiI_3	$8{,}1 \cdot 10^{-19}$

Расположите указанные соединения в порядке уменьшения растворимости в
а) воде,
б) 0,10 М растворе NaI,
в) 0,10 М растворе соответствующего катиона.

2. Произведения растворимости ряда иодатов равны:

Иодат	ПР
$AgIO_3$	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$
$Sr(IO_3)_2$	$3{,}3 \cdot 10^{-7}$
$La(IO_3)_3$	$6{,}2 \cdot 10^{-12}$
$Ce(IO_3)_4$	$4{,}7 \cdot 10^{-17}$

Расположите перечисленные соединения в порядке уменьшения растворимости в
а) воде,
б) 0,10 М растворе $NaIO_3$,
в) 0,10 М растворе соответствующего катиона.

* 3. Произведения растворимости $Hf(OH)_4$ и $UO_2(OH)_2$ равны $4{,}0\cdot10^{-26}$ и $1{,}1\cdot10^{-21}$ соответственно. Равновесие растворения имеет вид

$$UO_2(OH)_2\,(\text{тв.}) \rightleftarrows UO_2^{2+} + 2OH^-$$

К раствору 0,100 М по UO_2^{2+} и Hf^{4+} добавили NaOH.
а) Какой ион начнет осаждаться первым?
б) Какова концентрация OH^--ионов, необходимая для понижения концентрации иона, осаждающегося первым, до $1{,}0\cdot10^{-6}$ г-ион/л?
в) Возможно ли количественное разделение обоих ионов при контролируемой концентрации OH^- (разделение считайте количественным при снижении исходной концентрации до $1{,}0\cdot10^{-6}$ г-ион/л). Если возможно, то в каком интервале концентраций OH^-?

4. Принимая, что для количественного удаления иона достаточно снизить его концентрацию до $1{,}0\cdot10^{-6}$ г-ион/л, определите, осуществимы ли в принципе указанные ниже разделения, если исходная концентрация каждого иона 0,100 г-ион/л. Если разделение возможно, укажите условия, которые следует для этого создать.
а) Ag^+ от Pb^{2+}, используя Br^- ($ПР(PbBr_2) = 3{,}9\cdot10^{-5}$);
* б) Cl^- от I^-, используя Cu^+;
в) Bi^{3+} от Ag^+, используя I^- ($ПР(BiI_3) = 8{,}1\cdot10^{-19}$);
* г) Ti^{3+} от TiO^{2+}, используя OH^- ($ПР(Ti(OH)_3) = 1\cdot10^{-40}$, $ПР(TiO(OH)_2) = 1\cdot10^{-29}$);
д) Ba^{2+} от Ag^+, используя SO_4^{2-} ($ПР(Ag_2SO_4) = 1{,}6\cdot10^{-5}$);
* е) Fe^{3+} от Cu^{2+}, используя OH^-.

5. Определите, какие из приведенных ниже пар ионов можно разделить при контролируемой концентрации ионов водорода в насыщенном растворе H_2S. Пусть исходная концентрация каждого иона равна 0,100 г-ион/л и понижение концентрации до $1{,}0\cdot10^{-6}$ г-ион/л соответствует количественному удалению иона. Если разделение возможно, укажите интервал концентраций H_3O^+, который можно было бы использовать.
* а) Fe^{2+} и Cd^{2+},
б) Cu^{2+} и Zn^{2+},
* в) La^{3+} и Mn^{2+} ($ПР(La_2S_3) = 2{,}0\cdot10^{-13}$),
г) Ce^{3+} и Fe^{2+} ($ПР(Ce_2S_3) = 6{,}0\cdot10^{-11}$),
* д) Cd^{2+} и Zn^{2+},
е) Cd^{2+} и Tl^+.

* **6.** Рассчитайте ПР′ в присутствии 0,05 М KNO_3
а) AgCl,
б) $Cu(OH)_2$,
в) $BaSO_4$,
г) $Al(OH)_3$.

7. Рассчитайте ПР′ в присутствии 0,0333 М $Ba(NO_3)_2$
а) TlCl,
б) $PbCO_3$,
в) Ag_2S,
г) $Fe(OH)_3$.

* **8.** Рассчитайте растворимость приведенных ниже соединений в 0,0333 М растворе $BaCl_2$, сначала учитывая коэффициенты активности, а затем пренебрегая ими:
а) AgSCN,
б) PbI_2,
в) $BaSO_4$,
г) $Cd_2Fe(CN)_6$ [$Cd_2Fe(CN)_6\,(\text{тв.}) \rightleftarrows 2Cd^{2+} + Fe(CN)_6^{4-}$; $ПР = 3{,}2\cdot10^{-17}$].

9. Рассчитайте растворимость приведенных ниже соединений в 0,0167 М растворе $Ba(OH)_2$, сначала учитывая коэффициенты активности, а затем пренебрегая ими:

а) $AgIO_3$,
б) $Mg(OH)_2$,
в) $BaSO_4$,
г) $Fe(OH)_3$.

* **10.** Рассчитайте растворимость $BaSO_4$ в

а) нейтральном растворе;
б) в 0,100 М растворе HCl ($HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_4^{2-}$, $K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$).

* **11.** Рассчитайте растворимость оксалата серебра $Ag_2C_2O_4$ в растворе с концентрацией H_3O^+, равной

а) $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л,
б) $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л,
в) $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л.

12. Рассчитайте растворимость $Pb_3(AsO_4)_2$ ($ПР = 4{,}1 \cdot 10^{-39}$) в растворе с указанной ниже концентрацией H_3O^+ (допуская, что Pb^{2+} не реагирует с H_2O):

а) $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л,
б) $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л,
в) $1{,}0 \cdot 10^{-9}$ г-ион/л.

13. Рассчитайте растворимость Ag_3PO_4 ($ПР = 1{,}3 \cdot 10^{-20}$) в растворе с указанной ниже концентрацией H_3O^+ (допуская, что Ag^+ не реагирует с H_2O):

а) $1{,}0 \cdot 10^{-5}$,
б) $1{,}0 \cdot 10^{-8}$,
в) $1{,}0 \cdot 10^{-10}$.

14. Рассчитайте растворимость $MgNH_4PO_4$ ($MgNH_4PO_4$ (тв.) $\rightleftarrows Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-}$) в растворе с концентрацией H_3O^+, равной

* а) $1{,}0 \cdot 10^{-10}$ г-ион/л,
б) $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.

15. Рассчитайте растворимость приведенных ниже сульфидов в воде, сначала пренебрегая реакцией S^{2-} как основания, а затем учитывая основные свойства S^{2-} (допуская, что катионы не реагируют с H_2O):

* а) CuS,
б) PbS,
* в) MnS,
г) FeS.

* **16.** Рассчитайте растворимость $BaCO_3$ в воде, сначала пренебрегая основными свойствами CO_3^{2-}, а затем учитывая их.

17. Рассчитайте растворимость Ag_2SO_3 в воде ($ПР = 1{,}5 \cdot 10^{-14}$), сначала пренебрегая основными свойствами SO_3^{2-}, а затем учитывая их.

18. Рассчитайте растворимость следующих оснований в воде:

* а) $Th(OH)_4$ ($ПР = 4 \cdot 10^{-45}$),
б) $Al(OH)_3$,
* в) $Pb(OH)_2$,
г) $Mn(OH)_2$.

* **19.** Константы равновесия реакций AgCl с Cl^- равны

$$AgCl\,(тв.) + Cl^- \rightleftarrows AgCl_2^-, \qquad K_1 = \frac{[AgCl_2^-]}{[Cl^-]} = 2{,}0 \cdot 10^{-5};$$

$$AgCl_2^- + Cl^- \rightleftarrows AgCl_3^{2-}, \qquad K_2 = \frac{[AgCl_3^{2-}]}{[AgCl_2^-]\,[Cl^-]} = 1.$$

Рассчитайте растворимость AgCl в растворах со следующей концентрацией NaCl:

а) 2,0 М,
б) 0,50 М,
в) $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ М,
г) $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ М.

20. Дана константа устойчивости $CuCl_2^-$:

$$Cu^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^-, \quad K = \frac{[CuCl_2^-]}{[Cu^+]\,[Cl^-]^2} = 8{,}7 \cdot 10^4.$$

Определите растворимость CuCl в растворах со следующей концентрацией NaCl:

а) 1,0 М,
б) $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ М,
в) $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ М,
г) $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ М,
д) $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ М.

*** 21.** Дана константа равновесия реакции образования $Al(OH)_4^-$:

$$Al(OH)_3\,(тв.) + OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-, \quad K = 10.$$

Сколько миллилитров 1,0 М раствора NaOH необходимо для полного растворения 1,00 г $Al(OH)_3$, суспендированного в 100 мл воды?

22. При какой концентрации OH^- возможно растворение 0,200 г $Pb(OH)_2$ в 200 мл раствора?

$$Pb(OH)_2\,(тв.) + OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_3^-, \quad K = 5{,}0 \cdot 10^{-2}.$$

*** 23.** Константы устойчивости комплексов Ag^+ с $S_2O_3^{2-}$ равны

$$Ag^+ + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons AgS_2O_3^-, \quad K_1 = 6{,}6 \cdot 10^8;$$

$$AgS_2O_3^- + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}, \quad K_2 = 4{,}4 \cdot 10^3.$$

Рассчитайте растворимость AgI в 0,200 М $Na_2S_2O_3$ (допуская, что $S_2O_3^{2-}$ не взаимодействует с H_3O^+).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pinkus A., Timmermans A. M.,* Bull. Soc. Chim. Belges, **46**, 46—73 (1937).
2. *Harned H. S., Hiskey C. F.,* J. Amer. Chem. Soc., **59**, 1289 (1937).
3. *Debye P., Hückel E.,* Physik. Z., **24**, 185 (1923).
4. *Kielland J.,* J. Amer. Chem. Soc., **59**, 1675 (1937).
5. *Yamamoto T.,* Bull. Inst. Phys. Res. (Tokyo), **9**, 352 (1930).
6. *Linke W. C.,* Seidell Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds, 4th ed., vol. 1, Washington, D. C., American Chemical Society, 1958, p. 685.

ГЛАВА 6

Гравиметрический анализ

Гравиметрический анализ основан на измерении массы вещества известного состава, химически связанного с определяемым компонентом. Известны две группы гравиметрических методов. В *методах осаждения* определяемый компонент вступает в химическую реакцию с реагентом, образуя малорастворимый продукт; после фильтрования и других необходимых операций твердый осадок известного химического состава взвешивают. В *методах отгонки* определяемый компонент выделяется из пробы в виде газа; в этом случае анализ основан либо на определении массы отогнанного вещества, либо на определении массы остатка. В основном мы будем рассматривать методы осаждения, поскольку их используют чаще.

Вычисление результатов по данным гравиметрического анализа

Гравиметрический анализ включает два экспериментальных измерения: взвешивание навески и взвешивание продукта известного состава, полученного из этой навески. На основании этих данных путем несложных вычислений обычно получают процентное содержание определяемого компонента.

Если A — определяемый компонент, можно записать, что

$$\%A = \frac{\text{масса A}}{\text{масса навески}} \cdot 100. \qquad (6\text{-}1)$$

Чаще всего масса A непосредственно не измеряется. Вместо этого выделяют и взвешивают вещество, либо содержащее A, либо химически связанное с A. В любом случае возникает необходимость введения некоторого фактора для пересчета массы осадка в соответствующую массу A. Сущность этого фактора удобно показать на примерах.

Пример. Сколько граммов Cl содержится в 0,204 г осадка AgCl?
Из формулы AgCl видно, что

$$\text{число молей AgCl} = \text{число молей Cl}.$$

Поскольку

$$\text{число молей AgCl} = \frac{0{,}204}{\text{мол. масса AgCl}} = \text{число молей Cl},$$

$$\text{масса Cl} = \text{число молей Cl} \cdot \text{мол. масса Cl},$$

то

$$\text{масса Cl} = 0{,}204 \frac{\text{мол. масса Cl}}{\text{мол. масса AgCl}} = 0{,}204 \frac{35{,}45}{143{,}3} = 0{,}204 \cdot 0{,}2474 = 0{,}0505 \text{ г}.$$

Пример. Какова масса $AlCl_3$, соответствующая 0,204 г AgCl?
Мы знаем, что из каждой молекулы $AlCl_3$ получаются три молекулы AgCl. Поэтому

$$\text{число молей } AlCl_3 = \frac{1}{3} \cdot \text{число молей AgCl} = \frac{1}{3} \cdot \frac{0{,}204}{\text{мол. масса AgCl}}.$$

Проводя вычисления, аналогичные описанным выше, получим

$$\text{масса } AlCl_3 = 0{,}204 \frac{\text{мол. масса } AlCl_3}{3 \cdot \text{мол. масса AgCl}} =$$

$$= 0{,}204 \frac{133{,}3}{3 \cdot 143{,}3} = 0{,}204 \cdot 0{,}310 = 0{,}0633 \text{ г}.$$

Отметим сходство приведенных расчетов. В обоих примерах масса одного вещества выражается через произведение известной массы другого вещества и отношения соответствующих молекулярных масс. Это отношение называется *гравиметрическим фактором*. Во втором примере молекулярную массу хлорида серебра необходимо умножить на 3, чтобы уравнять количество хлорида в числителе и знаменателе гравиметрического фактора.

Пример. Сколько граммов Fe_2O_3 можно получить из 1,63 г Fe_3O_4? Найдите гравиметрический фактор.

В этом случае необходимо допустить, что Fe_3O_4 количественно превращается в Fe_2O_3 и что для превращения имеется вполне достаточно кислорода:

$$2Fe_3O_4 + [O] = 3Fe_2O_3.$$

Мы видим, что из каждого моля Fe_3O_4 получается $^3/_2$ моля Fe_2O_3. Таким образом, число молей Fe_2O_3 больше, чем число молей Fe_3O_4 в $^3/_2$ раза, или

$$\text{число молей } Fe_2O_3 = \frac{3}{2} \cdot \text{число молей } Fe_3O_4;$$

$$\frac{\text{масса } Fe_2O_3}{\text{мол. масса } Fe_2O_3} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\text{масса } Fe_3O_4}{\text{мол. масса } Fe_3O_4}$$

и

$$\text{масса } Fe_2O_3 = \frac{3}{2} \cdot \frac{\text{масса } Fe_3O_4}{\text{мол. масса } Fe_3O_4} \text{ мол. масса } Fe_2O_3,$$

После преобразований

$$\text{масса } Fe_2O_3 = \text{масса } Fe_3O_4 \frac{3 \cdot \text{мол. масса } Fe_2O_3}{2 \cdot \text{мол. масса } Fe_3O_4}$$

и подстановки численных значений получим

$$\text{масса } Fe_2O_3 = 1{,}63 \frac{3 \cdot 159{,}7}{2 \cdot 231{,}5} = 1{,}687 = 1{,}69 \text{ г.}$$

В данном примере

$$\text{гравиметрический фактор} = \frac{3 \cdot \text{мол. масса } Fe_2O_3}{2 \cdot \text{мол. масса } Fe_3O_4} = 1{,}035.$$

В общем случае гравиметрический фактор определяется следующим образом:

$$\text{гравиметрический фактор} = \frac{a}{b} \frac{\text{мол. масса определяемого вещества}}{\text{мол. масса взвешиваемого вещества}},$$

где a и b — небольшие целые числа, на которые нужно умножить молекулярные массы, чтобы число молей в числителе и знаменателе были *химически эквивалентны.*

Уравнение (6-1) можно представить теперь в форме, более удобной для практического использования:

$$\%A = \frac{\text{масса} \left(\frac{a \cdot \text{мол. масса A}}{b \cdot \text{мол. масса}} \right) 100}{\text{масса навески}}.$$

Некоторые гравиметрические факторы дополнительно приведены в табл. 6-1. В большинстве химических справочников имеются таблицы этих факторов и их логарифмов.

Для всех гравиметрических факторов, рассматриваемых до сих пор, химическая эквивалентность соединений в числителе и зна-

Таблица 6-1

Типичные примеры гравиметрических факторов

Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	Гравиметрический фактор
In	In_2O_3	$\frac{2 \cdot \text{мол масса In}}{\text{мол. масса } In_2O_3}$
HgO	$Hg_5(IO_6)_2$	$\frac{5 \cdot \text{мол. масса HgO}}{\text{мол. масса } Hg_5(IO_6)_2}$
I	$Hg_5(IO_6)_2$	$\frac{2 \cdot \text{мол. масса I}}{\text{мол. масса } Hg_5(IO_6)_2}$
K_3PO_4	K_2PtCl_6	$\frac{2 \cdot \text{мол. масса } K_3PO_4}{3 \cdot \text{мол. масса } K_2PtCl_6}$

менателе устанавливалась простым уравниванием числа атомов элемента (кроме кислорода), общего для обоих соединений. Иногда такой прием не приводит к удовлетворительным результатам. Рассмотрим, например, косвенное определение железа в сульфате железа(III), которое заключается в осаждении и взвешивании сульфата бария. В данном случае в числителе и знаменателе формулы для гравиметрического фактора нет общего элемента, и мы должны искать другой способ выражения химической эквивалентности между этими величинами. Заметим, что

$$2 \text{ моль Fe} \equiv 1 \text{ моль } Fe_2(SO_4)_3 \equiv 3 \text{ моль } SO_4^{2-} \equiv 3 \text{ моль } BaSO_4.$$

Гравиметрический фактор для вычисления процентного содержания Fe будет выражаться следующим образом:

$$\text{гравиметрический фактор} = \frac{2 \cdot \text{мол. масса Fe}}{3 \cdot \text{мол. масса } BaSO_4}.$$

Таким образом, хотя соединения, стоящие в формуле для расчета гравиметрического фактора, не связаны непосредственно через общий элемент, мы можем установить их эквивалентность, зная стехиометрические соотношения между ними.

Следующие примеры иллюстрируют применение гравиметрического фактора для вычислений результатов анализа.

Пример. 0,703 г моющего препарата прокалили для разрушения органического вещества. Остаток затем обработали горячей HCl для превращения P в H_3PO_4. Фосфат осадили в виде $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ добавлением Mg^{2+} с последующей нейтрализацией водным раствором NH_3. После фильтрования и промывания осадок перевели в $Mg_2P_2O_7$ прокаливанием при 1000 °C. Масса полученного осадка 0,432 г. Рассчитайте процентное содержание P в пробе:

$$\%P = \frac{0{,}432 \dfrac{2 \cdot \text{мол. масса P}}{\text{мол. масса } Mg_2P_2O_7} 100}{0{,}703} = \frac{0{,}432 \cdot 0{,}2783 \cdot 100}{0{,}703} = 17{,}1.$$

Пример. При повышенной температуре оксалат натрия превращается в карбонат:

$$Na_2C_2O_4 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO.$$

При прокаливании 1,3906 г загрязненного оксалата натрия получился остаток массой 1,1436 г. Определите степень чистоты образца.

В данном случае следует допустить, что разница между исходной и конечной массой соответствует потере окиси углерода при прокаливании; в основе анализа лежит измерение этой потери. Из уравнения реакции мы видим, что

$$\text{число молей CO} = \text{число молей } Na_2C_2O_4.$$

Таким образом,

$$\%Na_2C_2O_4 = \frac{\text{масса CO} \dfrac{\text{мол. масса } Na_2C_2O_4}{\text{мол. масса CO}}}{\text{масса навески}} 100 =$$

$$= \frac{(1{,}3906 - 1{,}1436) \cdot 4{,}784 \cdot 100}{1{,}3906} = 84{,}97.$$

Пример. 0,2795 г образца инсектицида, содержащего только линдан $C_6H_6Cl_6$ (мол. масса=290,8) и ДДТ $C_{14}H_9Cl_5$ (мол. масса=354,5), сожгли в токе кислорода в кварцевой трубке, а продукты (CO_2, H_2O и HCl) пропустили через раствор $NaHCO_3$. После подкисления из раствора выделили хлорид в виде AgCl массой 0,7161 г. Рассчитайте процентное содержание линдана и ДДТ в образце.

Здесь два неизвестных, поэтому мы должны составить два независимых уравнения, решаемых совместно:

$$\text{масса } C_6H_6Cl_6 + \text{масса } C_{14}H_9Cl_5 = 0{,}2795 \text{ г}$$

и

$$\text{масса AgCl из } C_6H_6Cl_6 + \text{масса AgCl из } C_{14}H_9Cl_5 = 0{,}7161 \text{ г.}$$

После введения во второе уравнение соответствующих гравиметрических факторов получим, что

$$\text{масса } C_6H_6Cl_6 \frac{6 \cdot \text{мол. масса AgCl}}{\text{мол. масса } C_6H_6Cl_6} +$$

$$+ \text{масса } C_{14}H_9Cl_5 \frac{5 \cdot \text{мол. масса AgCl}}{\text{мол. масса } C_{14}H_9Cl_5} = 0{,}7161 \text{ г,}$$

или

$$\text{масса } C_6H_6Cl_6 \cdot 2{,}957 + \text{масса } C_{14}H_9Cl_5 \cdot 2{,}021 = 0{,}7161.$$

Подставим массу $C_{14}H_9Cl_5$ из первого уравнения:

$$2{,}957 \text{ масса } C_6H_6Cl_6 + 2{,}021\,(0{,}2795 - \text{масса } C_6H_6Cl_6) = 0{,}7161.$$

Отсюда

$$\text{масса } C_6H_6Cl_6 = 0{,}1616 \text{ г}$$

и

$$\%C_6H_6Cl_6 = \frac{0{,}1616}{0{,}2795} 100 = 57{,}82,$$

$$\%C_{14}H_9Cl_5 = 100 - 57{,}82 = 42{,}18.$$

Свойства осадков и осадителей

Идеальный осадитель в гравиметрическом анализе должен реагировать только с определяемым компонентом, образуя осадок, который обязан: 1) иметь достаточно низкую растворимость, чтобы потерей из-за растворимости можно было пренебречь, 2) легко фильтроваться и отмываться от загрязнений, 3) не подвергаться воздействию окружающей среды и иметь известный состав после высушивания или, если необходимо, после прокаливания. Всем этим требованиям отвечает очень небольшое число осадков и осадителей; поэтому химику часто приходится проводить анализ, используя продукты или реакции, далекие от идеальных.

Факторы, влияющие на растворимость осадков, рассматривались в гл. 5; теперь мы должны обсудить, как получить чистый и легко фильтруемый осадок.

Фильтруемость и чистота осадка

Фильтруемость и легкость очистки определяются размерами частиц твердой фазы. Между размерами частиц и фильтруемостью имеется прямая связь. Крупнозернистые осадки легко задерживаются пористыми материалами, что обеспечивает быстрое фильтрование. Мелкодисперсные осадки приходится фильтровать, для чего требуются плотные фильтры, и в результате скорость фильтрования уменьшается. Более сложно влияние размеров частиц на чистоту осадка. Чаще всего увеличение размеров частиц сопровождается уменьшением загрязнения осадка.

Касаясь вопроса чистоты осадков, мы будем пользоваться термином *соосаждение*. Этот термин характеризует процесс захвата образующимся осадком тех компонентов, которые обычно при используемых условиях *находятся в растворах*. Студент должен четко представлять, что загрязнение осадка веществом, для которого произведение растворимости уже достигнуто, *не является собственно соосаждением*.

Факторы, определяющие размеры частиц осадка. Размеры частиц осадка очень сильно различаются в зависимости от структуры и условий его образования. На одном конце шкалы размеров находятся *коллоидные системы*, отдельные частицы которых столь малы, что неразличимы невооруженным глазом (10^{-6}—10^{-4} мм в диаметре). Такие частицы не осаждаются из раствора и не задерживаются обычными фильтрами. На другом конце шкалы находятся частицы размером порядка нескольких десятых миллиметра. Неустойчивая во времени система, состоящая из таких частиц, распределенных в жидкой фазе, называется *кристаллической суспензией*. Частицы кристаллической суспензии стремятся к быстрому осаждению и легко фильтруются.

При переходе от коллоида к типичному кристаллу нет резкого изменения физических свойств в зависимости от размеров частиц твердой фазы. В самом деле, существуют осадки с характерными промежуточными свойствами. Однако большинство осадков легко отнести к преимущественно коллоидному или преимущественно кристаллическому типу. Таким образом, эту классификацию, несмотря на ее несовершенство, можно с успехом применить к большинству твердых фаз.

Несмотря на то что явление осаждения давно привлекло внимание химиков, многие важные вопросы, касающиеся механизма процесса, все еще не вполне ясны. Тем не менее можно считать установленным, что размеры частиц образующейся твердой фазы частично определяются экспериментальными условиями, такими, как температура, растворимость в данной среде, концентрация и скорость перемешивания реагентов. Влияние этих факторов мож-

но объяснить, во всяком случае качественно, предположив, что размеры частиц связаны с одним из свойств системы, называемым *относительным пересыщением*:

$$\text{относительное пересыщение} = \frac{Q-S}{S}, \qquad (6\text{-}2)$$

где Q — концентрация растворенного вещества в какой-либо момент времени, S — его растворимость в момент равновесия.

Теория относительного пересыщения и его влияния на размеры частиц связана с именем фон Веймарна. Сводка работ фон Веймарна представлена в обзоре [1]. Из теории Веймарна вытекают основные условия получения осадка с удовлетворительными размерами частиц. Более детально процесс осаждения рассматривается другими теориями (см. например, [2]).

В процессе образования малорастворимого осадка добавление каждой порции осадителя приводит к мгновенному пересыщению раствора (т. е. $Q>S$). В большинстве случаев это неустойчивое состояние через короткий промежуток времени нарушается вследствие образования осадка. Экспериментальные наблюдения показывают, что размеры частиц получающегося осадка обратно пропорциональны среднему относительному пересыщению после добавления каждой порции реагента. Так, если $(Q—S)/S$ велико, осадок проявляет склонность к образованию коллоида; если же это отношение в среднем мало, получается кристаллическая твердая фаза.

Механизм образования осадка. Для того чтобы объяснить влияние относительного пересыщения на размеры частиц, выделим две стадии в процессе осаждения; *образование центров кристаллизации и рост частиц.* Размеры частиц свежеосажденного вещества определяются тем, какая из этих двух стадий является доминирующей.

Образование центров кристаллизации — это процесс объединения некоторого минимального числа ионов или молекул (может быть, всего четырех-пяти) с образованием устойчивой второй фазы. Дальнейшее осаждение может осуществляться либо путем образования новых центров, либо путем отложения осадка на уже сформировавшихся зародышах кристаллов. Если осаждение идет преимущественно по первому пути, получается осадок, состоящий из большого числа мелких частиц; если доминирует процесс роста, образуется меньшее число крупных частиц.

Полагают, что скорость образования центров кристаллизации возрастает с увеличением относительного пересыщения по экспоненциальному закону, в то время как скорость роста частиц связана с этим параметром примерно линейным соотношением:

$$\text{скорость образования зародышей} = k_1 \left(\frac{Q-S}{S} \right)^n,$$

где n, вероятно, около 4, и

$$\text{скорость роста} = k_2\left(\frac{Q-S}{S}\right).$$

Обычно k_2 больше k_1, поэтому при низком относительном пересыщении доминирует рост кристаллов. Если пересыщение велико,

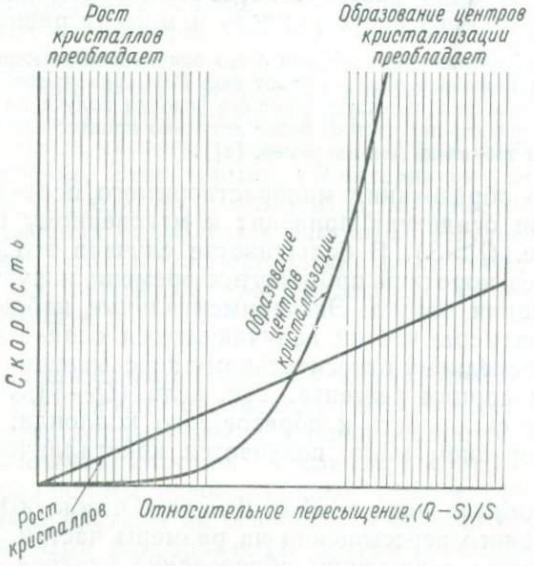


Рис. 6-1. Влияние относительного пересыщения на процессы осаждения.

процесс образования центров кристаллизации благодаря экспоненциальному характеру может практически подавить рост частиц. Рис. 6-1 иллюстрирует эти явления.

Регулирование размеров частиц. К экспериментальным условиям, позволяющим свести к минимуму пересыщение и тем самым получить кристаллический осадок, относятся повышение температуры (для увеличения S), разбавление раствора (для уменьшения Q) и медленное добавление осадителя при интенсивном перемешивании (для понижения среднего значения Q).

Для того чтобы увеличить размер частиц осадков, растворимость которых зависит от pH, часто повышают S в процессе осаждения. Например, для получения крупных легко отфильтровывающихся кристаллов оксалата кальция основную часть осадка формируют в подкисленном растворе, когда соль достаточно растворима. В конце осаждения медленно добавляют раствор аммиака до pH, при котором происходит количественное выделение оксалата

кальция; образующийся на этой стадии осадок откладывается на уже сформированных твердых частицах.

Работать с кристаллическим осадком удобнее, чем с аморфным. По этой причине рост кристаллов обычно предпочтительнее образования новых центров кристаллизации в процессе осаждения. Однако, если растворимость S осадка очень мала, избежать мгновенного большого относительного пересыщения при перемешивании растворов практически невозможно. Например, в аналитических условиях гидраты оксидов железа(III), алюминия и хрома(III), а также сульфиды большинства тяжелых металлов вследствие их низкой растворимости можно получить только в коллоидном состоянии. То же относится к осадкам галогенидов серебра. (Кстати, на примере хлорида серебра видны недостатки теории относительного пересыщения. Осадок обычно образуется в виде коллоида; в то же время его растворимость незначительно отличается от растворимости других известных соединений, таких, как, например, $BaSO_4$, обычно образующихся в кристаллическом виде.)

Аморфные осадки

Отдельные коллоидные частицы столь малы, что не задерживаются при фильтровании; к тому же броуновское движение препятствует их осаждению из раствора под действием силы тяжести (седиментации). К счастью, частицы большинства коллоидных систем можно скоагулировать, или укрупнить; при этом образуется некристаллическая масса, которая быстро оседает и легко фильтруется.

Коагуляция коллоидов. Процесс коагуляции ускоряется при нагревании, перемешивании и добавлении электролита. Чтобы понять действие этих факторов, необходимо разобраться в причинах устойчивости коллоидных систем.

Каждая коллоидная частица вследствие *адсорбции* на своей поверхности катионов или анионов несет положительный или отрицательный заряд. Наличие заряда легко проследить экспериментально, наблюдая за миграцией частиц под действием электрического поля.

Адсорбция ионов на твердом осадке с ионной структурой вызывается теми же силами, которые обусловливают рост кристалла. Так, ион серебра, расположенный на поверхности частицы хлорида серебра, несет частично нескомпенсированный заряд. Отрицательно заряженные ионы притягиваются к этому участку под действием тех же сил, которые удерживают хлорид-ионы в решетке хлорида серебра. Хлорид-ионы на поверхности частицы оказывают аналогичное действие на катионы, присутствующие в растворе.

Природа и величина заряда коллоидной частицы сложным образом зависят от ряда факторов. Однако для коллоидных систем,

интересных с аналитической точки зрения, можно легко предсказать, какие вещества будут адсорбироваться, а следовательно, и определить заряд частицы, пользуясь эмпирическим правилом: ионы, входящие в состав кристаллической решетки, адсорбируются обычно сильнее, чем посторонние ионы. Например, частица хлорида серебра будет положительно заряжена в растворе, содержащем избыток ионов серебра, благодаря предпочтительной адсорбции этих ионов. По той же причине она будет иметь отрицательный заряд при избытке хлорид-ионов. Интересно отметить, что частицы хлорида серебра, образующиеся при гравиметрическом определении хлорида, сначала несут отрицательный заряд, а после добавления избытка осадителя становятся положительно заряженными.

Степень адсорбции быстро возрастает с увеличением концентрации адсорбирующихся ионов. Однако в конце концов поверхность каждой частицы насыщается; в этих условиях дальнейшее повышение концентрации либо не влияет на степень адсорбции, либо влияет очень незначительно.

На рис. 6-2 дано схематическое изображение коллоидной частицы хлорида серебра в растворе, содержащем избыток ионов серебра. Ионы серебра, связанные непосредственно с поверхностью, образуют *первичный адсорбционный слой.* Вокруг заряженной частицы образуется *слой противоионов,* внутри которого содержится избыток отрицательных ионов, уравнивающий заряд адсорбированных на поверхности положительных ионов. Слой противоионов образуется под действием электростатических сил.

Первично адсорбированные ионы и их противоионы, находящиеся в растворе, образуют *двойной электрический слой,* определяющий устойчивость коллоидной системы. Благодаря наличию этого слоя коллоидные частицы отталкиваются друг от друга; силы, вызывающие притяжение частиц друг к другу, недостаточно велики, чтобы преодолеть силы отталкивания двойного электрического слоя. Чтобы скоагулировать коллоид, необходимо свести к минимуму силы отталкивания.

Влияние двойного электрического слоя на устойчивость коллоида легко показать на примере осаждения хлорид-ионов ионами серебра. В начале осаждения при добавлении нитрата серебра хлорид серебра образуется в условиях высокой концентрации хлорид-ионов, поэтому на частицах хлорида серебра возникает высокий отрицательный заряд. Размер положительно заряженного слоя противоионов, окружающего каждую частицу, должен быть относительно большим и содержать достаточное количество положительных ионов, например ионов водорода или натрия, для нейтрализации отрицательного заряда частиц. Коагуляция в таких условиях не происходит. По мере добавления ионов серебра заряд частиц понижается, так как концентрация хлорид-ионов уменьшается, а число частиц увеличивается; отталкивающее действие двойно-

го электрического слоя при этом уменьшается. При добавлении реагентов в эквивалентных количествах наблюдается быстрая коагуляция коллоида. При этом число адсорбированных на частице хлорид-ионов сильно уменьшается и двойной электрический слой сжимается настолько, что отдельные частицы могут прибли-

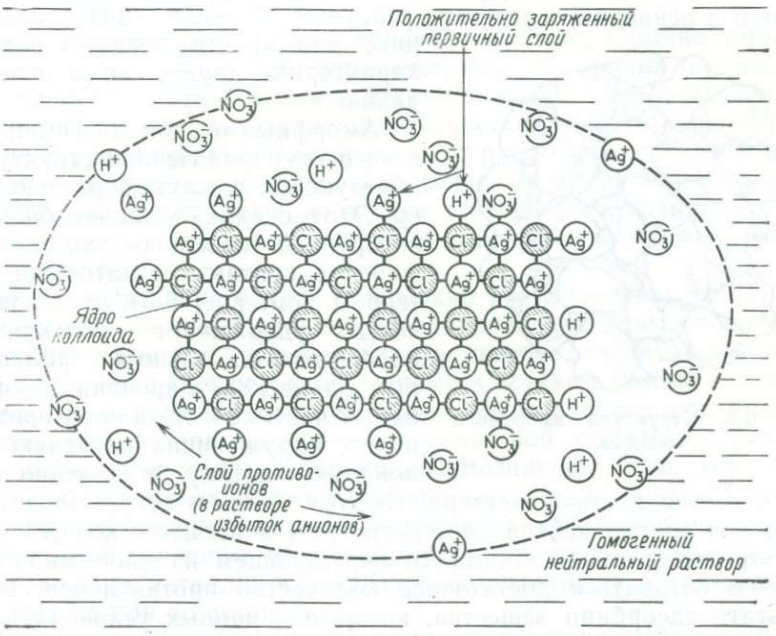


Рис. 6-2. Коллоидная частица AgCl в растворе $AgNO_3$.

зиться друг к другу на расстояние, при котором возможна агломерация. Интересно, что процесс агломерации обратим и добавление большого избытка ионов серебра снова приводит к образованию коллоида; заряд двойного электрического слоя, конечно, теперь изменится, поскольку слой противоионов заряжен отрицательно.

Коагуляция часто вызывается кратковременным нагреванием, особенно при перемешивании. Повышение температуры уменьшает адсорбцию и, следовательно, общий заряд частицы; кроме того, частицы приобретают кинетическую энергию, достаточную, чтобы преодолеть барьер, препятствующий их сближению.

Еще более эффективным методом коагуляции является увеличение концентрации электролита в растворе путем добавления подходящего соединения ионного характера. В этом случае для нейтрализации заряда частицы потребуется меньший объем рас-

твора, содержащего противоположно заряженные ионы. Следовательно, введение электролита вызывает сжатие слоя противоионов, в результате чего заряд на поверхности частицы нейтрализуется более полно. Понижение эффективного заряда приводит к сближению частиц.

Соосаждение на аморфных осадках. Аморфные осадки загрязняются в основном вследствие соосаждения по механизму адсорбции; для кристаллических осадков характерны другие виды соосаждения.

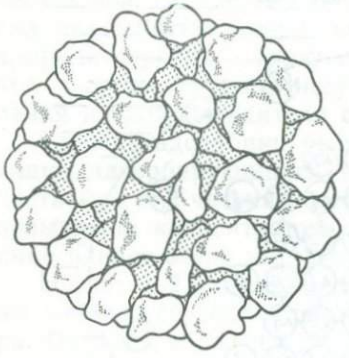


Рис. 6-3. Структура аморфного осадка.

Аморфный осадок состоит из частиц с неупорядоченной структурой, образующих рыхлую пористую массу. Этот осадок обладает большой внутренней поверхностью, находящейся в контакте с маточным раствором (см. рис. 6-3). Эта поверхность удерживает большинство ионов, первоначально адсорбированных на нескоагулированных коллоидных частицах. Хотя слой противоионов, окружающих исходную коллоидную частицу, собственно говоря, является частью раствора, следует иметь в виду, что для сохранения электронейтральности системы в процессе коагуляции и фильтрования около частиц (в окружающем их слое жидкости) должно оставаться достаточное количество противоионов. В результате адсорбции вещества, которые в данных условиях должны оставаться в растворе, выпадают в осадок и загрязняют поверхность.

Пептизация коллоидов. Пептизация — это процесс, в результате которого скоагулированный коллоид возвращается в исходное дисперсное состояние. Пептизация часто наблюдается при промывании аморфных осадков чистой водой. Хотя промывание не очень эффективный способ удаления загрязнений, тем не менее оно приводит к удалению коагулирующего электролита из слоя жидкости, находящейся в контакте с твердой фазой. По мере удаления электролита размер слоя противоионов увеличивается. Восстанавливаются силы отталкивания, вызывающие образование коллоидов, и частицы отделяются от скоагулированной массы. Промывная жидкость становится мутной, так как вновь диспергированные частицы проходят через фильтр.

При работе с аморфными осадками химик сталкивается с дилеммой: нужно очистить осадок от загрязнений, но при этом не потерять часть осадка за счет пептизации. Разрешить эту дилемму можно правильным выбором промывной жидкости для аморфного

осадка. Обычно используют раствор летучего электролита, который удаляется при последующем нагревании. Например, осадок хлорида серебра обычно промывают разбавленным раствором азотной кислоты. Промытый осадок сильно загрязнен кислотой, но это не влияет на результаты анализа, поскольку азотная кислота улетучивается при высушивании осадка при 110 °С.

Аналитическое выделение аморфных осадков. Обычно аморфные осадки образуются при перемешивании из горячих растворов, содержащих достаточное для коагуляции количество электролита. Во многих случаях для улучшения физических свойств скоагулированных осадков твердую фазу оставляют в контакте с горячим раствором, из которого проведено осаждение. Во время этого процесса, называемого *старением,* из осадка, по-видимому, удаляется слабо связанная вода, и в результате он становится более плотным и легче фильтруется.

При фильтровании осадок промывают разбавленным раствором летучего электролита. Первично адсорбированные ионы плохо удаляются при промывании, поскольку они прочно связаны с твердым осадком. Однако между противоионами в осадке и одним из ионов промывной жидкости возможен обмен. Учитывая все это, трудно ожидать, что осадок не будет до некоторой степени загрязнен даже после интенсивного промывания. Возникающая по этой причине ошибка анализа может колебаться от $(1—2)\cdot 10^{-4}\%$ (например, при соосаждении нитрата серебра на хлориде серебра) до недопустимой величины (как, например, при соосаждении гидроксидов тяжелых металлов на гидратированных оксидах трехвалентного железа или алюминия).

Наиболее эффективным способом уменьшения адсорбции является *переосаждение.* В этом случае отфильтрованный осадок растворяют и снова осаждают. Первоначально полученный осадок, как правило, содержит лишь небольшую часть от общего количества загрязнений, присутствующих в исходном растворе. Поэтому концентрация примеси в растворе, полученном при растворении осадка, будет значительно ниже, чем в исходном растворе. При повторном осаждении можно ожидать меньшей адсорбции. Переосаждение существенно удлиняет анализ, но тем не менее оно почти неизбежно для таких осадков, как гидратированные оксиды железа(III) и алюминия, обладающих необычайной склонностью к адсорбции гидроксидов тяжелых металлов, например цинка, кадмия и марганца.

Кристаллические осадки

С кристаллическими осадками обращаться в общем проще, чем с аморфными. В этом случае размеры частиц осадка можно до известной степени регулировать. Следовательно, физические свой-

ства и чистота осадка определяются экспериментальными условиями, которыми химик может управлять.

Способы укрупнения частиц и улучшения фильтруемости осадка. Как правило, размеры частиц кристаллического осадка можно увеличить, поддерживая относительное пересыщение в процессе осаждения на низком уровне. Как видно из рис. 6-2, этого можно добиться понижением Q, или повышением S, или регулируя оба фактора.

Использование разбавленных растворов и медленное добавление осадителя при интенсивном перемешивании способствуют уменьшению местного пересыщения в растворе. Обычно S можно повысить, проводя осаждение из горячего раствора. Благодаря этим простым мерам можно получить вполне ощутимый выигрыш в размерах частиц.

Чистота кристаллических осадков. Удельная поверхность кристаллических осадков (определяемая как площадь, отнесенная к единице массы в $см^2/г$) обычно мала, поэтому соосаждение по механизму адсорбции незначительно. Однако другие виды соосаждения, связанные с загрязнением внутри кристалла, могут привести к серьезным ошибкам.

Известны два вида соосаждения на кристаллических осадках: *инклюзия* и *окклюзия,* различающиеся характером распределения примеси внутри твердой фазы. Инклюдированные примеси в виде индивидуальных ионов или молекул гомогенно распределены по всему кристаллу. Окклюзия, наоборот, представляет собой неравномерное распределение многочисленных ионов или молекул примеси, попавших в кристалл вследствие несовершенства кристаллической решетки.

Окклюзия возникает в тех случаях, когда целые капельки раствора, содержащего загрязняющие примеси, захватываются и окружаются быстро растущим кристаллом. Поскольку примеси оказываются внутри кристалла, их трудно удалить промыванием. Степень окклюзии можно значительно понизить более медленным осаждением с тем, чтобы частички примеси успели удалиться с поверхности твердой фазы, прежде чем они окажутся внутри кристалла. Еще более эффективным способом уменьшения окклюдированных примесей является старение осадка.

Старение кристаллических осадков. Нагревание кристаллических осадков (без перемешивания) в течение некоторого времени после осаждения часто позволяет получить достаточно чистый и хорошо фильтруемый продукт. Очистка осадка несомненно связана с непрерывно протекающими процессами растворения и перекристаллизации, скорость которых возрастает при повышенных тем-

пературах. За это время многие пустоты кристалла заполняются раствором, и появляется возможность удалить загрязнения из твердой фазы, в результате чего кристалл становится более совершенным.

Растворение и перекристаллизация при старении также способствуют улучшению фильтруемости. Возникновение мостиков между соседними частицами приводит к получению более легко фильтрующихся кристаллических агрегатов (друз). Это предположение подтверждается тем, что перемешивание осадка с раствором при старении практически не влияет на фильтруемость осадка.

Ошибки, вызываемые соосаждением

Соосаждение примесей может вызвать завышение или занижение результатов анализа. Если примесь не образует соединения с определяемым ионом, ошибка всегда будет положительной. Например, при определении хлорид-иона будет наблюдаться положительная ошибка вследствие адсорбции нитрата серебра на аморфном осадке хлорида серебра. Напротив, если примесь содержит определяемый ион, ошибка может быть и положительной, и отрицательной. Например, при определении бария осаждением в виде сульфата бария наблюдается окклюзия соли бария. Если окклюдированная примесь — нитрат бария, ошибка будет положительной, поскольку его молекулярная масса больше молекулярной массы сульфата бария, который должен был бы образоваться в отсутствие соосаждения. Если же окклюдированной примесью был бы хлорид бария, то возникла бы отрицательная ошибка, поскольку его молекулярная масса меньше молекулярной массы сульфата бария.

Осаждение из гомогенного раствора

При осаждении из гомогенного раствора осадитель генерируется в растворе достаточно медленно, так что относительное пересыщение остается все время низким. Поскольку осадитель равномерно распределен во всем объеме раствора, местного пересыщения не происходит. Как правило, осадки, и аморфные и кристаллические, полученные из гомогенного раствора, обладают более ценными аналитическими свойствами, чем осадки, полученные при непосредственном добавлении осадителя.

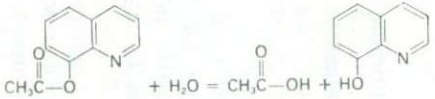
Часто для гомогенного получения гидроксил-ионов применяют мочевину, реагирующую по следующему уравнению:

$$(NH_2)_2CO + 3H_2O = CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-.$$

При температуре несколько ниже температуры кипения эта реакция протекает медленно; обычно для получения реагента в количе-

Таблица 6-2

Методы генерирования осадителей

Осадитель	Реагент	Реакция	Осаждаемые элементы
OH^-	Мочевина	$(NH_2)_2CO + 3H_2O = CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
PO_4^{3-}	Триметилфосфат	$(CH_3O)_3PO + 3H_2O = 3CH_3OH + H_3PO_4$	Zn, Hf
$C_2O_4^{2-}$	Этилоксалат	$(C_2H_5)_2C_2O_4 + 2H_2O = 2C_2H_5OH + H_2C_2O_4$	Mg, Zn, Ca
SO_4^{2-}	Диметилсульфат	$(CH_3O)_2SO_2 + 2H_2O = 2CH_3OH + SO_4^{2-} + 2H_3O^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
CO_3^{2-}	Трихлоруксусная кислота	$Cl_3CCOOH + 2OH^- = CHCl_3 + CO_3^{2-} + H_2O$	La, Ba, Ra
S^{2-}	Тиоацетамид	$CH_3-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NH_2 + H_2O = CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 + H_2S$	Sb, Mo, Cu, Cd
8-Оксихинолин	8-Ацетохинолин		Al, U, Mg, Zn

стве, достаточном для полного осаждения, требуется от одного до двух часов. Такой метод особенно удобен при осаждении гидратированных оксидов или основных солей. Например, гидратированные оксиды железа(III) и алюминия, осажденные непосредственным добавлением основания, представляют собой сильно загрязненную и плохо фильтруемую рыхлую студенистую массу. Те же самые продукты получаются плотными, легко фильтруемыми и гораздо более чистыми, если осаждение проводить гидроксил-ионами из гомогенного раствора.

Осаждение из гомогенного раствора кристаллических осадков также приводит к заметному увеличению размеров кристаллов; рост кристаллов часто сопровождается хорошей очисткой.

Типичные примеры определений, основанных на осаждении из гомогенного раствора, приведены в табл. 6-2.

Высушивание и прокаливание осадков

После фильтрования осадок нагревают до тех пор, пока его масса не станет постоянной. Цель нагревания — удаление растворителя и летучих электролитов, осажденных вместе с осадком; кроме того, такая обработка иногда приводит к разложению осадка с образованием продуктов известного состава.

Температура, необходимая для получения желаемого продукта, зависит от природы осадка. На рис. 6-4 представлена зависимость потери массы от температуры для нескольких обычно используемых в анализе осадков. Эти данные получены на автоматических термовесах непрерывного взвешивания [3], непрерывно измеряющих массу вещества по мере того, как температура в печи возрастает с постоянной скоростью. При нагревании трех осадков — хлорида серебра, сульфата бария и гидроксида алюминия — просто удаляется вода и, возможно, летучие электролиты, осадившиеся в процессе получения осадка. Для доведения обезвоженных осадков до постоянной массы используется широкий интервал температур. Так, для полного удаления влаги из хлорида серебра требуется температура от 110 до 120 °С; полная дегидратация гидроксида алюминия достигается при температуре выше 1000 °С. Интересно заметить, что гидроксид алюминия, полученный методом гомоген-

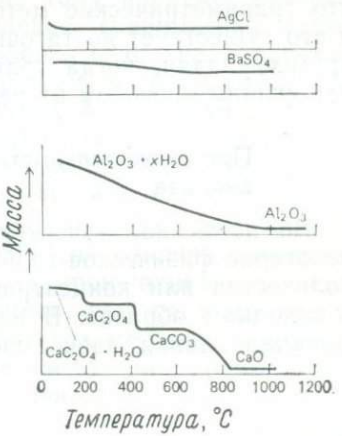


Рис. 6-4. Влияние температуры на массу осадка.

ного осаждения из раствора мочевины, можно полностью дегидратировать при температуре около 650 °С.

Как видно, термограмма оксалата кальция значительно сложнее других термограмм, изображенных на рис. 6-4. При температуре ниже ~135 °С удаляется адсорбированная влага и образуется моногидрат $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, при ~225 °С превращающийся в безводный оксалат. Резкое изменение массы около 450 °С указывает на разрушение оксалата кальция с образованием карбоната кальция и окиси углерода. Последняя ступень на термограмме соответствует превращению карбоната в оксид кальция и углекислый газ. Очевидно, гравиметрическая форма, используемая для осадка оксалата кальция, зависит от условий прокаливания.

О недостатках гравиметрического метода анализа

Некоторые химики в настоящее время склонны преуменьшать значение гравиметрических методов, ссылаясь на то, что они непроизводительны и устарели. Мы же со своей стороны считаем, что гравиметрические методы имеют сильные и слабые стороны и что существует достаточное число аналитических (так же как и других) задач, когда гравиметрический анализ представляется наилучшим способом их решения.

Продолжительность гравиметрического анализа

Во всех аналитических методах в конечном счете измеряют некоторое физическое свойство M, которое меняется с изменением количества или концентрации C_A определяемого компонента А в исходном образце. В идеальном случае, но отнюдь не всегда, функциональная зависимость между C_A и M линейна, т. е.

$$C_A = kM.$$

В большинстве аналитических методов необходимо определение k стандартизацией или эмпирическим калиброванием, при котором M измеряют для одного или более стандартных образцов с известной C_A. Из этого правила есть два замечательных исключения: гравиметрический и кулонометрический методы анализа (гл. 20). В этих методах k можно рассчитать непосредственно из общеизвестных констант; необходимость калибровки или стандартизации, таким образом, отпадает.

В гравиметрии k — это гравиметрический фактор, который можно вычислить по таблицам молекулярных масс. Как будет показа-

но дальше, это обстоятельство иной раз делает гравиметрический анализ наиболее эффективным методом решения аналитической задачи.

Касаясь вопроса о длительности проведения анализа, необходимо различать время определения и время, затрачиваемое на него аналитиком. Время определения — это количество часов или минут от начала анализа до получения результата. Время же, затрачиваемое аналитиком, представляет собой фактическое время, которое пойдет на выполнение различных операций, необходимых для завершения анализа и расчета результата. В сравнении с другими методами для гравиметрического анализа характерна большая разница между временем определения и временем, затрачиваемым на него аналитиком, поскольку большинство длительных стадий анализа не нуждается в постоянном внимании. Например, доведение тиглей до постоянной массы, выпаривание растворов, старение осадков и прокаливание продуктов занимают несколько часов, но аналитик на все эти операции затратит самое большее несколько минут и, следовательно, остальное время может посвятить выполнению других задач.

Если сопоставить разные методы, пригодные в принципе для выполнения какого-либо определения, по тому времени, которое затрачивает аналитик на их осуществление, гравиметрия часто оказывается наиболее эффективной, особенно если анализируется одна или две пробы, поскольку не нужно тратить время на калибровку или стандартизацию (т. е. на оценку k). При увеличении числа анализируемых проб время, затрачиваемое на калибровку в пересчете на одну пробу в негравиметрических методах, становится все меньше и часто при анализе восьми-десяти проб им вообще можно пренебречь (предполагается, конечно, что одной калибровки достаточно для анализа всех проб). При анализе большого числа проб на их осаждение, фильтрование, промывание и взвешивание может понадобиться больше времени, чем на выполнение эквивалентных операций в негравиметрических методах. Поэтому, если приходится анализировать большое число проб, гравиметрический метод часто (но не всегда) невыгоден.

Чувствительность гравиметрического анализа

В отличие от чувствительности многих аналитических методов чувствительность (или точность) гравиметрического анализа почти никогда не определяется чувствительностью измерительного инструмента. На подходящих весах вполне можно взять навеску в несколько микрограммов с точностью до нескольких десятых процента, а при взвешивании большей навески ошибку можно понизить до нескольких десятитысячных долей процента.

Представляется более вероятным, что на чувствительность гравиметрического анализа влияют трудности, связанные с отделением небольших количеств осадка от раствора относительно большого объема и с высокой концентрацией других веществ, входящих в состав пробы. В некоторых случаях потери могут быть обусловлены растворимостью осадка. Иногда скорость осаждения столь мала, что гравиметрический метод становится практически непригодным. При получении небольших аморфных осадков их часто трудно скоагулировать. Наконец, при фильтровании раствора большого объема, в котором содержится небольшое количество суспендированного осадка, значительная часть осадка теряется.

Учитывая эти обстоятельства, аналитик должен отказаться от мысли использовать гравиметрические методы для анализа веществ с концентрацией определяемого вещества ниже 0,1%; наилучшие результаты метод дает при концентрации его выше 1%.

Точность гравиметрических методов

Трудно говорить о точности гравиметрических методов вообще, поскольку каждый метод характеризуется своими ошибками, связанными с растворимостью, соосаждением и различиями в химическом составе конечного продукта. Каждый из этих факторов зависит от состава образца. Например, железо в пробе, не содержащей ионов тяжелых металлов, легко определить гравиметрически с ошибкой не более нескольких десятых процента. Однако в присутствии двухзарядных катионов, таких, как цинк, никель, медь, можно ожидать ошибки порядка нескольких процентов или затратить много времени на предотвращение соосаждения этих ионов. Потери за счет растворимости также зависят от состава пробы. В многокомпонентной системе увеличивается вероятность образования комплекса определяемого вещества и компонентов пробы; кроме того, для очистки осадка потребуется больший объем промывной жидкости, что может привести к потере за счет растворимости.

При анализе простых образцов с содержанием определяемого вещества более 1% точность гравиметрического анализа редко удается превзойти с помощью других методов; ошибки в этом случае можно снизить до 0,1—0,2%. При увеличении сложности состава образца ошибки неизбежно возрастают, или приходится затратить массу времени на их преодоление. В этом случае точность гравиметрического метода может оказаться не лучше, а иногда даже хуже точности других аналитических методов.

Специфичность гравиметрического метода

За небольшим исключением, реагенты, используемые в гравиметрии, не очень специфичны; фактически все они *селективны* в том смысле, что способны образовывать осадки с группой ионов.

Если не провести предварительных разделений, каждый ион в такой группе будет мешать определению других ионов. В общем гравиметрические методы анализа менее специфичны, чем некоторые другие методы, которые будут рассмотрены в последующих главах.

Применимость гравиметрических методов

Гравиметрические методы разработаны для большинства неорганических анионов и катионов, а также для нейтральных соединений, таких, как вода, диоксид серы, углекислый газ и иод. Целый ряд органических соединений также легко определить гравиметрически. В качестве примера можно провести определение лактозы в молочных продуктах, салицилатов в лекарственных препаратах, фенолфталеина в слабительных средствах, никотина в ядохимикатах, холестерина в сыворотке крови и бензальдегида в экстрактах миндаля. Гравиметрический анализ — один из наиболее широко используемых методов химического анализа.

Применение гравиметрического метода анализа

Неорганические осадители

В табл. 6-3 перечислены наиболее употребительные неорганические осадители. Эти реагенты обычно используют для получения малорастворимых солей и гидратированных оксидов. Гравиметрической формой служит либо сама соль, либо оксид. На недостаточную специфичность большинства неорганических реагентов ясно указывает множество подчеркнутых соединений в таблице.

Подробные методики гравиметрических определений некоторых неорганических веществ приводятся в гл. 31, опыты 1—5.

Реагенты с восстановительными свойствами

В табл. 6-4 приведены некоторые реагенты, восстанавливающие определяемый компонент до элемента; последний служит гравиметрической формой.

Органические осадители

Для гравиметрического определения неорганических веществ предложен ряд органических реагентов. Как правило, эти реагенты обладают большей селективностью, чем многие неорганические реагенты, приведенные в табл. 6-3.

Таблица 6-3

Некоторые неорганические осадители [4]

Осадитель	Осаждаемый элемент
NH_3 (вод.)	**Be** (BeO), **Al** (Al_2O_3), **Sc** (Sc_2O_3), Cr (Cr_2O_3)*, **Fe** (Fe_2O_3), Ga (Ga_2O_3), Zr (ZrO_2), **In** (In_2O_3), Sn (SnO_2), U (U_3O_8)
H_2S	Cu (CuO)*, **Zn** (ZnO или $ZnSO_4$), **Ge** (GeO_2), As (As_2O_3 или As_2O_5), Mo (MoO_3), Sn (SnO_2)*, Sb (Sb_2O_3 или Sb_2O_5), Bi (Bi_2S_3)
$(NH_4)_2S$	Hg (HgS), Co (Co_3O_4)
$(NH_4)_2HPO_4$	**Mg** ($Mg_2P_2O_7$), Al ($AlPO_4$), Mn ($Mn_2P_2O_7$), Zn ($Zn_2P_2O_7$), Zr, ($Zr_2P_2O_7$), Cd ($Cd_2P_2O_7$), Bi ($BiPO_4$)
H_2SO_4	**Li**, Mn, **Sr Cd, Pb, Ba** (все в виде сульфатов)
H_2PtCl_6	K (K_2PtCl_6, или Pt), Rb (Rb_2PtCl_6), Cs (Cs_2PtCl_6)
$H_2C_2O_4$	Ca (CaO), Sr (SrO), **Th** (ThO_2)
$(NH_4)_2MoO_4$	Cd ($CdMoO_4$)*, Pb ($PbMoO_4$)
HCl	**Ag** (AgCl), Hg (Hg_2Cl_2), Na (в виде NaCl из бутанола), Si (SiO_2)
$AgNO_3$	**Cl** (AgCl), Br (AgBr), I (AgI)
$(NH_4)_2CO_3$	**Bi** (Bi_2O_3)
NH_4SCN	Cu [$Cu_2(SCN)_2$]
$NaHCO_3$	Ru, Os, Ir (осаждаются в виде гидратированных оксидов, восстанавливаются до металлического состояния H_2)
HNO_3	Sn (SnO_2)
H_5IO_6	Hg [$Hg_5(IO_6)_2$]
NaCl, $Pb(NO_3)_2$	F (PbClF)
$BaCl_2$	**SO_4^{2-}** ($BaSO_4$)
$MgCl_2$, NH_4Cl	**PO_4^{3-}** – ($Mg_2P_2O_7$)

Обозначения. Жирным шрифтом выделены элементы или ионы, для которых гравиметрия — наиболее предпочтительный метод определения; в скобках указана их гравиметрическая форма; звездочки означают, что гравиметрический метод используется редко; подчеркнуты наиболее надежные гравиметрические формы.

Известны два класса органических реагентов. Реагенты первого класса образуют малорастворимые комплексные соединения неионного характера, называемые *координационными соединениями.* Реагенты второго класса образуют продукты, в которых связь между неорганическим ионом и реагентом носит в значительной степени ионный характер.

Органические реагенты, образующие малорастворимые координационные соединения, обычно содержат по крайней мере две

Таблица 6-4

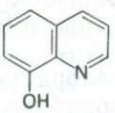
Некоторые восстановители, применяемые в гравиметрическом анализе

Восстановитель	Определяемый элемент
SO_2	Se, Au
SO_2+NH_2OH	Te
NH_2OH	Se
$H_2C_2O_4$	Au
H_2	Re, Ir
HCOOH	Pt
$NaNO_2$	Au
$TiCl_2$	Rh
$SnCl_2$	Hg
Электролитическое восстановление	Co, Ni, Cu, Zn, Ag, In, Sn, Sb, Cd, Re, Bi

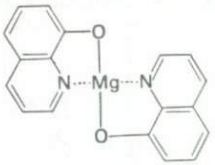
функциональные группы, каждая из которых способна предоставить катиону пару неподеленных электронов. Функциональные группы расположены в молекуле таким образом, что в результате реакции получаются пяти- или шестичленные циклы. Соединения, образующие комплексы такого типа, называют *хелатообразующими реагентами,* а продукты их взаимодействия с катионами — *хелатами.*

Незаряженные координационные соединения обладают сравнительно низкой полярностью, вследствие чего они плохо растворимы в воде и хорошо в органических растворителях. Хелаты, как правило, отличаются малой удельной массой и часто интенсивно окрашены. Координационные соединения не смачиваются водой и поэтому легко теряют влагу при низких температурах, но в то же время их гидрофобные осадки проявляют неприятное с аналитической точки зрения свойство расползаться по стенкам фильтра при промывании. В результате, если не принять мер предосторожности, возможна механическая потеря осадка. Ниже рассматриваются три хелатообразующих реагента.

8-Оксихинолин. Этот реагент, известный также под названием оксин, образует малорастворимые координационные соединения более чем с двумя десятками катионов:

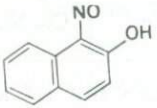


Типичным примером служит соединение оксина с магнием



Растворимость оксихинолинатов металлов изменяется в широких пределах в зависимости от природы катиона и значения pH, поскольку реакция хелатообразования сопровождается выделением протона. Поэтому, регулируя pH при осаждении 8-оксихинолином, можно добиться хорошей селективности.

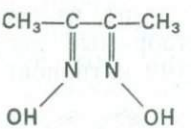
1-Нитрозо-2-нафтол. Этот один из первых селективных органических реагентов предложен в 1885 г.; формула его такова:



При взаимодействии с кобальтом(II) он образует незаряженный хелат кобальта(III) состава CoA_3, где A^- — сопряженное основание реагента. Заметим, что образование осадка сопровождается окислением кобальта 1-нитрозо-2-нафтолом, вследствие чего осадок бывает загрязнен продуктами восстановления реагента. Поэтому принято прокаливать хелат в окислительной атмосфере до Co_3O_4; если же гравиметрической формой служит кобальт в элементном состоянии, прокаливание проводят в восстановительной атмосфере.

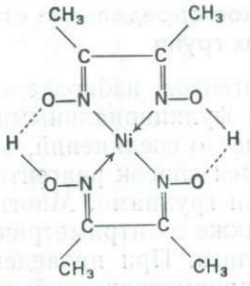
Наиболее важным случаем применения 1-нитрозо-2-нафтола является определение кобальта в присутствии никеля. Некоторые другие ионы, включая ионы висмута(III), хрома(III), ртути(II), олова(IV), титана(III), вольфрама(VI), урана(VI) и ванадия(V), также осаждаются этим реагентом.

Диметилглиоксим. Органическим реагентом с непревзойденной селективностью является диметилглиоксим



Например, в кислой среде малорастворимое координационное соединение с этим реагентом образует только палладий, а в слабо-

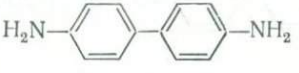
щелочной среде выпадает только соединение никеля. Осадок диметилглиоксимата никеля окрашен в ярко-розовый цвет и имеет следующее строение:



Он настолько объемист, что целесообразно осаждать лишь сравнительно небольшие количества никеля. Этот осадок обладает также досадным свойством расползаться по стенкам при фильтровании и промывании. Он легко высушивается при 110 °С и отвечает составу, соответствующему формуле. Методика определения никеля в стали с использованием диметилглиоксима приведена в гл. 31, опыт 6.

Тетрафенилборат натрия. Важным представителем органических осадителей, образующих солеобразный осадок, является тетрафенилборат натрия. В холодных растворах минеральных кислот этот реагент обладает практически специфическим действием на ионы калия или аммония. Осадки солей калия или аммония стехиометричны, легко фильтруются в вакууме и достигают постоянной массы при температурах 105—120 °С. Мешают определению только ртуть(II), рубидий и цезий, которые следует предварительно удалить.

Бензидин. Другим солеобразующим реагентом является бензидин



Бензидин осаждает сульфат-ион в слабокислой среде в виде $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$. Растворимость осадка быстро увеличивается при повышении температуры и подкислении; оба эти фактора следует тщательно контролировать. Взвешивание осадка можно заменить титрованием стандартным раствором едкого натра. По другому методу анализ заканчивается титрованием бензидина стандартным раствором перманганата. Методы осаждения с использованием бензидина с успехом применяются в присутствии ионов меди,

кобальта, никеля, цинка, марганца(II), железа(II), хрома(III) и алюминия. Бензидин хорошо зарекомендовал себя при быстрых серийных определениях сульфата.

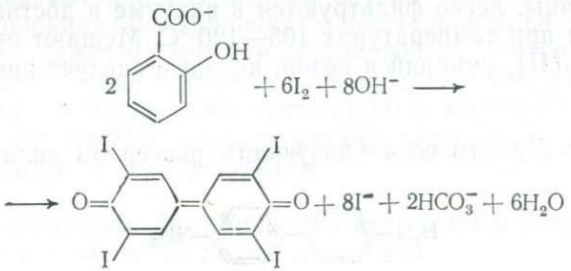
Гравиметрическое определение органических функциональных групп

Предложен ряд реагентов, избирательно реагирующих с некоторыми органическими функциональными группами, что позволяет определить большинство соединений, в состав которых они входят. В табл. 6-5 приведен список реагентов, осаждающих соединения с функциональными группами. Многие из указанных реакций можно использовать также в титриметрическом и спектрофотометрическом методах анализа. При проведении единичных анализов часто предпочитают гравиметрический метод, поскольку в этом случае нет необходимости в калибровке или стандартизации (см. выше).

Гравиметрические методы определения отдельных органических соединений

В этом разделе описаны типичные примеры определения некоторых органических соединений.

Определение салициловой кислоты. Салициловую кислоту растворяют в растворе карбоната натрия и после добавления иода дают постоять. При этом протекает реакция



Желтый осадок тетраиодфениленхинона отфильтровывают, высушивают и взвешивают. Этим методом можно определить ацетилсалициловую кислоту (аспирин) после ее гидролиза до салициловой кислоты.

Определение никотина. Никотин в ядохимикатах или продуктах табачного производства можно определить осаждением с кремневольфрамовой кислотой после отгонки с водяным паром из пробы.

Таблица 6-5

Гравиметрические методы определения органических функциональных групп

Функциональная группа	Сущность метода	Реакция и гравиметрическая форма (подчеркнута)
Карбонильная	Взвешивание осадка с 2,4-динитрофенилгидразином	$RCHO + H_2NNHC_6H_3(NO_2)_2 \longrightarrow \underline{R-CH=NNHC_6H_3(NO_2)_2}$ (тв.) $+ H_2O$ (аналогично реагирует RCOR′)
Ароматическая карбонильная	Взвешивание CO_2, образующегося при 230 °С в хинолине. CO_2 отгоняют, поглощают и взвешивают	$ArCHO \xrightarrow[CuCO_3]{230\ ^\circ C} Ar + \underline{CO_2}$ (газ)
Метокси- и этоксигруппы	Взвешивание AgI, образующегося после отгонки и разложения CH_3I или C_2H_5I	$ROCH_3 + HI \longrightarrow ROH + CH_3I$ $RCOOCH_3 + HI \longrightarrow RCOOH + CH_3I$ $ROC_2H_5 + HI \longrightarrow ROH + C_2H_5I$ $\Big\} CH_3I + Ag^+ + H_2O \longrightarrow \underline{AgI}$ (тв.) $+ CH_3OH$
Ароматическая нитрогруппа	Определение потери Sn	$RNO_2 + \frac{3}{2}\underline{Sn}$ (тв.) $+ 6H^+ \longrightarrow RNH_2 + \frac{3}{2}Sn^{4+} + 2H_2O$
Азогруппа	Определение потери Cu	$RN=NR' + \underline{2Cu}$ (тв.) $+ 4H^+ \longrightarrow RNH_2 + R'NH_2 + 2Cu^{2+}$
Фосфатная	Взвешивание соли Ba	$ROP(OH)_2 + Ba^{2+} \longrightarrow \underline{ROPO_2Ba}$ (тв.) $+ 2H^+$
Сульфогруппа	Взвешивание $BaSO_4$ после восстановления HNO_2	$RNHSO_3H + HNO_2 + Ba^{2+} \longrightarrow ROH + \underline{BaSO_4}$ (тв.) $+ N_2 + 2H^+$
Сульфиновая	Взвешивание Fe_2O_3 после прокаливания сульфината Fe^{3+}	$3ROSO_3H + Fe^{3+} \longrightarrow (ROSO)_3Fe + 3H^+$ $(ROSO)_3Fe \xrightarrow[O_2]{} CO_2 + H_2O + SO_2 + \underline{Fe_2O_3}$ (тв.)

Осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают до смеси окислов $SiO_2 \cdot 12WO_3$, а затем взвешивают.

Определение фенолфталеина. Стандартный метод определения фенолфталеина в слабительных препаратах включает экстракцию спиртом с последующим выпариванием досуха. Фенолфталеин затем растворяют в разбавленном растворе щелочи и осаждают в виде тетраиодида, добавляя раствор иода. Продукт можно высушить до постоянной массы при 110 °С.

Методы отгонки

Наиболее известны два гравиметрических метода, основанные на отгонке — определение воды и определение углекислого газа.

Вода количественно удаляется из большинства неорганических соединений при их прокаливании. Прямой метод определения основан на поглощении воды каким-либо твердым осушителем, по увеличению массы которого судят о массе воды. Прибор для проведения этой операции описан в гл. 27.

Косвенный метод, основанный на потере массы образцом при прокаливании, дает менее удовлетворительные результаты. В этом случае приходится предполагать, что вода — единственный отгоняемый компонент. Такое допущение часто необоснованно, так как при прокаливании многие вещества разрушаются и при этом происходит потеря массы, не связанная с наличием воды.

Карбонаты обычно разлагаются кислотами с образованием углекислого газа, который легко удаляется из раствора при нагревании. Как и в прямом методе определения воды, массу углекислого газа устанавливают по увеличению массы твердого поглотителя. В качестве поглотителя углекислого газа служит аскарит [5], представляющий собой асбест, пропитанный едким натром:

$$2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O.$$

Поглотительная трубка должна также содержать осушитель для предотвращения потери выделяемой воды.

Сульфиды и сульфиты также можно определять методом отгонки. В этом случае после обработки пробы кислотой сероводород или диоксид серы удаляют из раствора и поглощают подходящим абсорбентом.

ЗАДАЧИ

* 1. Выразите гравиметрические факторы в каждом из следующих примеров, используя приводимые формулы:

Определяется	Взвешивается	Определяется	Взвешивается
а) $Na_2B_4O_7$	KBF_4	г) SiF_4	$SiO_2 \cdot 12MoO_3$
б) Nb	Nb_2O_5	д) Mo	$SiO_2 \cdot 12MoO_3$
в) Nb_2O_3	Nb_2O_5	е) P	$Zn_2P_2O_7$

2. Выразите гравиметрические факторы в каждом из следующих примеров, используя приводимые формулы:

Определяется	Взвешивается	Определяется	Взвешивается
а) Tb	Tb_4O_7	г) $C_2H_6S_2$	$BaSO_4$
б) $C_6H_6Cl_6$	AgCl	д) Rh_2SO_4	$RhB(C_6H_5)_4$
в) Co_3O_4	$Co_2P_2O_7$	е) Hg_2Cl_2	$Hg_3(AsO_4)_2$

* 3. Выразите гравиметрические факторы, если определяют $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$, а гравиметрической формой служат приведенные ниже соединения.

а) Fe_2O_3,
б) SiO_2,
в) Al_2O_3,
г) $Al(C_9H_6ON)_3$.

4. Выразите гравиметрические факторы, если определяют $Co_3As_2O_8 \cdot 8H_2O$, а гравиметрической формой служат указанные ниже соединения.

а) As_2S_3,
б) $MgNH_4AsO_4$,
в) $Mg_2As_2O_7$,
г) H_2O,
д) Co_3O_4,
е) $CoSO_4$.

* 5. Для расчета процентного содержания $CuCrO_4 \cdot 2CuO \cdot 2H_2O$ выразите с помощью химических формул гравиметрические факторы, если гравиметрической формой служат следующие соединения:

а) Cu,
б) $Ag_2Cr_2O_7$,
в) $PbCrO_4$,
г) H_2O,
д) $Cu_2(SCN)_2$,
е) CuO.

* 6. При использовании какой гравиметрической формы (задача 5) будет получена максимальная масса продукта из одного и того же количества $CuCrO_4 \cdot 2CuO \cdot 2H_2O$. Какая гравиметрическая форма обеспечивает минимальное количество продукта?

7. Какое количество Ag_2SO_4 можно получить из 0,420 г.

а) K_2SO_4?
б) $AgNO_3$?
в) $Na[Ag(CN)_2]$?
г) $Ag[Ag(CN)_2]$?

* 8. После обработки 9,75 г пестицида избытком KI получено 0,186 г TlI. Рассчитайте процентное содержание Tl_2SO_4 в пробе.

9. Рассчитайте процентное содержание меди в образце руды, если из 0,864 г пробы получено 0,397 г $Cu_2(SCN)_2$.

* 10. Серу, содержащуюся в трех таблетках сахарина ($C_7H_5NO_3S$) общей массой 0,118 г, сначала окислили, а затем осадили в виде $BaSO_4$. Рассчитайте среднюю массу сахарина в таблетке, если получено 0,150 г $BaSO_4$.

11. Иодид-ион из 4,13 г пробы, содержащей также хлорид-ион, действуя избытком брома, превратили в иодат по реакции

$$3H_2O + 3Br_2 + I^- \longrightarrow 6Br^- + IO_3^- + 6H^+.$$

Непрореагировавший бром удалили кипячением, затем добавили избыток хлорида бария и в результате получили 0,0810 г $Ba(IO_3)_2$. Рассчитайте процентное содержание иодида калия в исходной пробе.

* 12. Какой объем 1%-ного (m/v) раствора диметилглиоксима ($C_4H_8N_2O_2$) следует добавить для осаждения из раствора, содержащего 100 мг $NiCl_2$, полагая, что для количественного выделения катиона необходим 5,0%-ный избыток реагента?

13. Какой объем 4%-ного (*m*/*v*) раствора 8-оксихинолина (C_9H_7NO) следует добавить для осаждения Al^{3+} из раствора, содержащего 80 мг $Al_2(SO_4)_3$, полагая, что для количественного выделения катиона необходим 10,0%-ный избыток реагента? (Молярное соотношение реагента и Al^{3+} в осадке равно 3 : 1.)

***14.** Для понижения потерь за счет растворимости необходим 10%-ный избыток реагента. Какой объем указанных растворов требуется для осаждения сульфат ионов из 1,00 г проб, содержащих 20,0% $Al_2(SO_4)_3$:

а) 0,120 М раствор $BaCl_2$?

б) 3,25%-ный (*m*/*v*) раствор $BaCl_2 \cdot 2H_2O$?

15. Кобальт из 0,50 г образца, содержащего предположительно около 2,00% Co_3O_4, осажден 1-нитрозо-2-нафтолом ($C_{10}H_7NO_2$). Какой объем 0,70%-ного (*m*/*v*) раствора реагента в ледяной уксусной кислоте следует добавить, если для уменьшения потери за счет растворимости необходим 10%-ный избыток реагента? (Молярное соотношение реагента и Co в осадке равно 3 : 1.)

***16.** Для определения оксикарбоната висмута $(BiO)_2CO_3$ в лекарственном препарате 0,200 г образца растворили в разбавленной азотной кислоте и осадили Bi^{3+} в виде BiOCl добавлением Cl^-. Найдено, что после высушивания при 100 °C масса осадка равна 0,0512 г. Рассчитайте процентное содержание $(BiO)_2CO_3$ в образце.

17. После соответствующей предварительной обработки уран из 0,434 г образца, содержащего минерал карнотит $[K_2(UO_3)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O]$, был осажден в виде оксалата. После прокаливания получили 0,163 г U_3O_8.

а) Рассчитайте процентное содержание карнотита в пробе.

б) Сколько килограммов ванадия содержится в тонне породы?

***18.** 0,543 г пробы, содержащей CdS и инертную примесь, прокалили на воздухе для количественного превращения CdS в $CdSO_4$. Масса остатка после прокаливания 0,674 г. Рассчитайте процентное содержание Cd в пробе.

19. 0,424 г пробы, содержащей эпсомит ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) и инертную примесь, количественно обезвоживали нагреванием в токе сухого воздуха. Воздух затем пропускали через трубку, заполненную осушителем. Первоначально масса трубки была равна 21,472 г, после поглощения воды — 21,593 г. Рассчитайте процентное содержание $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в пробе, полагая, что единственным источником воды в ней был минерал.

***20.** 1,778 г пробы, содержащей минерал гидроцеруссит $[2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2]$, нагрели до температуры, при которой произошло ее разложение до PbO:

$$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2\,(\text{тв.}) \longrightarrow 3PbO\,(\text{тв.}) + 2CO_2 + H_2O.$$

Масса прокаленного остатка 1,549 г.

а) Рассчитайте процентное содержание гидроцеруссита в пробе.

б) Сколько килограммов свинца содержится в тонне анализируемого материала?

21. Для разрушения органических веществ, содержащихся в 5,14 г образца присыпки для ног, его обработали смесью хлорной и азотной кислот; высвободившийся цинк осадили в виде $ZnNH_4PO_4$. После прокаливания отфильтрованного осадка получили 0,317 г $Zn_2P_2O_7$. Рассчитайте процентное содержание ундецилената цинка $Zn(C_{11}H_{19}O_2)_2$ в пробе.

***22.** Хлоромицитин, входящий в состав глазной мази, представляет собой антибиотик, состав которого выражается формулой $C_{11}H_{12}O_5N_2Cl_2$. Для разрушения органического вещества и освобождения хлорида в запаянной ампуле нагрели 1,03 г мази с металлическим натрием. После растворения прокаленной смеси в воде обуглившийся осадок отфильтровали. Хлорид затем осадили с помощью $AgNO_3$ в 0,0129 г AgCl. Рассчитайте процентное содержание хлоромицигина в пробе.

23. Двадцать таблеток содержащего железо лекарственного препарата общей массой 21,3 г размельчили и тщательно перемешали до получения однородной массы. Затем 3,13 г порошка растворили в HNO_3; раствор нагрели для окисления Fe до трехвалентного состояния и добавили раствор аммиака для осаж-

дения $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$. После прокаливания масса Fe_2O_3 оказалась равной 0,334 г. Сколько миллиграммов $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ содержалось в среднем в каждой таблетке?

* **24.** Для определения содержания фосфора в удобрении 0,217 г пробы разложили горячей концентрированной азотной кислотой. После разбавления полученного раствора PO_4^{3-} осадили в виде соли хинолина с фосфомолибденовой кислотой $(C_9H_7N)_2H_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. Масса отфильтрованного и высушенного осадка оказалась равной 0,684 г. Рассчитайте процентное содержание P_2O_5 в пробе.

25. Для определения нитробензола 0,677 г пробы разбавили смесью HCl и метанола и ввели в раствор 0,834 г чистого Sn. После нагревания в колбе с обратным холодильником в течение часа раствор охладили и профильтровали. Масса непрореагировавшего Sn оказалась равной 0,619 г. Рассчитайте процентное содержание $C_6H_5NO_2$ в пробе.

$$2C_6H_5NO_2 + 3Sn\,(тв.) + 12H^+ \longrightarrow 2C_6H_5NH_2 + 4H_2O + 3Sn^{4+}.$$

26. Было отобрано 25 таблеток аспирина общей массой 8,75 г. После измельчения до пудры и перемешивания до однородной масы 0,384 г пробы нагрели в колбе с обратным холодильником в течение 20 мин с водным раствором Na_2CO_3; при этом аспирин ($C_9H_8O_4$) превращался в салициловую кислоту ($C_7H_6O_3$). Затем тальк и другие инертные ингредиенты отфильтровали; к раствору добавили иод и оставили стоять в течение часа. Образовавшийся тетраиодфениленхинон $(C_6H_2I_2O)_2$ после фильтрования и высушивания весил 0,686 г. Рассчитайте среднее число гран аспирина в одной таблетке (1,00 гран=0,0648 г). При вычислении гравиметрического фактора следует опираться на число молей аспирина, требующихся для получения каждого моля тетраиодфениленхинона; см. уравнение реакции, приведенное на стр. 162.

* **27.** Раствор серной кислоты был стандартизирован осаждением SO_4^{2-} из аликвотной части объемом 100 мл в виде $BaSO_4$. Масса прокаленного осадка $BaSO_4$ равна 0,473 г. Какова молярная концентрация раствора H_2SO_4?

28. Для определения содержания KCNO в гербициде 2,14 г препарата растворили в воде и добавили избыток гидрохлорида семикарбазида. Реакция:

$$NH_2CONHNH_3^+ + CNO^- \longrightarrow NH_2CONHNHCONH_2\,(тв.).$$

Полученный осадок отфильтровали, промыли и высушили, масса его оказалась равной 0,217 г. Рассчитайте процентное содержание KCNO в пробе.

* **29.** После высушивания в термостате было найдено, что образец содержал 5,35% H_2O. Из 1,04 г высушенного образца почвы после соответствующих операций получено 0,584 г SiO_2 и 1,97 г $CaCO_3$. Рассчитайте процентное содержание Si и Ca в высушенном и исходном невысушенном образце.

30. Найдено, что в высушенном образце удобрения общее содержание фосфора составляет 16,3% в пересчете на P_2O_5. Исходная невысушенная проба содержит 3,47% воды.

а) Каково процентное содержание P_2O_5 в невысушенном образце?

б) Каково процентное содержание суперфосфата $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ в невысушенном образце?

* **31.** После растворения 0,998 г пробы, содержащей $Al_2(SO_4)_3 \cdot MgSO_4$ и инертный материал, Al^{3+} и Mg^{2+} осадили 8-оксихинолином. Масса $Al(C_9H_6NO)_3$ и $Mg(C_9H_6NO)_2$ после фильтрования и высушивания при 300 °C равна 0,8746 г. Осадок затем прокалили для переведения обоих оксихинолинатов в Al_2O_3 и MgO, масса которых оказалась равной 0,1067. Рассчитайте процентное содержание $Al_2(SO_4)_3$ и $MgSO_4$ в пробе.

32. Растворили 1,34 г пробы, содержащей KCl, KI и инертный материал, и обработали раствор избытком $AgNO_3$. После фильтрования, промывания и высушивания суммарная масса осадка AgI и AgCl составляла 1,047 г. Осадок затем нагрели в токе Cl_2 для количественного переведения AgI в AgCl. Осадок весил 0,843 г. Рассчитайте процентное содержание KCl и KI в пробе.

* 33. Растворили 0,894 г пробы, содержащей только $Al_2(SO_4)_3$ и $BeSO_4$, и к раствору добавили аммиак. Гидратированные оксиды обоих катионов отфильтровали, промыли и прокалили до BeO и Al_2O_3. Осадок весил 0,2347 г. Рассчитайте процентное содержание $Al_2(SO_4)_3$ и $BeSO_4$ в пробе.

34. К 50 мл водного раствора $Ba(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$ добавили избыток $(NH_4)_2CrO_4$. Осадок $PbCrO_4$ и $BaCrO_4$ отфильтровали, промыли и высушили; масса его оказалась равной 0,3696 г. При обработке другой 50-мл порции того же раствора разбавленной серной кислотой получили осадок $BaSO_4$ и $PbSO_4$ общей массой 0,3445 г. Рассчитайте концентрацию в мг/мл нитрата бария и нитрата свинца в исходном растворе.

* 35. 2,621 г пробы, содержащей NaBr, $NaBrO_3$ и инертный материал, растворили в воде и разбавили точно до 250 мл. При добавлении $NaHSO_3$ и кислоты к 50 мл раствора BrO_3^- превратился в Br^-:

$$BrO_3^- + 3HSO_3^- \longrightarrow Br^- + 3SO_4^{2-} + 3H^+.$$

К раствору добавили избыток $AgNO_3$ и при этом получили 0,331 г AgBr. При подкислении другой 50 мл порции раствором H_2SO_4 выделился бром:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O.$$

Соотношение Br^- и BrO_3^- в исходной пробе было таково, что остался избыток непрореагировавшего Br^-. После удаления Br_2 кипячением оставшийся Br^- осадили в виде AgBr, масса которого оказалась равной 0,102 г. Рассчитайте процентное содержание NaBr и $NaBrO_3$ в пробе.

36. Индий и теллур из 0,400 г пробы, содержащей только In_2O_3 и TeO_2, осадили 8-оксихинолином. Масса смеси $In(C_9H_6ON)_3$ и $TeO(C_9H_6ON)_2$ оказалась равной 1,530 г. Рассчитайте процентное содержание оксидов обоих элементов в пробе.

* 37. Сколько граммов этилоксалата $(C_2H_5)_2C_2O_4$ нужно взять для гомогенного осаждения кальция в виде оксалата из 0,200 г пробы, содержащей 15,0% CaO? (См. реакцию в табл. 6-2.) Учтите 10%-ный избыток реагента.

38. Сколько граммов тиоацетамида нужно взять для гомогенного осаждения As_2S_3 из 100,0 мл 0,100 М раствора H_3AsO_3, если после осаждения концентрация H_2S должна составлять 0,100 М? (Реакцию см. в табл. 6-2.)

* 39. Для определения Se можно предложить гравиметрический метод, в котором этот элемент окисляется до SeO_4^{2-} и осаждается в виде Ag_2SeO_4 ($ПР = 5{,}6 \cdot 10^{-8}$). Предположим, что навеска пробы содержит около 0,100 г Se и после окисления до SeO_4^{2-} добавлено такое количество $AgNO_3$, которого было бы достаточно для полного осаждения; концентрация оставшегося после осаждения раствора 0,200 М $AgNO_3$; конечный объем 80 мл.

а) Рассчитайте потерю Se в граммах за счет растворимости осадка. (Допускается, что SeO_4^{2-} в маточном растворе не реагирует с H_3O^+.)

б) Какова масса Se, потерянного при промывании осадка четырьмя порциями воды по 10 мл за счет растворимости Ag_2SeO_4? (Допускается, что промывная жидкость не содержит $AgNO_3$ и насыщена относительно Ag_2SeO_4.)

в) Какова относительная ошибка анализа, обусловленная растворимостью осадка?

40. Произведение растворимости PbOHBr равно $2{,}0 \cdot 10^{-15}$.

$$PbOHBr\ (тв.) \rightleftharpoons Pb^{2+} + OH^- + Br^-.$$

В 100 мл раствора, содержащего 0,400 г $Pb(NO_3)_2$, свинец определили добавлением Br^- при $[H_3O^+] = 1{,}00 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л; после окончания осаждения получилось 200 мл раствора с концентрацией KBr 0,0200 М.

а) Рассчитайте массу неосадившегося $Pb(NO_3)_2$ в растворе и обусловленную этим относительную ошибку анализа.

б) Каковы были бы потери $Pb(NO_3)_2$ при промывании осадка четырьмя порциями по 10 мл буферного раствора с $[H_3O^+] = 1{,}00 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л (допускается, что промывная жидкость не содержит Br^- и насыщена относительно PbOHBr)?

в) Какова суммарная относительная ошибка анализа, обусловленная растворимостью в растворителе и в промывной жидкости?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chem. Rev., 2, 217 (1925).
2. *Nielsen A. E.,* The Kinetics of Precipitation, New York, The Macmillan Company, 1964.
3. *Duval C.,* Inorganic Thermogravimetric Analysis, 2d ed., New York, Elsevier Publishing Company, 1962.
4. *Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И.* Практическое руководство по неорганическому анализу. — М.: Госхимиздат, 1966.

Введение в титриметрические методы анализа

Количественный анализ, основанный на измерении объема, называется объемным, или титриметрическим. Титриметрические методы применяются более широко, чем гравиметрические, поскольку обычно они являются более быстрыми и удобными и, кроме того, часто обладают такой же точностью.

Основные понятия

Титрование — процесс, в котором количество нужного вещества определяют по количеству израсходованного стандартного реагента. Обычно титрование проводят, осторожно добавляя реагент известной концентрации, пока реакция с определяемым веществом не закончится, а затем измеряют объем стандартного реагента. Иногда, если это удобно или необходимо, добавляют избыток реагента и затем *обратным титрованием* другим реагентом известной концентрации определяют не вступивший в реакцию избыток первого реагента.

Раствор реагента с точно известной концентрацией, применяемый для титрования, называют *стандартным раствором*. Точность, с которой известна его концентрация, ограничивает точность метода в целом, поэтому приготовлению стандартных растворов уделяется много внимания. Концентрацию стандартного раствора устанавливают либо прямо, либо косвенно:

1) растворением тщательно взвешенного количества чистого реагента и разбавлением до точно известного объема;
2) титрованием раствора, содержащего взвешенное количество соединения, раствором реагента.

В любом из этих методов в качестве эталона требуется химическое соединение высокой степени чистоты, называемое *первичным стандартом*. Процесс определения концентрации стандартного рас-

твора титрованием первичным стандартом называется *стандартизацией.*

Цель любого титрования — добавление стандартного раствора в количестве, химически эквивалентном количеству реагирующего с ним вещества. Это условие достигается в *точке эквивалентности.* Например, при титровании хлорида натрия нитратом серебра точка эквивалентности достигается в том случае, если на каждый грамм-ион хлорида, присутствующего в пробе, добавлен один грамм-ион серебра. При титровании серной кислоты гидроксидом натрия до точки эквивалентности на каждый грамм-моль кислоты добавляют два грамм-моля щелочи.

Точка эквивалентности — это понятие теоретическое; чтобы определить практически ее положение, наблюдают за изменением физического свойства, связанного с эквивалентностью. Эти изменения становятся заметными лишь в *конечной точке* титрования. Обычно полагают, что разность объемов в точке эквивалентности и в конечной точке будет мала, но все же она существует благодаря неадекватности изменения физического свойства и нашей способности наблюдать его; в результате возникает ошибка титрования.

Обычно при определении конечной точки титрования используют дополнительное химическое соединение, обладающее способностью изменять свою окраску при изменении концентрации вблизи точки эквивалентности. Такое вещество называют *индикатором.*

Реакция и реагенты, применяемые в титриметрическом анализе

Титриметрические методы в зависимости от типа реакций, лежащих в основе каждого метода, подразделяют на 4 класса: осадительные, нейтрализации (кислотно-основные), комплексометрические и окислительно-восстановительные. Они отличаются друг от друга природой используемых равновесий, индикаторами, реагентами и первичными стандартами, а также способом определения эквивалентной массы.

Первичные стандарты

Правильность результатов титриметрического анализа существенно зависит от первичного стандарта, применяемого для установления (прямого или косвенного) концентрации стандартного раствора. Вещества, которые могут рассматриваться как хорошие первичные стандарты, должны удовлетворять ряду важных требований:

1. Они должны иметь самую высокую степень чистоты, и, более того, должны существовать доступные и надежные методы, подтверждающие их чистоту.

2. Быть устойчивыми, т. е. не подвергаться воздействию компонентов атмосферы.

3. Не содержать гидратную воду. Гигроскопичное или склонное к выветриванию вещество трудно высушить и взвесить.

4. Быть легкодоступными (умеренная цена).

5. Иметь достаточно высокую эквивалентную массу. Масса вещества, требующегося для стандартизации или приготовления раствора данной концентрации, тем больше, чем выше его эквивалентная масса. Поскольку при увеличении массы относительная ошибка взвешивания уменьшается, высокая эквивалентная масса способствует уменьшению ошибок взвешивания.

Лишь немногие вещества удовлетворяют или почти удовлетворяют этим требованиям, и поэтому число веществ, пригодных в качестве первичных стандартов, ограничено.

В некоторых случаях вместо первичных стандартов приходится использовать менее чистые вещества. Степень чистоты такого *вторичного стандарта* должна быть установлена путем тщательного анализа.

Употребление терминов «первичный» и «вторичный» стандарт — источник разногласий среди химиков. Некоторые из них называют первичным стандартом сравнительно небольшое число соединений, обладающих перечисленными в начале этого раздела свойствами (см., например, [1]), а вторичными стандартами — вещества, состав которых достоверно известен. Другие предпочитают рассматривать все вещества известной квалификации как первичные стандарты и к вторичным стандартам относят растворы с известной концентрацией. Мы предпочитаем первую систему терминов.

Стандартные растворы

Идеальный стандартный раствор для титриметрического анализа должен обладать следующими свойствами:

1. После приготовления его концентрация не должна изменяться при длительном хранении (в течение нескольких месяцев или лет) без повторной стандартизации.

2. Быстро реагировать с определяемым веществом, чтобы период ожидания после добавления каждой порции реагента не был слишком большим.

3. Реакция между реагентом и определяемым веществом должна протекать достаточно полно. Как вскоре будет показано, удовлетворительная фиксация конечной точки связана с выполнением именно этого условия.

4. Реакция между реагентом и определяемым веществом должна протекать стехиометрически, иначе по данным титриметрического анализа нельзя будет непосредственно рассчитать массу определяемого вещества. Это требование означает отсутствие побочных реакций между реагентом и определяемым веществом или другими компонентами раствора.

5. Должен существовать метод определения точки эквивалентности в реакции между реагентом и определяемым веществом, т. е. необходим удовлетворительный метод фиксации конечной точки.

Лишь немногие из применяемых в настоящее время реагентов полностью удовлетворяют всем этим требованиям.

Конечная точка в титриметрических методах

Конечную точку титрования определяют путем наблюдения за изменением какого-либо физического свойства в точке эквивалент-

ности или вблизи нее. Чаще всего конечную точку фиксируют по изменению окраски реагента, определяемого вещества или индикатора. Для нахождения точки эквивалентности используют изменение и других физических свойств, таких, как электродный потенциал, электропроводность, температура и показатель преломления.

Изменение концентраций в процессе титрования

В конечной точке титрования происходит заметное изменение концентрации по крайней мере одного из реагирующих веществ. В большинстве (но не во всех) случаев определения конечной точки особенно важны изменения, происходящие в непосредственной близости от точки эквивалентности. Для иллюстрации этой мысли во втором и третьем столбцах табл. 7-1 приведены данные, показывающие изменение концентраций ионов водорода и гидроксила при титровании 50,0 мл 0,100 М раствора соляной кислоты стандартным 0,100 М раствором NaOH. Чтобы подчеркнуть, что нас интересуют *относительные* изменения концентраций, добавляют такой

Таблица 7-1

Изменения концентрации при титровании[а]

Объем 0,100 М раствора NaOH, мл	Концентрация H_3O^+, моль/л	Концентрация OH^-, моль/л	pH	pOH
0,0	$1{,}0\cdot10^{-1}$	$1{,}0\cdot10^{-13}$	1,00	13,00
40,9	$1{,}0\cdot10^{-2}$	$1{,}0\cdot10^{-12}$	2,00	12,00
49,01	$1{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-11}$	3,00	11,00
49,90	$1{,}0\cdot10^{-4}$	$1{,}0\cdot10^{-10}$	4,00	10,00
49,990	$1{,}0\cdot10^{-5}$	$1{,}0\cdot10^{-9}$	5,00	9,00
49,9990	$1{,}0\cdot10^{-6}$	$1{,}0\cdot10^{-8}$	6,00	8,00
50,0000	$1{,}0\cdot10^{-7}$	$1{,}0\cdot10^{-7}$	7,00	7,00
50,0010	$1{,}0\cdot10^{-8}$	$1{,}0\cdot10^{-6}$	8,00	6,00
50,010	$1{,}0\cdot10^{-9}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$	9,00	5,00
50,10	$1{,}0\cdot10^{-10}$	$1{,}0\cdot10^{-4}$	10,00	4,00
51,01	$1{,}0\cdot10^{-11}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$	11,00	3,00
61,1	$1{,}0\cdot10^{-12}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$	12,00	2,00

[а] Эти данные полезны только для иллюстративных целей, однако нетрудно понять, что получить их в лаборатории не представляется возможным, так как измерить до шестой значащей цифры объемы и нормальности растворов обычно невозможно.

объем реагента, который вызывает десятикратное увеличение или уменьшение концентрации реагирующих веществ. Оказалось, что для уменьшения концентрации ионов водорода от 0,100 М до 0,0100 М необходимо добавить 40,91 мл щелочи. Для понижения концентрации до 0,00100 М требуется дополнительно 8,1 мл; на следующем этапе десятикратное уменьшение концентрации вызывает добавление 0,89 мл и т. д. Одновременно наблюдается аналогичное изменение концентрации гидроксил-ионов.

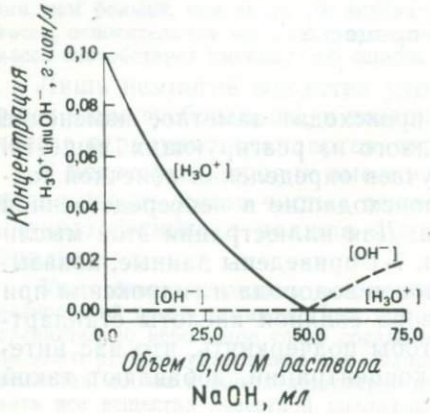


Рис. 7-1. Изменение концентраций реагирующих веществ при титровании 50,00 мл 0,100 М раствора HCl 0,100 М раствором NaOH.

Из данных табл. 7-1 ясно, что вблизи точки эквивалентности наблюдаются наиболее высокие относительные изменения концентраций реагирующих веществ. В большинстве случаев успешная фиксация конечной точки определяется величиной этого изменения.

На рис. 7-1 приведен график изменения концентраций, построенный по данным табл. 7-1. Каждое деление на ординате этого графика поневоле должно иметь большую цену, чтобы вся шкала охватывала огромный интервал изменений концентраций реагентов. В результате изменения, наблюдающиеся в наиболее интересующей нас области, в точке эквивалентности, остаются неясными.

Для того чтобы яснее представить изменения в этой области, концентрации удобнее выразить не в линейном, а в логарифмическом виде. Поскольку они обычно меньше единицы, целесообразно пользоваться отрицательным логарифмом, так как эта функция выражает концентрацию в виде небольшого положительного числа. Отрицательный логарифм (при основании 10) молярной концентрации известен как ее *p-функция*. Величины pH и pOH даны в двух последних столбцах табл. 7-1.

Пример. Рассчитайте p-функции каждого из ионов в растворе 0,020 М по NaCl и 0,0054 М по HCl:

1) $[H_3O^+] = 0,0054 = 5,4 \cdot 10^{-3}$,

$$pH = -\lg [H_3O^+] = -\lg (5,4 \cdot 10^{-3}) =$$
$$= -\lg 5,4 - \lg 10^{-3} = -0,73 - (-3,00) = 2,27$$

(заметьте, что в найденном результате оставлены три значащие цифры, хотя для $[H_3O^+]$ были даны только две (стр. 92)),

2) $[Na^+] = 0,020 = 2 \cdot 10^{-2}$,

$$pNa = -\lg (2 \cdot 10^{-2}) = -\lg 2,0 - \lg 10^{-2} = -0,30 + 2,00 = 1,70.$$

3) $[Cl^-] = 0{,}020 + 0{,}0054 = 0{,}0254$,

$$pCl = -\lg(2{,}54 \cdot 10^{-2}) = -\lg 2{,}54 - \lg 10^{-2} = -0{,}405 + 2{,}00 = 1{,}60.$$

Пример. Рассчитайте $[Ag^+]$ в растворе, если pAg=6,372:

$$pAg = -\lg[Ag^+] = 6{,}372,$$

$$\lg[Ag^+] = -6{,}372 = -7{,}000 + 0{,}628,$$

$$[Ag^+] = \text{antlg}(-7{,}000) \cdot \text{antlg}(0{,}628) = 10^{-7} \cdot 4{,}246 = 4{,}25 \cdot 10^{-7}.$$

(Способ округления см. на стр. 93).

Если концентрация иона выше 1 г-ион/л, его p-функция будет отрицательным числом. Например, в 2,0 М растворе HCl

$$[H_3O^+] = 2{,}0 \text{ г-ион/л},$$

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg 2{,}0 = -0{,}30.$$

Если величины pH и pOH, приведенные в табл. 7-1, нанести на график относительно объема добавленного реагента, то получим кривую, дающую более ясную картину изменений, происходящих в растворе вблизи точки эквивалентности: здесь наблюдается резкое увеличение pH и соответствующее уменьшение pOH.

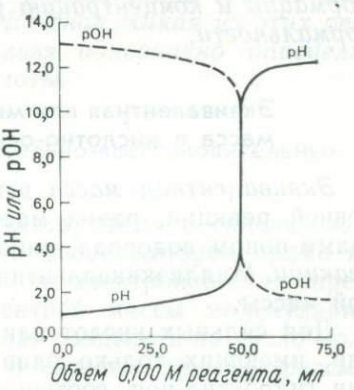


Рис. 7-2. Кривая титрования 50,0 мл 0,100 М раствора HCl 0,100 М раствором NaOH.

Кривые, подобные изображенным на рис. 7-2, называются *кривыми титрования*. График, построенный по аналогичным данным, для окислительно-восстановительного, осадительного или комплексометрического титрования имеет те же характеристики. В следующих главах приводятся и обсуждаются типичные примеры кривых титрования.

Большой интерес для химика-аналитика имеет форма кривой титрования и особенно величина скачка pH в точке эквивалентности, поскольку эти факторы определяют, насколько легко и правильно можно зафиксировать конечную точку. Легкость, с которой можно обнаружить изменение физического свойства и тем самым конечную точку, обычно непосредственно связана с величиной и скоростью изменения p-функции. Как правило, конечную точку легче всего зафиксировать при больших изменениях p-функции, происходящих в небольшом интервале объемов реагента.

Расчеты в титриметрических методах

Для подготовки к изучению предлагаемого материала студенту полезно прочитать те разделы гл. 2, которые посвящены единицам массы и концентрации.

Часто химики используют *эквивалентную массу* (или *миллиэквивалентную массу*) как основу расчетов в титриметрическом методе; соответствующей единицей концентрации является *нормальность*. Способ выражения этих единиц зависит от типа реакции, лежащей в основе анализа, т. е. от того, будет ли это реакция кислотно-основная, окислительно-восстановительная, осаждения или комплексообразования. Более того, необходимо точно знать поведение вещества в химической реакции, чтобы однозначно определить его эквивалентную массу. Если вещество может вступать в более чем одну реакцию, оно будет иметь несколько эквивалентных или миллиэквивалентных масс. *Поэтому эквивалентную и миллиэквивалентную массу вещества всегда находят, исходя из конкретной химической реакции. Если тип реакции не установлен, эквивалентную массу вычислить нельзя. При отсутствии этой информации и концентрацию раствора нельзя выразить в единицах нормальности.*

Эквивалентная или миллиэквивалентная масса в кислотно-основных реакциях

Эквивалентная масса вещества, участвующего в кислотно-основной реакции, равна массе, которая либо реагирует с одним грамм-ионом водорода, либо вызывает его образование в *данной реакции*. Миллиэквивалентная масса составляет 1/1000 эквивалентной массы.

Для сильных кислот или оснований и для кислот или оснований, имеющих только один реакционноспособный ион водорода или гидроксил-ион, соотношение между эквивалентной и молекулярной массой определить легко. Например, эквивалентные массы гидроксида калия и хлорной кислоты должны быть равны их молекулярным массам, поскольку в каждом из них имеется один реакционноспособный гидроксил-ион или ион водорода. Аналогично, мы знаем, что в молекуле уксусной кислоты $HC_2H_3O_2$ может отщепляться только один ион водорода, поэтому молекулярная и эквивалентная массы этого вещества идентичны. Гидроксид бария $Ba(OH)_2$ является сильным основанием, содержащим два неразличимых гидроксил-иона. Поскольку в любой кислотно-основной реакции это основание реагирует с двумя ионами водорода, его эквивалентная масса равна половине молекулярной массы. Серная кислота в воде диссоциирует по второй стадии не полностью, одна-

ко гидросульфат-ион является достаточно сильной кислотой, так что в водных растворах оба иона водорода принимают участие во всех кислотно-основных реакциях. Эквивалентная масса H_2SO_4 как кислоты в водных растворах всегда поэтому будет равна половине ее молекулярной массы.

В случае многоосновных кислот, имеющих два или более ионов водорода с различной способностью к отщеплению, возникает более сложная ситуация. Например, некоторые индикаторы изменяют окраску, когда в фосфорной кислоте оттитрован только первый из трех протонов:

$$H_3PO_4 + OH^- \longrightarrow H_2PO_4^- + H_2O.$$

Окраска других индикаторов изменяется после того, как прореагировали два иона водорода:

$$H_3PO_4 + 2OH^- \longrightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O.$$

В первом случае эквивалентная масса фосфорной кислоты равна ее молекулярной массе, во втором составляет половину молекулярной массы. (Третий протон оттитровать практически невозможно, поэтому эквивалентная масса H_3PO_4, равная одной третьей молекулярной массы, не употребляется.) *Не зная, какая из этих реакций протекает при титровании, нельзя однозначно определить эквивалентную массу фосфорной кислоты.*

Эквивалентная масса в окислительно-восстановительных реакциях

Эквивалентная масса вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции, равна его массе, которая прямо или косвенно принимает или отдает один моль электронов. Для определения численной величины эквивалентной массы молекулярную массу интересующего нас вещества надо разделить на число молей отданных или принятых электронов. В качестве примера рассмотрим реакцию окисления оксалат-иона перманганатом:

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O.$$

В этой реакции на восстановление перманганата расходуется 5 электронов, поскольку марганец переходит из состояния окисления +7 в +2; следовательно, эквивалентная масса $KMnO_4$ или Mn^{2+} равна одной пятой соответствующей молекулярной массы. С другой стороны, каждый атом углерода оксалат-иона окисляется из состояния +3 в +4. Эквивалентная масса оксалата натрия равна половине его молекулярной массы, поскольку он содержит два атома углерода. Эквивалентная масса углекислого газа равна его молекулярной массе, так как он содержит только один атом углерода. В табл. 7-2 даны некоторые примеры вычисления эквивалентных

Таблица 7-2

Эквивалентные массы некоторых веществ, содержащих марганец и углерод

Вещество	Эквивалентная масса[a]
Mn	$\frac{\text{мол. масса Mn}}{5}$
$KMnO_4$	$\frac{\text{мол. масса } KMnO_4}{5}$
$Ca(MnO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$\frac{\text{мол. масса } Ca(MnO_4)_2 \cdot 4H_2O}{2 \cdot 5}$
Mn_2O_3	$\frac{\text{мол. масса } Mn_2O_3}{2 \cdot 5}$
CO_2	$\frac{\text{мол. масса } CO_2}{1}$
$C_2O_4^{2-}$	$\frac{\text{мол. масса } C_2O_4^{2-}}{2}$

[a] В соответствии с реакцией $5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$.

масс. Отметим, что при определении эквивалентной массы не имеет значения степень окисления элемента в соединении. Так, например, степень окисления марганца в Mn_2O_3 равна $+3$. Перед определением образец, содержащий Mn_2O_3, предварительно обрабатывают подходящим реагентом, чтобы превратить марганец в перманганат-ион. При титровании каждый перманганат-ион восстанавливается из состояния окисления $+7$ в $+2$, поэтому его эквивалентная масса равна одной десятой молекулярной массы Mn_2O_3.

Как и в случае кислотно-основных реакций, эквивалентная масса данного окислителя или восстановителя не является неизменной. Перманганат калия, например, в зависимости от условий реагирует с восстановителями по крайней мере четырьмя различными способами:

$$MnO_4^- + e \longrightarrow MnO_4^{2-},$$

$$MnO_4^- + 3e + 2H_2O \longrightarrow MnO_2\,(\text{тв.}) + 4OH^-,$$

$$MnO_4^- + 4e + 3H_2P_2O_7^{2-} + 8H^+ \longrightarrow Mn(H_2P_2O_7)_3^{3-} + 4H_2O,$$

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Число принимаемых электронов равно соответственно 1, 3, 4 и 5. Для первой реакции эквивалентная масса перманганата калия равна его молекулярной массе, для остальных — одной третьей, одной четвертой и одной пятой молекулярной массы соответственно.

Эквивалентные массы в реакциях осаждения и комплексообразования

В реакциях осаждения или комплексообразования вещества ведут себя неоднозначно, и поэтому для них трудно определить понятие эквивалентной массы. Многие химики избегают применять понятие эквивалентной массы к реакциям осаждения и комплексообразования и вместо этого пользуются исключительно молекулярными массами. Мы согласны с последней точкой зрения. Однако студенту могут встретиться случаи, когда для веществ, участвующих в реакции осаждения или комплексообразования, указаны эквивалентные или миллиэквивалентные массы, поэтому важно знать, как они определяются.

Эквивалентная масса вещества, участвующего в реакции осаждения или комплексообразования, равна его массе, взаимодействующей (или образующейся в результате реакции) с одним граммионом катиона, если он однозарядный, с половиной грамм-иона катиона, если он двухзарядный, с одной третьей грамм-иона катиона, если он трехзарядный, и т. д. Прежние определения понятия эквивалентной массы базировались на применении либо одного грамм-иона водорода, либо одного моля электронов. В данном же случае исходят из одного грамм-иона однозарядного катиона или из его эквивалента в случае многозарядного катиона. *Катион, о котором идет речь в определении, обязательно участвует непосредственно в реакции титрования,* но не всегда содержится в соединении, эквивалентная масса которого определяется.

Для иллюстрации сказанного рассмотрим реакцию

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\,(\text{тв.}),$$

в которой реагирующим катионом является однозарядный ион серебра. В табл. 7-3 даны эквивалентные массы соединений, имеющих отношение к этой реакции.

Эквивалентная масса дигидрата хлорида бария равна половине его молекулярной массы, но не потому, что этой массе соответствует половина молекулярной массы двухзарядного иона бария, а потому что она реагирует с одним грамм-ионом серебра. Последний пример в таблице показывает, насколько важно такое тонкое разграничение. Можно было попытаться сказать, что эквивалентная масса AlOCl равна одной трети его молекулярной массы на основании того, что соединение содержит один грамм-моль трехзарядного иона алюминия. Это было бы правильно, если бы Al^{3+} участвовал в реакции. В рассматриваемом же примере реагирующим катионом является ион серебра. Поэтому эквивалентная масса AlOCl должна быть равна массе, реагирующей с одним граммионом серебра; в данном случае эквивалентная и молекулярная масса идентичны.

Таблица 7-3

Эквивалентные массы некоторых веществ, реагирующих с образованием осадков

Вещество	Эквивалентная масса[a]
Ag^+	Мол. масса Ag^+
$AgNO_3$	Мол. масса $AgNO_3$
Ag_2SO_4	$\frac{\text{Мол. масса } Ag_2SO_4}{2}$
NaCl	Мол. масса NaCl
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	$\frac{\text{Мол. масса } BaCl_2 \cdot 2H_2O}{2}$
$AlCl_3$	$\frac{\text{Мол. масса } AlCl_3}{3}$
AlOCl	Мол. масса AlOCl

[a] В соответствии с реакцией $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$ (тв.).

Ранее упоминалось, что конкретное соединение можно охарактеризовать более чем одной эквивалентной массой. Например, при титровании серебра раствором цианида калия можно определить конечные точки для каждой из двух реакций:

$$2CN^- + 2Ag^+ \longrightarrow Ag[Ag(CN)_2] \text{ (тв.)}$$

и

$$2CN^- + Ag^+ \longrightarrow Ag(CN)_2^-.$$

Эквивалентная масса цианида калия в соответствии с первой реакцией равна его молекулярной массе, в соответствии со второй реакцией — удвоенной молекулярной массе. Последнее служит примером того, что эквивалентная масса может быть больше молекулярной массы.

Эквивалентные массы соединений, не принимающих непосредственного участия в реакции титрования

Часто возникает необходимость в определении эквивалентной массы анализируемого вещества, имеющего только косвенное отношение к действительным участникам реакции титрования. Например, свинец можно определить косвенным титриметрическим методом, предварительно осадив его в виде хромата из уксуснокислого раствора. Осадок отфильтровывают, отмывают от избытка осадителя, растворяют в разбавленной соляной кислоте и получают рас-

твор, содержащий ионы свинца и бихромата. Последние можно затем определить путем окислительно-восстановительного титрования стандартным раствором железа(II). В ходе анализа используются реакции

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \xrightarrow[CH_3COOH]{\text{разб.}} PbCrO_4\,(\text{тв.})\downarrow \text{(осадок фильтруют и промывают)},$$

$$2PbCrO_4\,(\text{тв.}) + 2H^+ \xrightarrow[HCl]{\text{разб.}} 2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \text{ (осадок растворяют)},$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O \text{ (титрование)}.$$

Для вычисления результатов анализа необходимо знать эквивалентную массу свинца. *Поскольку титрование основано на окислительно-восстановительной реакции, при расчете эквивалентной массы свинца следует учитывать число электронов, участвующих в реакции.* Ясно, что свинец в этой реакции не участвует. Он, однако, связан соотношением 1 : 1 с хромом, а этот элемент в процессе титрования восстанавливается из состояния окисления +6 до +3. Поэтому можно сказать, что в процессе титрования на каждый ион свинца приходится 3 моль электронов, и его эквивалентная масса для данной последовательности реакций равна третьей части атомной массы.

Часто полезно установить химические соотношения, существующие между веществом, эквивалентную массу которого определяют, и одним из веществ, участвующих в титровании. Уравнения реакций для рассматриваемого примера показывают, что

$$2Pb^{2+} \equiv 2CrO_4^{2-} \equiv Cr_2O_7^{2-} \equiv 6Fe^{2+} \equiv 6e.$$

Поэтому с переносом одного моля электронов связано следующее количество каждого из этих веществ:

$$\frac{\text{2 мол. масса } Pb^{2+}}{6} = \frac{\text{2 мол. масса } CrO_4^{2-}}{6} =$$

$$= \frac{\text{1 мол. масса } Cr_2O_7^{2-}}{6} = \frac{\text{6 мол. масса } Fe^{2+}}{6} = \frac{\text{6 моль } e}{6}.$$

Рассмотрим еще один пример. Азот в органическом соединении $C_9H_9N_3$ можно определить, количественно превратив его в аммиак и затем оттитровав стандартным раствором кислоты. Реакции по ходу анализа:

$$C_9H_9N_3 + \text{реагент} \longrightarrow 3NH_3 + \text{продукты},$$

$$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+ \text{ (титрование)}.$$

В процессе титрования протекает кислотно-основная реакция, и поэтому эквивалентную массу анализируемого вещества следует определять по количеству израсходованных или образовавшихся ионов водорода. Поскольку из каждой молекулы анализируемого вещества образуются три молекулы аммиака, его можно рассмат-

ривать ответственным за потребление трех ионов водорода. Следовательно, эквивалентная масса равна одной трети молекулярной массы $C_9H_9N_3$. Рассуждая аналогично, видим, что каждый атом азота превращается в одну молекулу аммиака, реагирующую с одним ионом водорода; таким образом, эквивалентная масса азота равна его атомной массе.

Единицы концентраций, применяемые для расчетов в титриметрии

Некоторые способы выражения концентраций растворов обсуждены в гл. 2; к ним относятся молярная концентрация и различного рода процентные концентрации. Теперь необходимо ввести два дополнительных понятия — *титр* и *нормальность*, обычно применяемые для выражения концентрации растворов в титриметрическом анализе.

Титр. Титр раствора — это масса вещества, химически эквивалентная одному миллилитру этого раствора. Так, в каждом миллилитре раствора нитрата серебра, имеющего титр по хлориду 1,00 мг, должно содержаться столько нитрата серебра, чтобы полностью прореагировать с указанной массой хлорид-иона. Титр можно выразить также в миллиграммах или граммах хлорида калия, хлорида бария, иодида натрия или любого другого соединения, реагирующего с нитратом серебра. Титром удобно выражать концентрацию реагента, применяемого для серийных анализов большого числа проб.

Нормальность. Нормальность (н.) раствора определяется числом миллиэквивалентов растворенного вещества, содержащихся в одном миллилитре раствора, или *числом эквивалентов в одном литре раствора.* Таким образом, 0,20 н. раствор нитрата серебра содержит 0,20 миллиэквивалента (мэкв) этого вещества в каждом миллилитре раствора, или 0,20 эквивалента (экв) в литре раствора.

Некоторые важные соотношения между массой и объемом

Экспериментальные данные в титриметрическом анализе обычно выражают в миллилитрах, граммах и нормальностях. Суть расчетов в титриметрии состоит в переведении этих данных в миллиэквиваленты с последующим переходом к метрической системе единиц. Для таких пересчетов применяются два соотношения, основанные на данных ранее определениях. Первое соотношение

относится к переводу массы из граммов в миллиэквиваленты. Для этого массу вещества делят на его миллиэквивалентную массу:

$$\text{число мэкв A} = \frac{\text{масса A, г}}{\text{мэкв. масса A, г/мэкв}}.$$

Пример. Рассчитайте число миллиэквивалентов хлордана $C_{10}H_6Cl_8$ (мол. масса 410), содержащееся в 0,500 г чистого инсектицида, полагая, что весь присутствующий хлор в конечном счете оттитрован Ag^+:

$$\text{число мэкв } C_{10}H_6Cl_8 = \frac{\text{масса } C_{10}H_6Cl_8 \text{ (г)}}{\text{мэкв. масса } C_{10}H_6Cl_8 \text{ (г/мэкв)}}.$$

Поскольку каждая молекула хлордана содержит восемь Cl^-, реагирующих с восемью ионами Ag^+, можно записать, что

$$\text{число мэкв } C_{10}H_6Cl_8 = \frac{0{,}500 \text{ г } C_{10}H_6Cl_8}{0{,}410 \text{ г/8 мэкв}} = 9{,}76,$$

Второе соотношение позволяет вычислить число миллиэквивалентов растворенного вещества, содержащееся в данном объеме V при условии, что нормальность раствора известна. Так как по определению нормальность равна числу миллиэквивалентов в одном миллилитре, то из этого следует, что

$$\text{число мэкв A} = V_A \text{ (мл)} \cdot \text{н.}_A \text{ (мэкв/мл)}.$$

Пример. Количество миллиэквивалентов, участвующих в титровании, на которое затрачено 27,3 мл 0,200 н. раствора $KMnO_4$, равно

$$\text{число мэкв } KMnO_4 = 27{,}3 \text{ мл} \cdot 0{,}200 \text{ мэкв/мл} = 5{,}46.$$

Рассмотрим еще несколько примеров, иллюстрирующих применение этого соотношения.

Пример. Какова масса первичного стандарта $K_2Cr_2O_7$ (мол. масса 294,2), необходимая для приготовления точно 2 л 0,1200 н. раствора? При титровании бихроматом протекает полуреакция

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Сначала нужно рассчитать необходимое число миллиэквивалентов $K_2Cr_2O_7$:

$$\text{число мэкв } K_2Cr_2O_7 = \text{число мл } K_2Cr_2O_7 \cdot \text{н.}K_2Cr_2O_7 =$$
$$= 2000 \text{ мл} \cdot 0{,}1200 \text{ мэкв/мл} = 240{,}0.$$

Чтобы перевести массу из миллиэквивалентов в граммы, умножим число миллиэквивалентов на миллиэквивалентную массу вещества:

$$\text{масса } K_2Cr_2O_7 = 240{,}0 \text{ мэкв} \frac{294{,}2 \text{ г/моль}}{6 \text{ экв/моль}} \frac{1}{1000 \text{ мэкв/экв}} = 11{,}768 = 11{,}77 \text{ г}.$$

Пример. До какого объема следует разбавить 150 мл 1,24 н. раствора HCl, чтобы получить 0,100 н. раствор этой кислоты?

Количество миллиэквивалентов HCl в обоих растворах должно быть одинаково. Поэтому

число мэкв HCl в разб. растворе = число мэкв HCl в исходном растворе,

$$\text{число мл разб. раствора} \cdot 0{,}100 \text{ мэкв/мл} = 150 \text{ мл} \cdot 1{,}24 \text{ мэкв/мл},$$

$$\text{число мл разб. раствора} = \frac{150 \cdot 1{,}24}{0{,}100} = 1860 = 1{,}86 \cdot 10^3.$$

Таким образом, в данном случае для получения 0,100 н. раствора HCl необходимо 150 мл 1,24 н. раствора HCl разбавить до $1{,}86 \cdot 10^3$ мл.

Фундаментальное соотношение между количествами реагирующих веществ. По определению одна эквивалентная масса кислоты производит в данной реакции один грамм-ион водорода. Одна эквивалентная масса основания соответственно потребляет один грамм-ион водорода. Отсюда следует, что в кислотно-основном титровании в точке эквивалентности количество эквивалентов (миллиэквивалентов) кислоты всегда численно равно количеству эквивалентов (миллиэквивалентов) основания. Аналогично в точке эквивалентности окислительно-восстановительного титрования количества миллиэквивалентов окислителя и восстановителя равны. Это соотношение справедливо и для осадительного и комплексометрического титрования. Обобщая, можно заключить, что в *любом титровании в точке эквивалентности количество миллиэквивалентов стандарта точно равно количеству миллиэквивалентов реагирующего с ним вещества.* Почти все вычисления в титриметрии основаны на этом соотношении.

Расчет концентрации стандартных растворов

Нормальность стандартного раствора вычисляют либо по данным титрования при стандартизации, либо по данным, полученным в процессе его приготовления.

Пример. Раствор $Ba(OH)_2$ стандартизировали по 0,1280 н. раствору HCl. Для титрования 46,25 мл раствора кислоты потребовалось 31,76 мл раствора основания. Рассчитайте нормальность раствора $Ba(OH)_2$.

Полагаем, что конечная точка титрования соответствует точке эквивалентности:

$$\text{число мэкв } Ba(OH)_2 = \text{число мэкв HCl},$$

$$31{,}76 \text{ мл} \cdot \text{н. } Ba(OH)_2 = \text{число мл HCl} \cdot \text{н. HCl},$$

$$31{,}76 \text{ мл} \cdot \text{н. } Ba(OH)_2 = 46{,}25 \text{ мл} \cdot 0{,}1280 \text{ мэкв/мл},$$

$$\text{н. } Ba(OH)_2 = \frac{46{,}25 \cdot 0{,}1280}{31{,}76} = 0{,}1864 \text{ мэкв/мл}.$$

Пример. Рассчитайте нормальность раствора иода, если на титрование 0,2040 г As_2O_3 степени чистоты первичного стандарта (мол. масса 197,8) потребовалось 37,34 мл этого раствора. При титровании протекает реакция

$$I_2 + H_2AsO_3^- + H_2O \longrightarrow 2I^- + H_2AsO_4^- + 2H^+.$$

В точке эквивалентности

$$\text{число мэкв } I_2 = \text{число мэкв } As_2O_3.$$

Число миллиэквивалентов I_2 можно определить, зная объем раствора и его нормальность; число миллиэквивалентов As_2O_3 можно рассчитать по массе навески, взятой для титрования. Поэтому запишем

$$\text{число мл } I_2 \cdot \text{н. } I_2 = \frac{\text{масса } As_2O_3}{\text{мэкв масса } As_2O_3}.$$

В реакции с иодом мышьяк теряет два электрона, переходя из состояния окисления +3 в +5. Таким образом, на каждую молекулу As_2O_3 приходится потеря 4 электронов, т. е. эквивалентная масса As_2O_3 равна одной четвертой его молекулярной массы. Поэтому

$$37{,}34 \text{ мл} \cdot \text{н. } I_2 = \frac{0{,}2040 \text{ г}}{0{,}1978 \text{ г}/4 \text{ мэкв}},$$

$$\text{н. } I_2 = \frac{0{,}2040}{37{,}34 \cdot 0{,}04945} = 0{,}1105.$$

Пример. Стандартный раствор $AgNO_3$ (мол. масса 169,9) приготовлен растворением точно 24,15 г чистого препарата и разбавлением точно до 2,000 л водой. Какова нормальность этого раствора?

Поскольку нормальность равна числу миллиэквивалентов растворенного вещества в миллилитре раствора, можно написать, что

$$\text{число мэкв } AgNO_3 = \frac{24{,}15 \text{ г}}{0{,}1699 \text{ г/мэкв}}.$$

Таким образом,

$$\text{н.} = \frac{\text{число мэкв}}{\text{мл}} = \frac{24{,}15/0{,}1699}{2000} = 0{,}07107.$$

Расчет результатов по данным титрования

Пример. Органическое вещество, содержащееся в 3,77 г ртутной мази, разрушили HNO_3. После разбавления Hg^{2+} оттитровали, израсходовав точно 21,3 мл 0,114 н. раствора NH_4SCN. Рассчитайте процентное содержание Hg (мол. масса 201) и $Hg(NO_3)_2$ (мол. масса 325) в образце.

Титрование основано на образовании устойчивого нейтрального комплекса $Hg(SCN)_2$:

$$Hg^{2+} + 2SCN^- \longrightarrow Hg(SCN)_2.$$

В точке эквивалентности

$$\text{число мэкв } Hg^{2+} = \text{число мэкв } NH_4SCN = 21{,}3 \text{ мл} \cdot 0{,}114 \text{ мэкв/мл}.$$

Поскольку мы имеем дело с реакцией комплексообразования, миллиэквивалентная масса реагирующего катиона Hg(II) равна половине его миллиатомной массы, поэтому

$$\text{масса Hg} = 21{,}3 \text{ мл} \cdot 0{,}114 \frac{\text{мэкв}}{\text{мл}} \frac{0{,}201 \text{ г}}{2 \text{ мэкв}}$$

и

$$\%\text{Hg} = \frac{21{,}3 \cdot 0{,}114 \cdot 0{,}201/2}{3{,}77} 100 = 6{,}47.$$

Аналогичным образом рассчитываем процентное содержание $Hg(NO_3)_2$:

$$\text{число мэкв } Hg(NO_3)_2 = \text{число мэкв } NH_4SCN$$

и

$$\%Hg(NO_3)_2 = \frac{21,3 \cdot 0,114 \cdot 0,325/2}{3,77} 100 = 10,5.$$

Пример. Навеску из 0,804 г железной руды растворили в кислоте. Затем железо восстановили до состояния окисления +2 и оттитровали 0,112 н. раствором $KMnO_4$, израсходовав 47,2 мл. Рассчитайте процентное содержание Fe_2O_3 (мол. масса 160) в руде.

В процессе титрования Fe^{2+} окисляется в Fe^{3+}:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O.$$

В точке эквивалентности

$$\text{число мэкв Fe} = \text{число мэкв } KMnO_4 = 47,2 \text{ мл} \cdot 0,112 \text{ мэкв/мл}.$$

Так как в той реакции Fe^{2+} теряет один электрон, его миллиэквивалентная масса равна его миллиатомной массе и

$$\text{число г Fe} = 47,2 \text{ мл} \cdot 0,112 \frac{\text{мэкв}}{\text{мл}} \frac{55,8 \text{ г}}{1000 \text{ мэкв}},$$

поэтому

$$\%Fe = \frac{47,2 \cdot 0,112 \cdot 55,8/1000}{0,804} 100 = 36,7.$$

Аналогичным образом можно рассчитать процентное содержание Fe_2O_3; так, в точке эквивалентности

$$\text{число мэкв } Fe_2O_3 = \text{число мэкв } KMnO_4,$$

и в силу тех же причин

$$\%Fe_2O_3 = \frac{47,2 \cdot 0,112 \cdot 160/2000}{0,804} 100 = 52,6.$$

Пример. Навеску из 0,475 г образца, содержащего $(NH_4)_2SO_4$, растворили в воде и подщелочили KOH. Выделившийся NH_3 отогнали точно в 50,0 мл 0,100 н. раствора HCl. Избыток HCl оттитровали 0,121 н. раствором NaOH, израсходовав 11,1 мл. Требуется рассчитать процентное содержание NH_3 (мол. масса 17,0) и также процентное содержание $(NH_4)_2SO_4$ (мол. масса 132) в образце.

В точке эквивалентности количества миллиэквивалентов кислоты и основания равны. В реакции титрования участвуют два основания — NaOH и NH_3, поэтому

$$\text{число мэкв HCl} = \text{число мэкв } NH_3 + \text{число мэкв NaOH}.$$

После преобразования находим, что

$$\text{число мэкв } NH_3 = \text{число мэкв HCl} - \text{число мэкв NaOH} =$$
$$= 50,0 \cdot 0,100 - 11,1 \cdot 0,121.$$

Поэтому

$$\%NH_3 = \frac{(50,0 \cdot 0,100 - 11,1 \cdot 0,121)\, 17,0/1000}{0,475} 100 = 13,1.$$

По определению количество миллиэквивалентов $(NH_4)_2SO_4$ равно количеству миллиэквивалентов NH_3, тогда

$$\%(NH_4)_2SO_4 = \frac{(50{,}0 \cdot 0{,}100 - 11{,}1 \cdot 0{,}121)\,132/2000}{0{,}475}\,100 = 50{,}8.$$

В данном случае миллиэквивалентная масса $(NH_4)_2SO_4$ равна половине ее миллимолекулярной массы, поскольку

$$(NH_4)_2SO_4 \equiv 2NH_3 \equiv 2H^+.$$

Пример. Для серийных определений соли в рассолах применяют стандартный 0,120 н. раствор $AgNO_3$.

1) Выразите титр этого раствора в мг NaCl/мл:

$$\text{титр по NaCl} = \frac{0{,}120 \text{ мэкв } AgNO_3}{\text{мл } AgNO_3}\,\frac{1{,}00 \text{ мэкв NaCl}}{1{,}00 \text{ мэкв } AgNO_3}\,\frac{58{,}4 \text{ мг NaCl}}{\text{мэкв NaCl}} =$$

$$= \frac{7{,}01 \text{ мг NaCl}}{\text{мл } AgNO_3}.$$

2) Рассчитайте, сколько миллиграммов NaCl содержится в миллилитре рассола, если на титрование 50,0 мл образца потребовалось 21,4 мл раствора $AgNO_3$:

$$\frac{\text{число мг NaCl}}{\text{число мл рассола}} = \frac{21{,}4 \text{ мл } AgNO_3}{50{,}0 \text{ мл рассола}}\,\frac{7{,}1 \text{ мг NaCl}}{\text{мл } AgNO_3} = 3{,}00.$$

Пример. Какова молярная концентрация раствора гидроксида калия, если титр раствора по H_2SO_4 равен 3,50 мг/мл?

$$M_{KOH} = \frac{3{,}50 \text{ мг } H_2SO_4}{\text{мл KOH}}\,\frac{1}{98{,}1 \text{ мг } H_2SO_4/\text{миллимоль } H_2SO_4} \times$$

$$\times \frac{2 \text{ миллимоль KOH}}{\text{миллимоль } H_2SO_4} = 0{,}0714 \text{ миллимоль KOH/мл}.$$

ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте p-функции для каждого иона в следующих растворах:
   * а) 0,0100 М NaBr,
   б) 0,0100 М $BaBr_2$,
   * в) $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ М $Ba(OH)_2$,
   г) 0,040 М по HCl и 0,020 М по NaCl,
   * д) $5{,}2 \cdot 10^{-3}$ М по $CaCl_2$ и $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ М по $BaCl_2$,
   е) $4{,}8 \cdot 10^{-8}$ М по $Zn(NO_3)_2$ и $5{,}6 \cdot 10^{-7}$ М по $Cd(NO_3)_2$.
2. Рассчитайте pPb и (или) pI в следующих растворах:
   * а) 0,0644 М BaI_2,
   б) насыщенном PbI_2,
   * в) растворе, полученном при смешении 25,0 мл 0,100 М Pb^{2+} с 25,0 мл 0,150 М NaI,
   г) растворе, полученном при смешении 25,0 мл 0,100 М Pb^{2+} с 25,0 мл 0,150 М BaI_2,
   * д) 1,8 М $Pb(NO_3)_2$,
   е) 0,500 М CeI_3.

3. По указанным p-функциям рассчитайте молярные концентрации:

* а) pH=8,67,
б) pOH=0,125,
* в) pBr=0,034,
г) pCa=12,35,
* д) pLi=—0,321,
е) pNO_3=7,77,
* ж) pMn=0,0025,
з) pCl=1,020.

* 4. Определите тип приведенных ниже реакций и укажите эквивалентную массу каждого из перечисленных справа веществ соответственно путем деления или умножения молекулярной массы:

а) $Ca(OH)_2$ (водн.) + $2H_3O^+ \longrightarrow Ca^{2+} + 4H_2O$ — H_2SO_4, $Ca(OH)_2$, $Ca_2P_2O_7$
б) I_2 (водн.) + $Sn^{2+} \longrightarrow 2I^- + Sn^{4+}$ — I_2, KI, $SnCl_4$, $Sn_2O(NO_3)_2$
в) $2Ce^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \longrightarrow Ce_2(C_2O_4)$ (тв.) — Ce^{3+}, $Na_2C_2O_4$, C, $NaHC_2O_4$
г) $Al^{3+} + 6F^- \longrightarrow AlF_6^{3-}$ — $Al(OH)_2Cl$, NaF, BaF_2, $C_6H_3F_3$

5. Определите тип приведенных ниже реакций и укажите эквивалентную массу каждого из перечисленных справа веществ соответственно путем деления или умножения молекулярной массы:

а) $F^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \longrightarrow Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ — Fe, Fe_3O_4, $Na_2C_2O_4$
б) $(CH_3)_3N + H_3O^+ \longrightarrow (CH_3)_3NH^+ + H_2O$ — $(CH_3)_3NH^+$, N_2, H_2SO_4
в) $Hg^{2+} + 2CN^- \longrightarrow Hg(CN)_2$ (водн.) — $Hg(NO_3)_2$, Hg, $Ba(CN)_2$
г) $4BiO^+ + 3N_2H_5^+ \longrightarrow 3N_2$ (газ) + 4Bi (тв.) + $4H_2O + 7H^+$ — $BiCl_3$, N_2H_4, Bi_2O_3

* 6. Определите тип приведенных ниже реакций и укажите миллиэквивалентную массу каждого из перечисленных справа веществ соответственно путем деления или умножения молекулярной массы:

а) $Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ — Ag_2SO_4, Ag, $Na_2S_2O_3$
б) $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$ — I_2, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_4O_6$
в) $La^{3+} + 3IO_3^- \longrightarrow La(IO_3)_3$(тв.) — $LaCl_3$, $NaIO_3$, $Al(OH)(IO_3)_2$, I_2O_5
г) $H_3PO_4 + 2OH^- \longrightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O$ — H_3PO_4, P_2O_5, $Ba(OH)_2$

7. Определите тип перечисленных ниже реакций и укажите миллиэквивалентную массу каждого из перечисленных справа веществ соответственно путем деления или умножения молекулярной массы:

а) $2MnO_4^- + 5U^{4+} + 2H_2O \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5UO_2^{2+} + 4H^+$ — $KMnO_4$, Mn_3O_4, UO_2Cl_2, U_2O_8
б) $NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$ — $(NH_4)_2SO_4$, NH_3, NaOH
в) $Al^{3+} + 2C_2O_4^{2-} \longrightarrow Al(C_2O_4)_2^-$ — $AlOHCl_2$, $Na_2C_2O_4$, Al_2O_3, CO_2
г) $Hg_2^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow Hg_2Cl_2$ (тв.) — $Hg_2(NO_3)_2$, $HgSO_4$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, HCl

* 8. В 500 мл раствора содержится 0,377 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.
Для этого раствора рассчитайте
а) молярную концентрацию,
б) нормальность в соответствии с реакцией, протекающей при кислотно-основном титровании, в которой участвуют оба протона,

в) нормальность по реакции взаимодействия с Ce^{4+}

$$2Ce^{4+} + H_2C_2O_4 + 6H^+ \longrightarrow 2CO_2 + 2Ce^{3+} + 4H_2O,$$

г) нормальность в соответствии с реакцией титрования Ca^{2+}

$$Ca^{2+} + H_2C_2O_4 \longrightarrow CaC_2O_4\,(\text{тв.}) + 2H^+,$$

д) титр по CaO для реакции, приведенной в пункте «г».

9. В 600 мл раствора содержится 2,13 г NaCN. Рассчитайте

а) молярную концентрацию этого раствора,

б) нормальность раствора в соответствии с кислотно-основной реакцией

$$CN^- + H_3O^+ \longrightarrow HCN + H_2O,$$

в) нормальность раствора в соответствии с реакцией определения Ni^{2+}

$$Ni^{2+} + 4CN^- \longrightarrow Ni(CN)_4^{2-},$$

г) нормальность раствора в соответствии с реакцией определения Ag^+

$$Ag^+ + CN^- \rightleftharpoons AgCN\,(\text{тв.}),$$

д) нормальность раствора в соответствии с реакцией, протекающей при его титровании $KMnO_4$ в щелочной среде:

$$CN^- + 2MnO_4^- + 2OH^- \longrightarrow 2MnO_4^{2-} + CNO^- + H_2O.$$

*** 10.** Имеется 0,200 М раствор перманганата. Какова его нормальность как окислителя

а) в сильнощелочной среде, где продуктом восстановления является MnO_4^{2-}?

б) в сильнокислой среде, где образуется Mn^{2+}?

в) в нейтральной среде, где образуется MnO_2 (тв.)?

г) в присутствии пирофосфат-иона $H_2P_2O_7^{2-}$, когда продуктом восстановления является $Mn(H_2P_2O_7)_3^{3-}$?

*** 11.** В 750 мл раствора содержится 3,42 г $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$. Рассчитайте

а) молярную концентрацию раствора,

б) нормальность раствора в соответствии с реакцией, протекающей при стандартизации раствора Ce^{4+}:

$$Ce^{4+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe(CN)_6^{3-},$$

в) нормальность раствора в соответствии с реакцией, протекающей при определении Zn^{2+}:

$$2Fe(CN)_6^{4-} + 3Zn^{2+} + 2K^+ \longrightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\,(\text{тв.}),$$

г) титр раствора по $Zn_2P_2O_7$ (реакцию см. в пункте «в»).

12. Гидроиодат калия $KH(IO_3)_2$ выпускается в виде препарата высокой степени чистоты и пригоден для стандартизации различных реагентов. Приготовили 100 мл раствора, содержащего 6,37 г гидроиодата. Рассчитайте

а) молярную концентрацию раствора,

б) нормальность раствора в соответствии с кислотно-основной реакцией,

в) нормальность раствора в соответствии с окислительно-восстановительной реакцией, протекающей с образованием I^-,

г) нормальность раствора в соответствии с окислительно-восстановительной реакцией, протекающей с образованием IO^-,

д) нормальность раствора в соответствии с окислительно-восстановительной реакцией в концентрированной HCl, протекающей с образованием ICl (здесь I в состоянии окисления +1),

е) титр по KSCN:

$$2SCN^- + 3IO_3^- + 3Cl^- + 4H^+ \longrightarrow 2HCN + 2SO_4^{2-} + 3ICl + H_2O.$$

* **13.** Сколько миллиэквивалентов растворенного вещества содержится в 20,0 мл

а) 0,100 н. раствора $Ba(OH)_2$?
б) 0,100 М раствора $Ba(OH)_2$?
в) 0,100 М раствора NaOH?
г) 0,100 н. раствора KCN? $Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftarrows Ni(CN)_4^{2-}$
д) 0,100 М раствора KCN? $Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftarrows Ni(CN)_4^{2-}$
е) 0,100 М раствора $K_2Cr_2O_7$? $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$

14. Сколько миллиэквивалентов растворенного вещества содержится в 10,0 мл

а) 0,200 М раствора H_2SO_4?
б) 0,200 н. раствора H_2SO_4?
в) 0,200 н. раствора NaOH?
г) 0,200 н. раствора $Na_2S_2O_3$? $Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftarrows Ag(S_2O_3)_2^{3-}$
д) 0,200 н. раствора $Na_2S_2O_3$? $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftarrows S_4O_6^{2-} + 2I^-$
е) раствора $AgNO_3$, имеющего титр по $BaCl_2$ 8,21 мг?

* **15.** Сколько граммов растворенного вещества содержится в

а) 13,2 мл 0,200 н. раствора $KMnO_4$? (Продукт реакции Mn^{2+})
б) 1,50 л 0,150 н. раствора H_2SO_4?
в) 43,5 мл 0,175 н. раствора $Hg(NO_3)_2$? $Hg^{2+} + 2Br^- \rightleftarrows HgBr_2$ (водн.)
г) 4,00 л 0,0820 н. раствора $KBrO_3$? $BrO_3^- + 3H_3AsO_3 \rightleftarrows Br^- + 3H_3AsO_4$
д) 250 мл 0,100 н. раствора $Ba(OH)_2$?
е) 250 мл 0,100 М раствора $Ba(OH)_2$?

16. Сколько миллиграммов растворенного вещества содержится в

а) 5,00 л 0,250 н. раствора $K_2Cr_2O_7$? (Продукт реакции Cr^{3+})
б) 150 мл 0,174 н. раствора H_3PO_4? (Продукт реакции HPO_4^{2-})
в) 10,0 мл 0,0310 н. раствора KI? (Продукт реакции I_2)
г) 10,0 мл 0,310 н. раствора KI? (Продукт реакции HgI_4^{2-})
д) 10,0 мл 0,310 н. раствора KI? (Продукт реакции AgI)

* **17.** Опишите приготовление 3,00 л 0,0800 н. раствора H_2SO_4 из

а) 3,00 М раствора H_2SO_4,
б) 13%-ного (m/m) раствора H_2SO_4,
в) 0,185 н. раствора H_2SO_4,
г) концентрированной кислоты (d=1,84 г/мл; % H_2SO_4=95).

18. Опишите приготовление 800 мл 0,0500 н. раствора KOH из

а) 6,00 М раствора KOH,
б) 3,61%-ного (m/m) раствора KOH,
в) концентрированного реагента (d=1,505 г/мл; % KOH=50,0),
г) 0,186 н. раствора KOH.

* **19.** Опишите, как приготовить 500,0 мл каждого из указанных ниже растворов для аналитического применения в соответствии с приведенной в скобках реакцией:

а) 0,100 н. раствор KCl из реагента, степени чистоты первичного стандарта ($2Cl^- + Hg^{2+} \longrightarrow HgCl_2$),
б) 0,200 н. раствор H_3AsO_3 из As_2O_3 степени чистоты первичного стандарта ($H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+$),
в) 0,150 н. раствор HCl из HCl, кипящей при постоянной температуре и содержащей 20,2 г HCl в 100 г раствора ($H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$),
г) раствор $K_2Cr_2O_7$ с титром по железу 8,00 мг/мл ($Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$),
д) 0,135 н. раствор $K_2Cr_2O_7$ из 3,00 М раствора (реакцию см. в пункте «г»).

20. Опишите, как приготовить 2,00 л каждого из указанных ниже растворов для аналитического применения в соответствии с приведенной в скобках реакцией:

а) 0,0500 н. раствор KCN из твердого реагента ($4CN^- + Ni^{2+} \longrightarrow Ni(CN)_4^{2-}$),

б) 0,0400 н. раствор H_3PO_4 из концентрированного реагента с плотностью 1,69 г/мл и содержанием H_3PO_4 85,0% (по массе) ($H_3PO_4 + 2OH^- \longrightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O$).

в) 0,125 н. раствор $Na_2B_4O_7$ из чистого $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ($B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3$),

г) раствор $KBrO_3$ с титром по гидразину 0,60 мг/мл из 0,200 н. раствора $KBrO_3$ ($3N_2H_4 + 2BrO_3^- \longrightarrow 3N_2 + 2Br^- + 6H_2O$).

*** 21.** Раствор хлорной кислоты стандартизировали по раствору, содержащему 0,374 г HgO степени чистоты первичного стандарта в растворе KBr:

$$HgO\,(тв.) + 4Br^- + H_2O \longrightarrow HgBr_4^{2-} + 2OH^-.$$

На титрование выделившихся OH^- потребовалось 37,7 мл кислоты. Рассчитайте нормальность $HClO_4$.

22. На титрование 0,336 г карбоната натрия степени чистоты первичного стандарта в соответствии с уравнением реакции

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2\,(газ)$$

потребовалось 28,6 мл раствора серной кислоты. Какова нормальность раствора серной кислоты? Какова его молярная концентрация?

*** 23.** Какова нормальность раствора $AgNO_3$, имеющего титр по $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 5,63 мг/мл?

24. Какова нормальность раствора $KMnO_4$, имеющего титр по Fe_2O_3 11,0 мг/мл? Реакция:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O.$$

*** 25.** К раствору, содержащему 0,479 г Na_2CO_3 степени чистоты первичного стандарта, добавили точно 40,0 мл раствора $HClO_4$. Раствор прокипятили для удаления CO_2 и на титрование избытка $HClO_4$ израсходовали 8,70 мл раствора NaOH. Отдельно установили, что на титрование 25,0 мл раствора NaOH расходуется 27,4 мл раствора $HClO_4$. Рассчитайте нормальность растворов $HClO_4$ и NaOH.

26. Навеску образца массой 0,339 г, содержащего 96,4% Na_2SO_4, оттитровали раствором $BaCl_2$[$Ba^{2+} SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4$(тв.)]. Какова нормальность раствора $BaCl_2$, если для достижения конечной точки потребовалось 35,7 мл раствора реагента? Каков титр раствора по SO^--иону?

*** 27.** Навеску образца серусодержащего органического соединения массой 0,121 г сожгли в токе O_2, выделяющийся SO_2 поглотили раствором H_2O_2 ($H_2O_2 + SO_2 \longrightarrow H_2SO_4$). На титрование образовавшейся кислоты израсходовали 20,5 мл 0,107 н. раствора KOH. Рассчитайте процентное содержание S в соединении.

28. Навеску образца минерала гаусманита Mn_3O_4 массой 0,241 г проанализировали после количественного превращения Mn в MnO_4^-. На титрование полученного раствора потребовалось 40,3 мл 0,0744 н. раствора Fe^{2+} (продукт реакции Mn^{2+}). Рассчитайте процентное содержание Mn_3O_4 в образце.

*** 29.** Содержание CO в газе определили, пропустив 2,00 л пробы через нагретую трубку, содержащую I_2O_5:

$$5CO + I_2O_5 \longrightarrow 5CO_2 + I_2.$$

Образовавшийся I_2 отогнали в 20,0 мл 0,0106 н. раствора $Na_2S_2O_3$:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}.$$

На титрование избытка $Na_2S_2O_3$ потребовалось 4,74 мл 0,0113 н. раствора I_2. Рассчитайте, сколько миллиграммов CO содержится в литре анализируемого газа.

30. Мышьяк, содержащийся в 1,22 г пробы пестицида, соответствующей реакцией превратили в H_3AsO_4. После нейтрализации кислоты добавили точно 40,0 мл 0,0789 н. раствора $AgNO_3$ для количественного осаждения As в виде Ag_3AsO_4. На титрование Ag^+, содержащегося в фильтрате и промывных водах, израсходовали 11,2 мл 0,100 н. раствора KSCN. Рассчитайте процентное содержание As_2O_3 в пробе.

*** 31.** Для определения концентрации этилацетата в спиртовом растворе эфира 10,0 мл пробы разбавили точно до 100 мл. Аликвотную часть разбавленного раствора объемом 20,0 мл прокипятили в колбе с обратным холодильником с 40,0 мл 0,0467 н. раствора KOH:

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH.$$

По охлаждении избыток OH^- оттитровали 3,41 мл 0,0504 н. раствора HCl. Рассчитайте, сколько граммов этилацетата содержится в 100 мл анализируемого раствора.

32. Тиомочевину из навески анализируемого образца массой 1,45 г проэкстрагировали разбавленной H_2SO_4 и оттитровали 37,3 мл 0,00937 н. раствора Hg^{2+}:

$$4(NH_2)_2CS + Hg^{2+} \longrightarrow [(NH_2)_2CS]_4Hg^{2+}.$$

Рассчитайте процентное содержание $(NH_4)_2CS$ в образце.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Laitinen H. A., Harris W. B.,* Chemical Analysis, 2d ed. New York, McGrow-Hill Book Company. Inc. 1975, p. 101.

ГЛАВА 8

Осадительное титрование

Титриметрические методы, основанные на образовании малорастворимых солей серебра, принадлежат к давно известным методам анализа. Эти методы и до сих пор чаще всего используются для определения серебра и таких ионов, как хлорид, бромид, иодид и роданид. Применение титриметрических осадительных методов, в которых титрантом служит не соль серебра, а другие соединения, сравнительно ограничено.

Кривые осадительного титрования

Прежде чем приступить к изучению материала этой главы, студент должен повторить основные положения гл. 5 о растворимости осадков.

Кривые титрования полезны при выборе индикатора, а также при расчете ошибок, с которыми приходится сталкиваться при титровании. На следующем примере будет показано, как построить кривую осадительного титрования, исходя из произведения растворимости образующихся осадков.

Пример. Постройте кривую титрования 50 мл 0,00500 М раствора NaBr 0,01000 М раствором $AgNO_3$.

Мы вычислим pBr и pAg, хотя обычно достаточно рассчитать одну из этих величин (выбор определяется влиянием ионов на поведение индикатора).

Начальная точка. В начале титрования имеем 0,00500 М раствор Br^-, ионы Ag^+ отсутствуют. Следовательно, $pBr = -\lg(5{,}00 \cdot 10^{-3}) = 2{,}30$. Значение pAg не определяется.

Точка *после добавления 5,00 мл реагента.* Концентрация бромид-ионов в этом случае понижается за счет осаждения, а также разбавления раствора. Поэтому

$$C_{NaBr} = \frac{50{,}00 \cdot 0{,}00500 - 5{,}00 \cdot 0{,}0100}{50{,}00 + 5{,}00} = 3{,}64 \cdot 10^{-3}\ М.$$

Первый член в числителе представляет собой исходное количество миллимолей NaBr, второй — количество миллимолей добавленного $AgNO_3$.

Бромид-ионы появляются в растворе из неоттитрованного NaBr и за счет частичной растворимости AgBr, поэтому общая концентрация Br^- больше концентрации неоттитрованного NaBr на величину, равную растворимости осадка, т. е.

$$[Br^-] = 3{,}64 \cdot 10^{-3} + [Ag^+].$$

Второе слагаемое в этой сумме отражает вклад AgBr в концентрацию Br^-, поскольку на каждый ион Br^- образуется один ион Ag^+. Если концентрация NaBr не слишком мала, вторым слагаемым можно пренебречь, т. е. если

$$[Ag^+] \ll 3{,}64 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л},$$

то

$$[Br^-] \cong 3{,}64 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л},$$

$$pBr = -\lg (3{,}64 \cdot 10^{-3}) = 2{,}439 = 2{,}44.$$

Величину pAg удобно вычислить, используя отрицательный логарифм выражения для произведения растворимости AgBr:

$$-\lg ([Ag^+][Br^-]) = -\lg ПР = -\lg (5{,}2 \cdot 10^{-13}),$$

$$-\lg [Ag^+] - \lg [Br^-] = -\lg ПР = 12{,}28,$$

или

$$pAg + pBr = pПР = 12{,}28,$$

$$pAg = 12{,}28 - 2{,}44 = 9{,}84.$$

Аналогично можно рассчитать концентрацию Br^- и Ag^+ в других точках кривой титрования вплоть до точки эквивалентности.

Точка эквивалентности. В этой точке нет избытка ни $AgNO_3$, ни NaBr, поэтому

$$[Ag^+] = [Br^-].$$

Делая соответствующие подстановки в выражение для произведения растворимости, получим

$$[Ag^+] = [Br^-] = \sqrt{5{,}2 \cdot 10^{-13}} = 7{,}21 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л},$$

$$pAg = pBr = -\lg (7{,}21 \cdot 10^{-7}) = 6{,}14.$$

Точка после добавления 25,10 мл реагента. В растворе имеется избыток $AgNO_3$, поэтому

$$C_{AgNO_3} = \frac{25{,}10 \cdot 0{,}01000 - 50{,}00 \cdot 0{,}00500}{75{,}10} = 1{,}33 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

и

$$[Ag^+] = 1{,}33 \cdot 10^{-5} + [Br^-] \cong 1{,}33 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}.$$

Второе слагаемое справа отражает количество ионов Ag^+, поступивших в раствор вследствие растворимости AgBr; обычно этой величиной можно пренебречь.

$$pAg = -\lg (1{,}33 \cdot 10^{-5}) = 4{,}876 = 4{,}88,$$

$$pBr = 12{,}28 - 4{,}88 = 7{,}40.$$

Дополнительные точки для построения кривой титрования за точкой эквивалентности можно получить аналогичным путем.

Значимость цифр при расчетах кривой титрования

Расчет кривых титрования вблизи точки эквивалентности часто не отличается высокой точностью, поскольку он основан на использовании разности двух больших чисел, близких по абсолютному значению. Например, при вычислении концентрации $AgNO_3$ после добавления 25,10 мл 0,0100 М раствора $AgNO_3$ числитель в расчетной формуле (0,2510—0,2500) содержит лишь две значащих цифры; следовательно, и C_{AgNO_3} в лучшем случае можно вычислить с точностью до двух значащих цифр. Тем не менее, чтобы уменьшить ошибку при округлении, мы провели этот расчет с точностью до трех цифр, а округлили после вычисления pAg.

При округлении p-функций важно помнить (гл. 4), что логарифм состоит из характеристики (цифра слева от запятой в десятичной дроби) и мантиссы; характеристика указывает лишь число целых в логарифмируемой величине. *Поэтому округлять до соответствующего числа значащих цифр можно лишь мантиссу.*

В разобранном примере в точках кривой титрования, достаточно удаленных от скачка титрования, мы имели возможность провести вычисления с большей степенью точности. Так, мы могли бы представить pAg в начальной точке равным 2,301. Однако в такой точности мало смысла, поскольку нас в первую очередь интересует область вблизи точки эквивалентности. Поэтому здесь, как и при построении других кривых титрования, мы будем округлять p-функции до двух цифр после запятой. Столь невысокая точность вполне удовлетворительна, так как важно знать изменение p-функции, а не ее абсолютное значение; эти изменения достаточно велики и мало зависят от погрешности в расчете.

Факторы, влияющие на отчетливость конечной точки

Для получения отчетливой и, следовательно, легко фиксируемой конечной точки титрования необходимо, чтобы вблизи точки эквивалентности небольшая добавка титранта вызывала заметное изменение p-функции. Важно поэтому рассмотреть факторы, влияющие на величину скачка p-функции в процессе титрования.

Концентрация реагента. В табл. 8-1 сведены результаты вычислений по методу, разобранному в приведенном выше примере. Расчет проведен для трех концентраций бромид-ионов и ионов серебра, отличающихся друг от друга в 10 раз. Результаты вычисления pAg для всех трех случаев, изображенные на рис. 8-1, четко иллюстрируют влияние концентрации на кривую титрования. С увеличением концентрации титруемого вещества и титранта измене-

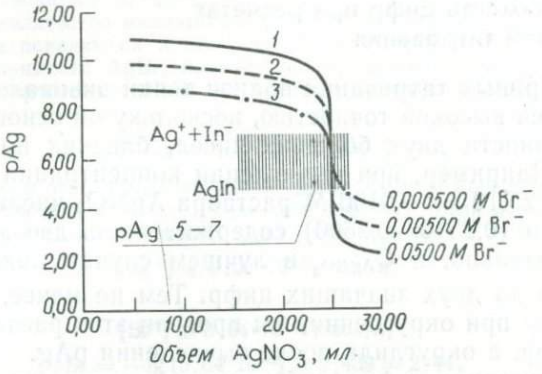


Рис. 8-1. Влияние концентрации реагентов на кривые титрования 50 мл раствора NaBr.

1 — 0,0500 М Br⁻ титруют 0,100 М Ag+; *2* — 0,00500 М Br⁻ титруют 0,0100 М Ag+; *3* — 0,000500 М Br⁻ титруют 0,00100 М Ag+.

ние pAg в области точки эквивалентности становится более заметным; аналогичное явление наблюдается, если вместо pAg по ординате отложить pBr.

Таблица 8-1

Изменение pAg и pBr в процессе титрования при различной концентрации растворов

Объем $AgNO_3$, мл	50,0 мл 0,0500 М Br^- титруют 0,100 М $AgNO_3$		50,0 мл 0,00500 М Br^- титруют 0,0100 М $AgNO_3$		50,0 мл 0,000500 М Br^- титруют 0,00100 М $AgNO_3$	
	pAg	pBr	pAg	pBr	pAg	pBr
0,00	—	1,30	—	2,30	—	3,30
10,00	10,68	1,60	9,68	2,60	8,68	3,60
20,00	10,13	2,15	9,13	3,15	8,13	4,15
23,00	9,72	2,56	8,72	3,56	7,72	4,56
24,90	8,41	3,87	7,41	4,87	6,50	5,78[а]
24,95	8,10	4,18	7,10	5,18	6,33	5,95[а]
25,00	6,14	6,14	6,14	6,14	6,14	6,14
25,05	4,18	8,10	5,18	7,10	5,95	6,33[б]
25,10	3,88	8,40	4,88	7,40	5,78	6,50[б]
27,00	2,58	9,70	3,58	8,70	4,58	7,70
30,00	2,20	10,08	3,20	9,08	4,20	8,08

[а] В этом случае допущение $[Ag^+] \ll C_{NaBr}$ неправомочно.

[б] В этом случае допущение $[Br^-] \ll C_{AgNO_3}$ неправомочно.

Этот эффект имеет практическое значение при титровании бромид-ионов. Если концентрация бромида достаточно велика, чтобы использовать растворы нитрата серебра с концентрацией 0,1 М или выше, конечную точку легко зафиксировать и ошибка титрования будет минимальна. Наоборот, для растворов с концентрацией 0,001 М или меньше изменение pAg или pBr настолько мало, что конечную точку трудно зафиксировать; в этом случае следует ожидать большой ошибки титрования.

Аналогичным образом концентрация реагентов влияет на скачок титрования по реакциям других типов.

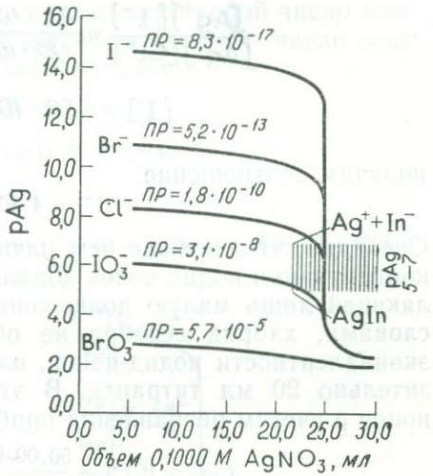


Рис. 8-2. Влияние полноты протекания реакции на кривые титрования 50,00 мл 0,0500 М раствора аниона 0,1000 М раствором $AgNO_3$.

Полнота протекания реакции. Рис. 8-2 иллюстрирует влияние растворимости продукта реакции на кривые титрования при использовании 0,1 М раствора нитрата серебра в качестве титранта. Как видно, наибольшее изменение pAg наблюдается при титровании иодид-ионов, которые образуют наименее растворимое соединение серебра из всех рассматриваемых анионов, что обеспечивает наиболее полное протекание реакции. Наименее резкий скачок наблюдается для наименее полно протекающей реакции, т. е. при титровании бромат-ионов. Скачок на кривых титрования по реакциям, продуктом которых являются соединения серебра с промежуточной растворимостью, также будет промежуточным по величине. Снова отметим, что это явление характерно для кривых титрования по реакциям всех типов.

Кривые титрования смесей

Методы, рассмотренные в предыдущем разделе, можно распространить на смесь ионов, образующих с титрантом осадки с различной растворимостью. В качестве примера рассмотрим титрование 50,00 мл раствора, содержащего 0,0800 М иодид-ионов и 0,1000 М хлорид-ионов, 0,2000 М раствором нитрата серебра.

Поскольку иодид серебра гораздо менее растворим, чем хлорид серебра, при добавлении титранта в начале титрования образуется исключительно иодид серебра. Кривая титрования будет подобна кривой титрования иодид-ионов, изображенной на рис. 8-2.

Интересно установить предел, до которого осаждение иодида серебра происходит без заметного образования хлорида серебра.

При появлении первых порций осадка хлорида серебра достигаются произведения растворимости обоих осадков; разделив одно выражение на другое:

$$\frac{[Ag^+][I^-]}{[Ag^+][Cl^-]} = \frac{8{,}3 \cdot 10^{-17}}{1{,}82 \cdot 10^{-10}} = 4{,}56 \cdot 10^{-7},$$

$$[I^-] = 4{,}56 \cdot 10^{-7}\,[Cl^-].$$

получим соотношение

$$[I^-] = 4{,}56 \cdot 10^{-7}\,[Cl^-].$$

Очевидно, что, прежде чем начнется осаждение хлорида серебра, концентрация иодид-ионов должна понизиться до величины, составляющей лишь малую долю концентрации хлорид-ионов. Другими словами, хлорид серебра не образуется почти до самой точки эквивалентности иодид-ионов, или вплоть до добавления приблизительно 20 мл титранта. В этом случае концентрация хлорид-ионов с учетом разбавления приблизительно равна

$$C_{Cl^-} \cong [Cl^-] = \frac{50{,}00 \cdot 0{,}1000}{70{,}00} = 0{,}0714 \text{ г-ион/л}$$

и

$$[I^-] = 4{,}56 \cdot 10^{-7} \cdot 0{,}0714 = 3{,}26 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/л}.$$

Процент неосажденного иодида в этой точке можно рассчитать следующим образом:

$$\text{исходное количество ммолей } I^- = 50{,}00 \cdot 0{,}0800 = 4{,}00,$$

$$\%\text{ неосажденного } I^- = \frac{3{,}26 \cdot 10^{-8} \cdot 70{,}00 \cdot 100}{4{,}00} = 5{,}7 \cdot 10^{-5}.$$

Таким образом, вплоть до концентрации неоттитрованного иода, составляющей примерно $6 \cdot 10^{-5}$ % от исходного количества, хлорид серебра не должен образовываться, и кривая титрования должна быть подобна кривой титрования одного иодида. Исходя из этого, на рис. 8-3 сплошной линией проведена первая половина кривой титрования.

Как только начнется осаждение хлорид-ионов, быстрое уменьшение pAg внезапно прекращается. pAg удобнее всего вычислить из произведения растворимости хлорида серебра:

$$[Cl^-] \cong 0{,}0714,$$

$$[Ag^+] = \frac{1{,}82 \cdot 10^{-10}}{0{,}0714} = 2{,}55 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/л},$$

$$pAg = -\lg(2{,}55 \cdot 10^{-9}) = 8{,}59.$$

Дальнейшее добавление нитрата серебра понижает концентрацию хлорид-ионов, и кривая превращается в кривую, характерную для титрования одного хлорида. Например, после добавления 25,00 мл титранта

$$C_{Cl^-} \cong [Cl^-] = \frac{50{,}00 \cdot 0{,}1000 + 50{,}00 \cdot 0{,}0800 - 25{,}00 \cdot 0{,}2000}{75{,}00}.$$

Два первых слагаемых в числителе представляют собой число миллимолей хлорида и иодида соответственно, а третье — число миллимолей добавленного титранта. Таким образом,

$$[Cl^-] = 0{,}0533,$$

$$[Ag^+] = \frac{1{,}82 \cdot 10^{-10}}{0{,}0533} = 3{,}41 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/л},$$

$$pAg = 8{,}47.$$

Оставшуюся часть кривой можно рассчитать так же, как в случае титрования одного хлорида.

Рис. 8-3 показывает, что кривая титрования смеси является комбинацией двух индивидуальных кривых титрования. На кривой наблюдаются два скачка титрования. Следует ожидать, что изменение pAg вблизи первой точки эквивалентности будет тем меньше, чем ближе растворимость обоих осадков. Такое явление наблюдается при титровании смеси бромид- и хлорид-ионов, как это видно из рисунка. В данном случае величина pAg в начале титрования будет ниже, так как растворимость бромида серебра выше растворимости иодида серебра. За точкой эквивалентности обе кривые совпадают.

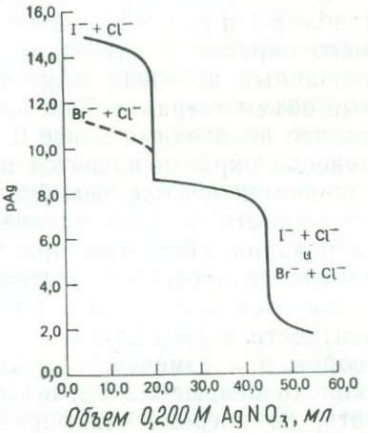


Рис. 8-3. Кривые титрования 50,00 мл раствора, содержащего 0,100 М Cl^- и 0,0800 М Br^- или I^-.

Экспериментальные кривые, подобные изображенным на рис. 8-3, можно получить, измеряя потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор; этим методом, описанным в гл. 17, можно определить индивидуальные компоненты в смеси.

Химические индикаторы метода осадительного титрования

Действие химического индикатора основано обычно на визуально фиксируемом изменении цвета или мутности раствора. Индикатор избирательно реагирует или с титрантом, или с титруемым

веществом, или с продуктом реакции титрования. Например, при титровании вещества A реагентом B в присутствии индикатора (In), способного реагировать с B, могут протекать следующие реакции:

$$A + B \rightleftarrows AB,$$
$$In + B \rightleftarrows InB,$$

Необходимо, конечно, чтобы свойства InB значительно отличались от свойств In. Кроме того, глаз должен замечать настолько малое количество InB, чтобы после образования InB расход B был неощутим. И наконец, константа равновесия реакции с участием индикатора должна иметь такую величину, чтобы вблизи точки эквивалентности при изменении [B] (или pB) происходило резкое изменение [InB]/[In]. Последнее условие наиболее легко выполнимо при большом изменении pB.

В качестве примера рассмотрим титрование трех растворов (табл. 8-1 и рис. 8-1) в присутствии индикатора, полностью меняющего окраску в интервале pAg 7—5. Очевидно, чтобы охватить указанный интервал pAg, в каждом случае потребуется различный объем титранта. Так, из данных второй колонки табл. 8-1 видно, что необходимо менее 0,10 мл 0,1 M раствора $AgNO_3$, т. е. изменение окраски начнется после добавления 24,95 мл титранта и закончится прежде, чем будет добавлено 25,05 мл. При этом можно ожидать резкого изменения окраски и минимальной ошибки титрования. Напротив, при титровании 0,001 M раствором $AgNO_3$ изменение окраски начнется при добавлении примерно 24,5 мл и закончится при добавлении 25,8 мл, зафиксировать точку эквивалентности в этом случае невозможно. При титровании 0,01 M раствором для изменения окраски в конечной точке потребуется несколько меньше 0,2 мл; в этом случае индикатор можно использовать, но погрешность определения точки эквивалентности будет значительной.

Рассмотрим теперь, насколько пригоден и эффективен тот же индикатор для случаев титрования, описанных кривыми на рис. 8-2. При титровании бромат- и иодат-ионов индикатор будет в основном находиться в виде AgIn, поэтому после добавления первых порций нитрата серебра изменения окраски не наблюдается.

Поскольку бромид и хлорид серебра имеют низкую растворимость, до точки эквивалентности образования заметных количеств AgIn не происходит; как следует из рис. 8-2, pAg остается выше 7 практически вплоть до точки эквивалентности при титровании бромида и даже за точкой эквивалентности при титровании иодида. В обоих случаях избыток ионов серебра, необходимый для полного изменения окраски, соответствует менее чем 0,01 мл титранта; следовательно, ошибка титрования незначительна.

Индикатор с интервалом pAg 5—7 непригоден при титровании хлорида, поскольку образование заметного количества AgIn начинается примерно за миллилитр до точки эквивалентности и продолжается до добавления приблизительно одного миллилитра; здесь точная фиксация конечной точки титрования невозможна. Индикатор с интервалом pAg от 4 до 6, напротив, был бы вполне пригоден. Для титрования иодата и бромата не существует подходящего химического индикатора, поскольку скачок титрования слишком мал.

Примеры использования индикаторов при осадительном титровании ионами серебра приведены в следующих разделах.

Образование второго осадка; метод Мора. В основе фиксации конечной точки по *методу Мора* лежит образование второго осадка, цвет которого отличается от цвета осаждаемого соединения. Метод Мора широко применяется при титровании хлорид- и бромид-ионов стандартным раствором нитрата серебра. Индикатором служит хромат-ион, причем в конечной точке появляется осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета.

Растворимость хромата серебра значительно выше растворимости галогенидов серебра. Поэтому при титровании по методу Мора хромат серебра не будет образовываться до тех пор, пока не осядет практически весь галогенид. Регулируя концентрацию хромата, можно предотвратить образование хромата серебра до тех пор, пока концентрация ионов серебра не достигнет теоретически рассчитанной для области точки эквивалентности при титровании галогенида.

Пример. Ошибка ±0,1% соответствует ±0,025 мл от объема титранта 25 мл. Концентрация ионов серебра, рассчитанная, как на стр. 194, равна $4{,}78 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л после добавления 24,975 мл 0,100 М раствора Ag^+ и $3{,}81 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л после добавления 25,025 мл того же раствора к 0,05 М раствору Cl^-. В каком интервале может меняться концентрация хромат-ионов, необходимых для образования Ag_2CrO_4, чтобы перетитровано или недотитровано было не более 0,025 мл?

Осаждение Ag_2CrO_4 при добавлении 24,975 мл титранта может произойти, если

$$[CrO_4^{2-}]\,[Ag^+]^2 \geqslant ПР$$

или

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{ПР}{[Ag^+]^2} > \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{(4{,}78 \cdot 10^{-6})^2} = 0{,}048 \text{ г-ион/л},$$

а при добавлении 25,025 мл титранта, если

$$[CrO_4^{2-}] > \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{(3{,}81 \cdot 10^{-5})^2} = 7{,}6 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}.$$

Эти расчеты показывают, что для точного титрования по методу Мора концентрацию индикатора можно поддерживать в доволь-

но широком интервале, между 0,0008 и 0,05 М. На практике, однако, при концентрации больше 0,005 М интенсивная желтая окраска хромат-ионов будет маскировать красную окраску хромата серебра. Обычно используют концентрацию хромата несколько ниже 0,005 М.

То минимальное количество хромата серебра, которое должно образоваться, чтобы его мог улавливать глаз, рассчитать нельзя; его определяют только экспериментально. Прежде чем будет обнаружен красный осадок хромата, раствор окажется перетитрованным в среднем на 0,05 мл 0,1М раствора. Чтобы учесть эту погрешность в результирующей ошибке титрования, обычно во время анализа проводят *холостой опыт*. Для этого определяют расход ионов серебра на примерно такой же объем суспензии карбоната кальция, не содержащего хлорид-ионов, с тем же индикатором. Раствор с осадком, получившийся после холостого титрования, служит удобным стандартом для повторных титрований. Другим приемом, существенно уменьшающим индикаторную ошибку, является стандартизация раствора нитрата серебра титрованием чистым хлоридом натрия по методу Мора. Установленная таким образом «рабочая нормальность» будет учитывать не только перерасход титранта, но и различную способность аналитика фиксировать изменение окраски.

Следует обратить внимание на кислотность среды, поскольку при увеличении концентрации ионов водорода равновесие

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

смещается вправо. Растворимость бихромата серебра значительно выше, чем хромата серебра, поэтому для индикаторной реакции в кислой среде требуется значительно большая концентрация ионов серебра, если реакция вообще будет возможна. В сильнощелочной среде может выпасть оксид серебра:

$$2Ag^+ + 2OH^- \rightleftharpoons 2AgOH\,(тв.) \rightleftharpoons Ag_2O\,(тв.) + H_2O$$

Таким образом, определение хлорида по методу Мора нужно проводить в нейтральной или близкой к нейтральной среде (pH 7—10). Концентрацию ионов водорода в этом интервале удобно поддерживать добавлением бикарбоната натрия, карбоната кальция или буры.

Образование окрашенного комплекса; метод Фольгарда. Для титрования ионов серебра по *методу Фольгарда* можно использовать стандартный раствор роданида:

$$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN\,(тв.).$$

Индикатором служат ионы железа(III), придающие красную окраску раствору при добавлении первых капель избытка роданида:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftarrows \underset{\text{красный}}{Fe(SCN)^{2+}}$$

Титрование следует проводить в кислой среде для предупреждения осаждения железа(III) в виде гидроксида. Концентрацию индикатора, при которой ошибка титрования стремится к нулю, легко рассчитать, как будет показано на следующем примере.

Пример. Экспериментально найдено, что в среднем наблюдатель может обнаружить красную окраску $Fe(SCN)^{2+}$ при концентрации $6{,}4 \cdot 10^{-6}$ М. Какую концентрацию Fe^{3+} следует создать при титровании 50,0 мл 0,050 М раствора Ag^+ 0,100 М раствором KSCN, чтобы свести ошибку титрования к нулю?

Чтобы ошибка титрования была равна нулю, окраска $FeSCN^{2+}$ должна появиться при концентрации Ag^+, остающегося в растворе, равной суммарной концентрации роданида:

$$[Ag^+] = [SCN^-] + [Fe(SCN)^{2+}] = [SCN^-] + 6{,}4 \cdot 10^{-6},$$

или

$$\frac{ПР}{[SCN^-]} = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{[SCN^-]} = [SCN^-] + 6{,}4 \cdot 10^{-6}.$$

Преобразуем

$$[SCN^-]^2 + 6{,}4 \cdot 10^{-6}[SCN^-] - 1{,}1 \cdot 10^{-12} = 0$$

$$[SCN^-] = 1{,}7 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л}.$$

Константа устойчивости $FeSCN^{2+}$ равна

$$K = 1{,}4 \cdot 10^2 = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}]\,[SCN^-]}.$$

Подставим теперь в выражение для константы устойчивости концентрацию $[SCN^-]$, обеспечивающую образование заметного для глаза количества $FeSCN^{2+}$ в точке эквивалентности:

$$1{,}4 \cdot 10^2 = \frac{6{,}4 \cdot 10^{-6}}{[Fe^{3+}] \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-7}},$$

$$[Fe^{3+}] = 0{,}27 \text{ г-ион/л}.$$

При титровании по методу Фольгарда эта концентрация не является строго обязательной. Действительно, расчеты, подобные только что проведенному, показывают, что при концентрации железа(III) в интервале 0,002—1,6 г-ион/л теоретически ошибка не будет превышать 0,1%. На практике же найдено, что при концентрации, превышающей 0,2 г-ион/л, собственная окраска индикатора затрудняет обнаружение роданидного комплекса. Поэтому создают более низкую концентрацию железа(III) (обычно около 0,01 г-ион/л).

Применение метода Фольгарда для определения хлорид-ионов. Чаще всего метод Фольгарда применяют для косвенного определе-

ния хлорида. К пробе хлорида добавляют измеренный избыток стандартного раствора нитрата серебра и избыток ионов серебра определяют обратным титрованием стандартным раствором роданида. Особое преимущество метода Фольгарда перед другими методами определения хлорида заключается в возможности титрования в сильнокислой среде, поскольку такие ионы, как карбонат, оксалат и арсенат (образующие малорастворимые соли серебра в нейтральной среде), не мешают.

Хлорид серебра в отличие от других галогенидов серебра более растворим, чем роданид серебра. Поэтому реакция

$$AgCl\,(тв.) + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN\,(тв.) + Cl^- \qquad (8\text{-}1)$$

затрудняет обнаружение конечной точки титрования по Фольгарду; в результате наблюдается перерасход роданид-ионов и возникает отрицательная ошибка анализа. Величина этой ошибки зависит от концентрации индикатора.

Чтобы избежать ошибки, связанной с реакцией между роданидом и хлоридом серебра, используют в основном два приема. Первый заключается в создании максимально допустимой концентрации индикатора (около 0,2 *М* железа(III)) [1]. Более распространенный прием — выделение осадка хлорида серебра перед обратным титрованием раствором роданида. Титрование аликвотной части фильтрата после фильтрования хлорида серебра дает прекрасные результаты при условии, что осадок хорошо скоагулирован. Затрата времени на фильтрование является, конечно, недостатком этого способа. Пожалуй, наиболее широко применяется способ Колдуэлла и Мойера [2], который заключается в том, что осадок хлорида серебра покрывают слоем нитробензола, предохраняя его тем самым от контакта с раствором. Осадок изолируют встряхиванием смеси с несколькими миллилитрами органической жидкости перед обратным титрованием.

Адсорбционные индикаторы. Адсорбционные индикаторы представляют собой органические соединения, которые адсорбируются осадком или десорбируются с поверхности осадка, образующегося в процессе титрования. В идеальном случае адсорбция или десорбция наблюдается вблизи точки эквивалентности и сопровождается не только изменением цвета раствора, но и образованием окрашенного соединения на поверхности осадка. Метод, основанный на использовании адсорбционных индикаторов, иногда называют *методом Фаянса* в честь ученого, который многое сделал для его развития.

Типичным адсорбционным индикатором является органический краситель *флуоресцеин,* применяющийся при титровании хлорид-ионов нитратом серебра. В водном растворе флуоресцеин частично диссоциирует на ионы водорода и отрицательно заряженный флуо-

ресцеинат-ион, придающий раствору желто-зеленую окраску. Флуоресцеинат-ион образует интенсивно окрашенную малорастворимую соль серебра. Однако при использовании красителя в качестве индикатора его концентрация *никогда не бывает достаточной для достижения произведения растворимости флуоресцеината серебра.*

В начале титрования хлорида ионами серебра по методу Фаянса анионы красителя почти не адсорбируются осадком; фактически они отталкиваются поверхностью, заряженной отрицательно вследствие адсорбции хлорид-ионов. За точкой эквивалентности частицы осадка принимают положительный заряд благодаря сильной адсорбции избытка ионов серебра; в этих условиях флуоресцеинат-ионы входят в *слой противоионов.* В результате *на поверхности осадка* появляется красная окраска, характерная для флуоресцеината серебра. Важно подчеркнуть, что изменение окраски происходит в результате процесса *адсорбции* (а не осаждения), так как произведение растворимости флуоресцеината серебра во время титрования не достигается. Адсорбция обратима: краситель десорбируется при обратном титровании хлорид-ионами.

Для успешного применения адсорбционного индикатора необходимо, чтобы осадок и индикатор обладали следующими свойствами:

1. Частицы осадка должны иметь размеры коллоидных частиц, поскольку сильно развитая поверхность осадка адсорбирует большее количество индикатора.

2. Осадок должен прочно адсорбировать собственные ионы. Мы видели (гл. 6), что это свойство характерно для аморфных осадков.

3. Краситель, служащий индикатором, должен прочно удерживаться в слое противоионов, окружающем первично адсорбированные ионы. В общем этот тип адсорбции определяется низкой растворимостью соли, образуемой красителем с ионами кристаллической решетки. В то же время эти соединения должны иметь достаточно большую растворимость, чтобы не происходило их осаждение.

4. pH раствора следует поддерживать на определенном уровне. Активной формой большинства адсорбционных индикаторов служит ион, представляющий собой кислоту или основание, сопряженное с молекулой красителя, и, следовательно, способный соединяться с ионом водорода или гидроксил-ионом с образованием неактивной исходной молекулы. Поэтому создают такое значение pH, при котором доминирует ионная форма индикатора.

Титрование с адсорбционными индикаторами быстро, точно и надежно, но его применение ограничено сравнительно малым числом реакций осаждения, в которых аморфный осадок формируется быстро. В присутствии высоких концентраций электролита конечная точка титрования с адсорбционными индикаторами становится менее отчетливой из-за коагуляции осадка и уменьшения вследствие этого поверхности, на которой происходит адсорбция.

Большинство адсорбционных индикаторов являются слабыми кислотами, поэтому область их применения ограничена нейтральными или слабокислыми растворами, в которых индикатор в основном присутствует в виде аниона. Известно несколько катионных

Таблица 8-2

Типичные аргентометрические осадительные методы

Определяемый компонент	Метод фиксации конечной точки	Примечания
AsO_4^{3-}, Br^-, I^-, CNO^-, SCN^-	Метод Фольгарда	Не надо удалять соль серебра
CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, CN^-, Cl^-, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}, S^{2-}	Метод Фольгарда	Перед обратным титрованием избытка Ag^+ удаляют соль серебра
BH_4^-	Видоизмененный метод Фольгарда	Последующее титрование избытка Ag^+ в реакции $BH_4^- + 8Ag^+ + 8OH^- \rightleftarrows 8Ag^+$ (тв). $+ H_2BO_3^- + 5H_2O$
Эпоксид	Метод Фольгарда	Титрование избытка Cl^- после обработки хлористым водородом
K^+	Видоизмененный метод Фольгарда	Осаждение K^+ известным избытком $B(C_6H_5)_4^-$, добавление избытка Ag^+, образующего осадок $AgB(C_6H_5)_4$, и обратное титрование избытка Ag^+
Br^-, Cl^-	Метод Мора	
Br^-, Cl^-, I^-, SeO_3^{2-}	Адсорбционный индикатор	
$V(OH)_4^+$, жирные кислоты, меркаптаны	Электроаналитический метод	Прямое титрование раствором Ag^+
Zn^{2+}	Видоизмененный метод Фольгарда	Осаждение в виде $ZnHg(SCN)_4$. Фильтрование, растворение в кислоте, добавление избытка Ag^+; обратное титрование избытка Ag^+
F^-	Видоизмененный метод Фольгарда	Осаждение в виде PbClF. Фильтрование, растворение в кислоте, добавление избытка Ag^+, обратное титрование избытка Ag^+

Таблица 8-3

Различные методы осадительного титрования

Титрант	Определяемый ион	Продукт реакции	Индикатор
$K_4[Fe(CN)_6]$	Zn^{2+}	$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	Дифениламин
$Pb(NO_3)_2$	SO_4^{2-}	$PbSO_4$	Эритрозин В
	MoO_4^{2-}	$PbMoO_4$	Эозин А
$Pb(CH_3COO)_2$	PO_4^{3-}	$Pb_3(PO_4)_2$	Дибромфлуоресцеин
	$C_2O_4^{2-}$	PbC_2O_4	Флуоресцеин
$Th(NO_3)_4$	F^-	ThF_4	Ализариновый красный
$Hg_2(NO_3)_2$	Cl^-, Br^-	Hg_2X_2	Бромфеноловый синий
NaCl	Hg_2^{2+}	Hg_2X_2	» »

адсорбционных индикаторов для титрования в сильнокислых растворах. Для таких индикаторов адсорбция красителя и окрашивание осадка наблюдаются в присутствии избытка аниона осадка, т. е. когда частицы несут отрицательный заряд.

Наконец, некоторые адсорбционные индикаторы, реагирующие с содержащими серебро осадками, светочувствительны, что вызывает затруднения при работе с ними.

Другие методы обнаружения конечной точки

В гл. 17 и 21 описаны электроаналитические методы обнаружения конечной точки в некоторых методах осадительного титрования.

Применение метода осадительного титрования

В большинстве случаев осадительное титрование основано на использовании стандартного раствора нитрата серебра; этот метод иногда называют *аргентометрическим методом.* В табл. 8-2 приведены типичные примеры применения аргентометрии. Заметим, что многие из указанных определений основаны на осаждении определяемого компонента измеренным избытком раствора нитрата серебра с последующим титрованием стандартным раствором роданида калия по Фольгарду. Оба эти реагента доступны в виде первичных стандартов, однако роданид калия несколько гигроскопичен, что затрудняет его взвешивание при повышенной влажности. Растворы нитрата серебра и роданида калия устойчивы неограниченно долгое время.

В табл. 8-3 перечислены различные титриметрические методы с использованием вместо солей серебра других реагентов.

Методики аргентометрического титрования приведены в гл. 31, опыты 7 и 10.

ЗАДАЧИ

1. Опишите приготовление указанных ниже стандартных растворов, применяемых для определений ионов, указанных в табл. 8-3:
   а) 2,00 л 0,100 н. раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ из чистого соединения,
   б) 500 мл приблизительно 0,020 н. раствора $Th(NO_3)_4$ из $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$,
   в) 750 мл приблизительно 0,060 н. раствора $Hg_2(NO_3)_2$ из твердого соединения,
   г) 1,5 л приблизительно 0,075 н. раствора Pb^{2+} из $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$.

* 2. Раствор NH_4SCN стандартизирован титрованием стандартным раствором $AgNO_3$, полученным растворением 0,103 г химически чистой соли, с иона-

ми железа(III) в качестве индикатора. На титрование пошло точно 27,5 мл раствора NH_4SCN.

а) Рассчитайте нормальность раствора NH_4SCN.

б) Каков титр раствора по Hg?

$$Hg^{2+} + 2SCN^- \longrightarrow Hg(SCN)_2$$

3. Раствор Na_2S стандартизирован титрованием раствором реагента, приготовленного растворением 0,213 г чистого цинка в кислоте с последующей нейтрализацией. На титрование Zn^{2+} пошло 36,3 мл титранта (продукт реакции ZnS).

а) Рассчитайте нормальность раствора Na_2S.

б) Каков титр раствора по $Zn_2P_2O_7$?

* 4. 0,510 г пестицида разложили сплавлением с карбонатом натрия и выщелачиванием плава горячей водой. Фторид, содержащийся в пробе, осадили затем в виде PbClF добавлением HCl и $Pb(NO_3)_2$. Осадок отфильтровали, промыли и растворили в 5%-ном растворе HNO_3. Хлорид-ион осадили добавлением 50,00 мл 0,200 н. раствора $AgNO_3$. Осадок AgCl покрыли слоем нитробензола и избыток Ag^+ оттитровали, затратив 7,42 мл 0,176 н. раствора NH_4SCN. Рассчитайте процентное содержание F и Na_2SeF_6 в пробе.

5. После растворения и соответствующей обработки 0,986 г удобрения получили водный раствор, содержащий HPO_4^{2-}, который количественно осадили добавлением 40,0 мл 0,204 н. раствора $AgNO_3$. На титрование избытка Ag^+ в фильтрате и промывных водах после отделения осадка потребовалось 8,72 мл 0,117 н. раствора KSCN. Рассчитайте процентное содержание P_2O_5 в пробе.

* 6. Формальдегид из 5,00 г протравы для семян отогнали с водяным паром и собрали в мерную колбу емкостью 500 мл. После разбавления водой до метки аликвотную часть объемом 25,0 мл обработали 30,0 мл 0,121 М раствора KCN для превращения формальдегида в цианогидрин калия:

$$K^+ + CH_2O + CN^- \longrightarrow KOCH_2CN.$$

Избыток KCN затем удалили добавлением 40,0 мл 0,100 н. раствора $AgNO_3$:

$$2CN^- + 2Ag^+ \longrightarrow Ag_2(CN)_2\,(\text{тв.}).$$

На титрование избытка Ag^+ в фильтрате и промывных водах потребовалось 16,1 мл 0,134 н. раствора NH_4SCN. Рассчитайте процентное содержание CH_2O в пробе.

7. Монохлоруксусная кислота, используемая в качестве консерванта фруктовых соков, количественно реагирует с $AgNO_3$ в водном растворе:

$$ClCH_2COOH + Ag^+ + H_2O \longrightarrow AgCl + HOCH_2COOH + H^+.$$

После подкисления серной кислотой $ClCH_2COOH$ из 150,0 мл фруктового сока проэкстрагировали диэтиловым эфиром. Кислоту затем перевели в водный раствор экстракцией 1 М раствором NaOH. После подкисления к раствору добавили 40,0 мл раствора $AgNO_3$, на титрование фильтрата и промывных вод после отделения AgCl израсходовали 18,7 мл 0,0515 н. раствора NH_4SCN. На титрование холостого раствора, полученного аналогичным образом, затратили 38,0 мл раствора NH_4SCN. Сколько миллиграммов $ClCH_2COOH$ содержится в 100 мл пробы?

* 8. Для определения фторида в салате 50 г его высушили и прокалили в присутствии CaO. Получившийся фторид кальция разложили кислотой в присутствии SiO_2, а образовавшийся SiF_4 отогнали. На титрование F^- в дистиллате по реакции образования ThF_4 (тв.) затратили 7,62 мл 0,00893 н. раствора $Th(NO_3)_4$; индикатором служил ализариновый красный. Рассчитайте содержание F^- в пробе в процентах.

9. К раствору, полученному при растворении 0,213 г сплава в кислоте, добавили 40,0 мл 0,0932 н. раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Через две минуты, необходи-

мые для образования осадка $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_3$, избыток $K_4[Fe(CN)_6]$ оттитровали, затратив 4,44 мл 0,106 н. раствора Zn^{2+} в присутствии дифениламина и небольшого количества $K_3[Fe(CN)_6]$ в качестве индикатора. Рассчитайте процентное содержание Zn в сплаве.

* **10.** Элементный Se, взвешенный в средстве от перхоти, определили, смешивая пробу (5,00 мл) с теплым аммиачным раствором, содержащим 45,0 мл 0,0200 н. раствора $AgNO_3$:

$$6Ag^+ + 3Se\,(тв.) + 6NH_3 + 3H_2O \longrightarrow 2Ag_2Se\,(тв.) + Ag_2SeO_3\,(тв.) + 6NH_4^+.$$

Смесь затем обработали избытком азотной кислоты, в которой растворился Ag_2SeO_3, но не растворился Ag_2Se. На титрование Ag^+ из Ag_2SeO_3 и избытка $AgNO_3$ по методу Фольгарда израсходовали 16,74 мл 0,0137 н. раствора KSCN. Сколько миллиграммов Se содержалось в миллилитре пробы?

11. Растворили 7,50 г пробы, содержащей $BaCl_2$, BaI_2 и инертный материал, и разбавили раствор в мерной колбе до 250 мл. Аликвотную часть объемом 25 мл оттитровали 0,0847 н. раствором $AgNO_3$. Индикатором служил адсорбционный индикатор бромфеноловый синий, меняющий окраску после количественного осаждения, когда выпадают и I^- и Cl^-. Аликвотную часть объемом 50 мл оттитровали раствором $AgNO_3$ с индикатором эозином, адсорбирующимся только после осаждения I^-. На первое титрование пошло 41,2 мл раствора $AgNO_3$, на второе 38,3 мл. Рассчитайте процентное содержание $BaCl_2$ и BaI_2 в исходной пробе.

* **12.** Для достижения конечной точки титрования по методу Мора 0,224 г пробы, содержащей только $BaCl_2$ и KBr, потребовалось 19,7 мл 0,100 н. раствора $AgNO_3$. Рассчитайте процентное содержание каждого соединения в пробе.

13. Для каждого из приведенных ниже случаев осадительного титрования рассчитайте концентрацию катиона и аниона в точках, удаленных от точки эквивалентности на ±10,0, ±1,00, ±0,10 мл. По этим данным постройте кривую титрования в координатах объем реагента — p-функция катиона.

* а) 20,0 мл 0,0400 М раствора $AgNO_3$ титруют 0,0200 М раствором NH_4SCN,

б) 30,0 мл 0,0400 М раствора $AgNO_3$ титруют 0,0200 М раствором KI,

* в) 30,0 мл 0,00100 М раствора $AgNO_3$ титруют 0,00100 М раствором NaCl,

г) 25,0 мл 0,0400 М раствора Na_2SO_4 титруют 0,0200 М раствором $Pb(NO_3)_2$,

* д) 60,0 мл 0,0300 М раствора $BaCl_2$ титруют 0,0600 М раствором Na_2SO_4,

е) 50,0 мл 0,100 М раствора NaI титруют 0,200 М раствором $TlNO_3$ ($ПР(TlI) = 6{,}5 \cdot 10^{-8}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Swift E. H., Arcand G. M., Lutwack R., Meier D. J.,* Anal. Chem., 22, 306 (1950).
2. *Caldwell J. R., Moyer H. V.,* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 7, 38 (1935).

ГЛАВА 9

Теория кислотно-основного титрования для простых систем

Определение конечной точки в кислотно-основном титровании обычно основывается на резком изменении pH, наблюдаемом вблизи точки эквивалентности. Интервал, внутри которого происходит изменение pH, различен для разных случаев титрования и определяется природой и концентрацией как титруемого вещества, так и титранта. Для выбора подходящего индикатора и определения ошибки титрования требуется знать изменение pH в процессе титрования. Необходимо, таким образом, знать, как строятся кривые титрования в кислотно-основном методе.

В этой главе рассматриваются простые кислоты или основания, диссоциирующие с отщеплением одного иона водорода или гидроксил-иона. В гл. 10 будут обсуждены кривые титрования многоосновных кислот или оснований и смесей кислот.

Для подготовки к предстоящему обсуждению студенту полезно рассмотреть материал, относящийся к кислотам и основаниям (гл. 2), и приемы расчета кислотно-основных равновесий (гл. 3).

Стандартные реагенты для кислотно-основного титрования

Стандартными реагентами в методе кислотно-основного титрования всегда служат сильные кислоты или сильные основания, так как реакции с их участием протекают более полно, чем с участием их слабых аналогов; так же как и в осадительном титровании, чем полнее протекает реакция, тем на большую величину изменяется p-функция и тем легче фиксировать конечную точку.

Индикаторы для кислотно-основного титрования

Многие соединения, как синтетические, так и природные, имеют различную окраску в зависимости от pH растворов. Некоторые из этих веществ с незапамятных времен используются для указания

щелочности или кислотности воды. Они важны также и для современных химиков, применяющих их для определения pH растворов и для обнаружения конечной точки в кислотно-основных титрованиях.

Теория поведения индикаторов

Кислотно-основные индикаторы обычно являются органическими соединениями, проявляющими свойства слабых кислот или оснований. Реакции диссоциации или ассоциации индикаторов сопровождаются внутренними структурными перегруппировками, приводящими к изменениям окраски.

Представим типичную реакцию кислотно-основного индикатора в следующем виде:

$$\underset{\text{(кислотная форма)}}{H_2O + HIn} \rightleftharpoons \underset{\text{(щелочная форма)}}{H_3O^+ + In^-}$$

или

$$\underset{\text{(щелочная форма)}}{In + H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{(кислотная форма)}}{InH^+ + OH^-}.$$

Для первого индикатора в сильно кислых растворах доминирующей формой будет HIn, ответственная за «кислотную окраску» индикатора, тогда как In^- будет представлять его «щелочную окраску». Для второго индикатора в щелочных растворах будут доминировать частицы In, ответственные за «щелочную окраску» этого индикатора, тогда как InH^+ представляет «кислотную окраску».

При равновесии эти процессы характеризуются константами:

$$\frac{[H_3O^+]\,[In^-]}{[HIn]} = K_a$$

и

$$\frac{[InH^+]\,[OH^-]}{[In]} = K_b.$$

Эти выражения можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]}$$

и

$$\frac{[InH^+]}{[In]} = \frac{K_b}{[OH^-]} = \frac{K_b\,[H_3O^+]}{K_w}.$$

Раствор, содержащий индикатор, непрерывно изменяет свою окраску при изменении pH. Человеческий глаз, однако, не очень чувствителен к таким изменениям. Обычно требуется 5—10-кратный избыток одной из форм, чтобы ее окраска воспринималась наблю-

дателем; дальнейшее увеличение избытка этой формы трудно заметить. Изменение окраски индикатора воспринимается только в той области, где имеется 5—10-кратный избыток одной формы по отношению к другой. Таким образом, наблюдаемое «изменение окраски» отражает смещение индикаторного равновесия. Рассматривая в качестве примера HIn, можно написать, что индикатор проявляет свою чисто кислотную окраску, обычно улавливаемую наблюдателем, при

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} \leqslant \frac{1}{10},$$

а чисто щелочную окраску при

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} \geqslant \frac{10}{1}.$$

Внутри интервала, определяемого этими величинами, проявляется смешанная окраска индикатора. Указанные числовые границы, конечно, отражают поведение некоторого среднего индикатора. Одни индикаторы изменяют окраску в более узком интервале соотношения концентраций кислотной и щелочной форм, другие — в более широком. Более того, способность наблюдателей различать цвета неодинакова; так, дальтоники не в состоянии различать некоторые оттенки.

Если эти два отношения концентраций подставить в выражение для константы диссоциации индикатора, можно вычислить интервал концентрации ионов водорода, необходимый для перехода окраски индикатора. Так, для чисто кислотной окраски

$$\frac{[H_3O^+]\,[In^-]}{[HIn]} = \frac{[H_3O^+]\,1}{10} = K_a,$$

$$[H_3O^+] = 10K_a,$$

и аналогично для чисто щелочной окраски

$$\frac{[H_3O^+]\,10}{1} = K_b,$$

$$[H_3O^+] = \frac{1}{10}\,K_b.$$

Чтобы получить интервал перехода окраски индикатора, найдем отрицательные логарифмы обоих выражений:

$$\text{интервал pH перехода окраски индикатора} = \text{от } -\lg 10K_a \text{ до } -\lg \frac{K_a}{10} =$$

$$= \text{от } -1 + pK_a \text{ до } -(-1) + pK_a = pK_a \pm 1.$$

Таким образом, переход окраски индикатора с константой кислотной диссоциации $1 \cdot 10^{-5}$ наблюдается при изменении pH раствора от 4 до 6. Подобные соотношения легко вывести и для индикатора щелочного типа.

Типы кислотно-основных индикаторов

Список соединений, обладающих кислотно-основными индикаторными свойствами, включает множество органических веществ. Обычно можно найти индикатор, окраска которого изменяется в любом нужном интервале pH. Некоторые индикаторы рассматриваются в табл. 9-1.

Таблица 9-1

Некоторые важные кислотно-основные индикаторы (печатается с разрешения из [1])

Название	Интервал перехода pH	Изменение окраски		Тип индикатора[a]
		кислотная форма	щелочная форма	
Тимоловый синий	1,2—2,8	Красная	Желтая	1
	8,0—9,6	Желтая	Синяя	
Метиловый желтый	2,9—4,0	Красная	Желтая	2
Метиловый оранжевый	3,1—4,4	Красная	Желтая	2
Бромкрезоловый зеленый	3,8—5,4	Желтая	Синяя	1
Метиловый красный	4,2—6,3	Красная	Желтая	2
Хлорфеноловый красный	4,8—6,4	Желтая	Красная	1
Бромтимоловый синий	6,0—7,6	Желтая	Синяя	1
Феноловый красный	6,4—8,0	Желтая	Красная	1
Нейтральный красный	6,8—8,0	Красная	Желто-оранжевая	2
Крезоловый красный	7,4—9,0	Желтая	Пурпурно-красная	1
	1,2—2,8	Красная	Желтая	
Фенолфталеин	8,0—9,6	Бесцветная	Красная	1
Тимолфталеин	9,3—10,5	Бесцветная	Синяя	1
Ализариновый желтый	10,1—12,0	Бесцветная	Фиолетовая	2

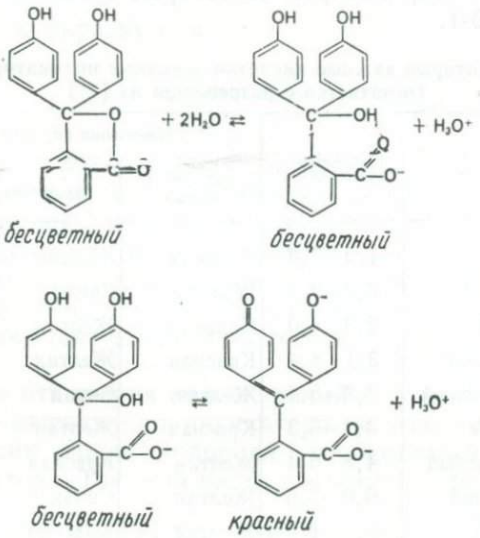
[a] 1 — индикатор кислотного типа: $HIn + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + In^-$, 2 — индикатор щелочного типа: $In + H_2O \rightleftarrows InH^+ + OH^-$.

Большинство кислотно-основных индикаторов обладают структурными свойствами, позволяющими разделить их на шесть классов [1]*. Три из этих классов описываются ниже.

* См. также книгу: Индикаторы. Под ред. *Э. Бишопа.* Пер. с англ., т. 1 и 2. — М.: Мир, 1976. — *Прим. ред.*

Фталеиновые индикаторы. Большинство фталеиновых индикаторов бесцветно в умеренно кислых растворах и окрашено в щелочной среде. В сильно щелочных растворах их окраска медленно обесцвечивается, что в некоторых случаях неудобно. Как правило, фталеиновые индикаторы умеренно растворимы в воде; обычно для приготовления растворов индикаторов применяют этанол.

Наиболее известным из фталеиновых индикаторов является *фенолфталеин*, формула которого может быть изображена следующим образом:



Заметим, что второе равновесие приводит к образованию хиноидного кольца, наличие которого в молекуле соединения часто определяет его окраску. Значительная концентрация окрашенного иона наблюдается в интервале pH 8,0—9,6; pH, при котором наблюдается возникновение окраски, зависит от концентрации индикатора и остроты зрения наблюдателя.

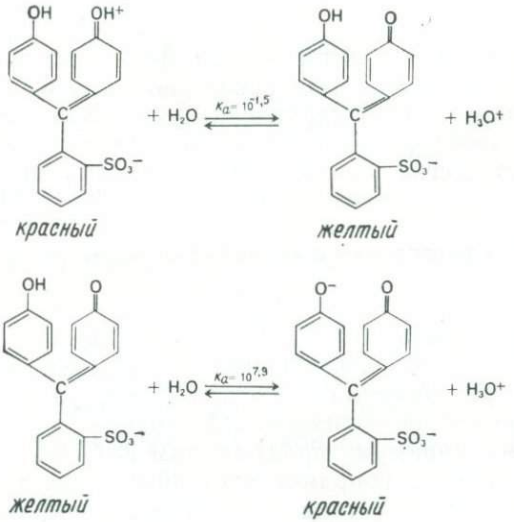
Другие фталеиновые индикаторы отличаются от фенолфталеина наличием в фенольных кольцах функциональных групп; в молекуле *тимолфталеина*, например, к каждому кольцу присоединены по две алкильные группы. Основные структурные изменения, связанные с переходом окраски этого индикатора, аналогичны описанным для фенолфталеина.

Сульфофталеиновые индикаторы. Для многих сульфофталеиновых индикаторов характерны два интервала перехода окраски;

один наблюдается в достаточно кислых растворах, другой — в нейтральной или умеренно щелочной среде. В отличие от фталеиновых красителей эти индикаторы обладают окраской щелочной формы, весьма устойчивой в сильнощелочной среде.

Для приготовления растворов индикаторов обычно используют натриевые соли сульфофталеинов, поскольку сами индикаторы обладают заметной кислотностью. Растворы можно приготовить непосредственно из натриевой соли или растворением сульфофталеина в соответствующем объеме разбавленного водного раствора гидроксида натрия.

Простейшим сульфофталеиновым индикатором является *фенолсульфофталеин*, известный также под названием *феноловый красный*. Важнейшие равновесия для этого индикатора следующие:

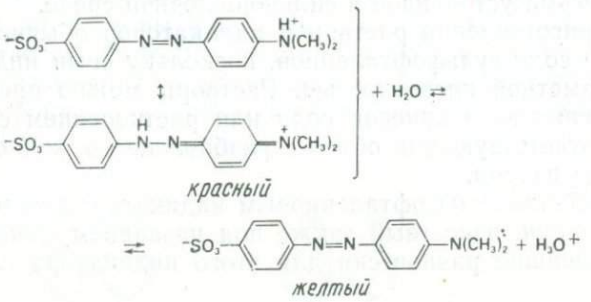


Практическую ценность представляет только второй из двух переходов окраски, наблюдаемый в интервале pH 6,4—8,0.

Замещением атомов водорода у фенольных колец исходного соединения на галогены или алкильные группы получают сульфофталеины, отличающиеся окраской и интервалом pH перехода окраски.

Азоиндикаторы. Большинство азоиндикаторов с увеличением щелочности среды меняет окраску из красной в желтую; точка перехода окраски индикатора несколько смещена в кислую область. Наиболее распространенными представителями этого класса инди-

каторов являются *метиловый оранжевый* и *метиловый красный*; поведение первого можно описать следующим образом:



Метиловый красный характеризуется формулой, подобной формуле метилового оранжевого, за исключением того, что сульфогруппа в кольце заменена на карбоксильную группу. Замена заместителей у азота аминогруппы и в кольце приводит к получению ряда индикаторов со слегка отличающимися свойствами.

Ошибки титрования с кислотно-основными индикаторами

Следует различать два типа ошибок титрования. К ошибкам первого типа относятся систематические ошибки, возникающие за счет того, что pH перехода окраски индикатора отличается от pH в точке эквивалентности химической реакции. Эти ошибки обычно можно свести к минимуму продуманным выбором индикатора; часто соответствующую поправку дает проведение холостого опыта.

К ошибкам второго типа относятся случайные ошибки, обусловленные ограниченной способностью наблюдателя различать воспроизводимость момента изменения окраски. Величина этой ошибки зависит от изменения pH на миллилитр реагента в точке эквивалентности, концентрации индикатора и способности аналитика различать обе окраски индикатора. При визуальном наблюдении с кислотно-основным индикатором ошибка в среднем составляет около $\pm 0{,}5$ единицы pH. Сравнение окраски титруемого раствора с окраской стандартного раствора, содержащего такое же количество индикатора («свидетель») при соответствующем значении pH, часто позволяет снизить ошибку до $\pm 0{,}1$ единицы pH или меньше. Понятно, что это приблизительные величины и что они в значительной мере зависят как от природы индикатора, так и от квалификации оператора.

Факторы, влияющие на поведение индикаторов

На величину интервала pH перехода окраски данного индикатора влияет температура, ионная сила, присутствие органических растворителей и коллоидных частиц. Некоторые из этих факторов, особенно последние два, могут вызвать смещение интервала перехода окраски на одну или более единиц pH. (Влияние этих факторов обсуждается в [2].).

Кривые титрования сильных кислот или сильных оснований

Если и титрант, и определяемое вещество являются сильными кислотами и основаниями, суммарную кислотно-основную реакцию можно представить уравнением

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O,$$

и кривую титрования в этом случае строят аналогично тому, как это делается в методе осадительного титрования.

Титрование сильной кислоты сильным основанием

Ионы водорода в водном растворе сильной кислоты поступают из двух источников: 1) в результате реакции взаимодействия растворенной кислоты с водой и 2) в результате диссоциации самой воды. В не слишком разбавленных растворах вклад реакции взаимодействия растворенного вещества с растворителем в суммарную кислотность значительно превышает вклад диссоциации растворителя. Поэтому для раствора HCl с концентрацией выше $1 \cdot 10^{-6}$ М

$$[H_3O^+] = C_{HCl}. \qquad (9\text{-}1)$$

Если концентрация раствора ниже $1 \cdot 10^{-6}$ М, для расчета $[H_3O^+]$ можно использовать более точное выражение, полученное из условия электронейтральности:

$$[H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] = C_{HCl} + \frac{K_w}{[H_3O^+]}. \qquad (9\text{-}2)$$

Первый член в правой части этого уравнения представляет собой количество ионов водорода, образовавшихся при диссоциации HCl, а второй — количество ионов водорода, образовавшихся при диссоциации воды.

Аналогичные рассуждения справедливы для раствора сильного основания, например для гидроксида натрия:

$$[OH^-] = C_{NaOH}.$$

Ясно, что для полностью диссоциирующего основания $Ba(OH)_2$

$$[OH^-] = 2 \cdot C_{Ba(OH)_2}.$$

Удобное уравнение для вычисления pH щелочных растворов можно получить, логарифмируя выражение для константы ионного произведения воды:

$$-\lg K_w = -\lg ([H_3O^+][OH^-]) = -\lg [H_3O^+] - \lg [OH^-],$$

$$pK_w = pH + pOH.$$

При 25 °C pK_w равно 14,00.

Как будет показано в приведенном ниже примере, построение кривой титрования сильной кислоты сильным основанием не представляет трудностей, поскольку концентрация ионов водорода или гидроксил-ионов вычисляется непосредственно из общей концентрации присутствующей в избытке кислоты или основания.

Пример. Постройте кривую титрования 50,00 мл 0,0500 М раствора HCl 0,1000 М раствором NaOH. Полученные значения pH округлите до второго знака после запятой.

Начальное значение pH. Имеем $5 \cdot 10^{-2}$ М раствор HCl. Поскольку HCl диссоциирует полностью,

$$[H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л},$$

$$pH = -\lg (5{,}00 \cdot 10^{-2}) = -\lg 5{,}00 - \lg 10^{-2} = -0{,}699 + 2 = 1{,}301 \cong 1{,}30.$$

Значение pH после прибавления 10,00 мл NaOH. Объем раствора стал 60,00 мл, и часть HCl оттитрована, поэтому

$$[H_3O^+] = \frac{50{,}00 \cdot 0{,}0500 - 10{,}00 \cdot 0{,}1000}{60{,}00} = 2{,}50 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л},$$

$$pH = 2 - \lg 2{,}50 = 1{,}60.$$

Аналогичным образом вычисляют pH вплоть до точки эквивалентности. Результаты вычисления представлены во втором столбце табл. 9-2.

Значение pH после прибавления 25,00 мл NaOH. В этот момент в растворе нет ни избытка HCl, ни избытка NaOH, и pH определяется диссоциацией воды:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 1{,}00 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л},$$

$$pH = 7{,}00.$$

Значения pH после прибавления 25,10 мл NaOH:

$$C_{NaOH} = \frac{25{,}10 \cdot 0{,}1000 - 50{,}00 \cdot 0{,}0500}{75{,}10} = 1{,}33 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Полагаем, что концентрация OH^-, образовавшихся вследствие диссоциации воды, мала по сравнению с C_{NaOH}:

$$[OH^-] = 1{,}33 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л},$$

$$pOH = 3{,}88,$$

$$pH = 14{,}00 - 3{,}88 = 10{,}12.$$

Во втором столбце табл. 9-2 приведены дополнительные данные для этого титрования, рассчитанные аналогично.

Таблица 9-2

Изменение pH при титровании сильной кислоты сильным основанием

Объем NaOH, мл	pH	
	50,0 мл 0,0500 М HCl титруют 0,1000 М NaOH	50,0 мл 0,000500 М HCl титруют 0,001000 М NaOH
0,00	1,30	3,30
10,00	1,60	3,60
20,00	2,15	4,15
24,00	2,87	4,87
24,90	3,87	5,87
25,00	7,00	7,00
25,10	10,12	8,12
26,00	11,12	9,12
30,00	11,80	9,80

Влияние концентрации. Приведенные в табл. 9-2 две серии данных отражают влияние концентрации титранта и титруемого вещества на ход кривой кислотно-основного титрования; графическое изображение этих данных представлено на рис. 9-1.

При титровании 0,1 н. раствором NaOH (кривая *1*) в области точки эквивалентности наблюдается большой скачок pH; в случае титрования 0,001 н. раствором NaOH скачок pH значительно меньше, но все же вполне заметен.

Из рис. 9-1 видно, что при концентрации титранта порядка 0,1 н. выбор индикатора не представляет затруднений. В этом случае разность объемов титранта, затраченных на титрование в присутствии всех трех указанных на рисунке индикаторов, сравнима с ошибкой отсчета по бюретке и поэтому несущественна. С другой стороны, бромкрезоловый зеленый явно непригоден для титрования 0,001 н. раствором титранта не только потому, что изменение окраски индикатора наблюдается в значительном интервале объемов титранта, но и потому, что переход индикатора в щелочную форму происходит

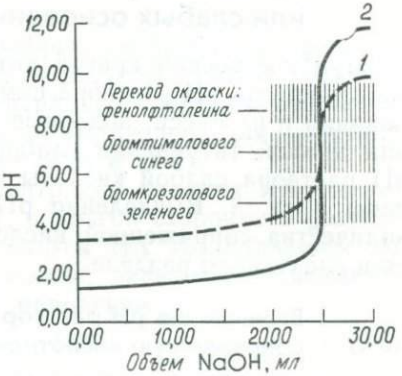


Рис. 9-1. Кривые титрования HCl стандартным раствором NaOH.

1 — 50,00 мл 0,000500 М HCl титруют 0,001000 М NaOH; *2* — 50,00 мл 0,0500 М HCl титруют 0,1000 М NaOH.

практически нацело задолго до достижения точки эквивалентности, в результате чего возникает значительная ошибка определения. По тем же причинам вызывает возражения и применение фенолфталеина. Из трех рассматриваемых индикаторов только бромтимоловый синий позволяет фиксировать конечную точку с минимальной ошибкой.

Титрование сильного основания сильной кислотой

Аналогичная картина наблюдается при титровании сильных оснований сильными кислотами. Вблизи точки эквивалентности раствор является сильно щелочным, и концентрация гидроксил-ионов равна общей концентрации неоттитрованного сильного основания. Точно по тем же причинам, что рассмотрены выше, раствор в точке эквивалентности становится нейтральным. Наконец, за точкой эквивалентности раствор становится кислым, в этом случае pH вычисляют по избытку добавленной сильной кислоты. Кривая титрования сильного основания 0,1 н. HCl представлена на рис. 9-5. Индикатор выбирают так же, как и в случае титрования сильной кислоты сильным основанием.

Кривые титрования слабых кислот или слабых оснований

При построении кривой титрования слабой кислоты необходимо вычислять pH раствора самой кислоты, сопряженного с ней основания и их смеси; подобные расчеты необходимы и при построении кривой титрования слабого основания. Способы вычисления pH раствора слабой кислоты и сопряженного основания рассмотрены в гл. 3. Вычисление pH растворов, содержащих заметные количества сопряженной кислотно-основной пары, рассматривается в следующем разделе.

Вычисление pH растворов, содержащих сопряженную кислотно-основную пару

Раствор, содержащий сопряженную кислотно-основную пару, может быть кислым, щелочным или нейтральным в зависимости от двух конкурирующих равновесий, существующих в растворе. Для слабой кислоты HA и ее натриевой соли NaA такими равновесиями являются

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-, \qquad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]} \tag{9-3}$$

и

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HA, \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-]\,[HA^-]}{[A^-]}. \tag{9-4}$$

Если первое равновесие смещено вправо более сильно, чем второе, раствор будет кислым. Наоборот, если доминирует второе равновесие, раствор будет щелочным. Из выражений для констант этих равновесий очевидно, что относительные концентрации ионов водорода и гидроксила зависят не только от величин K_a и K_b, но и от отношения концентраций кислоты и сопряженного с ней основания.

Аналогичная ситуация существует и в растворе слабого основания. Так, в растворе, содержащем аммиак и хлорид аммония, устанавливаются равновесия:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-,$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$$

и

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+,$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{1{,}76 \cdot 10^{-5}} = 5{,}68 \cdot 10^{-10}.$$

Поскольку K_b значительно больше K_a, в растворе обычно доминирует первое равновесие и раствор будет щелочным. Но если концентрация NH_4^+ выше концентрации NH_3 примерно в 200 раз, различие в величинах констант равновесия компенсируется и растворы в таком случае будут кислыми.

Вычисление pH раствора, содержащего слабую кислоту и сопряженное с ней основание. Рассмотрим раствор с общей концентрацией кислоты C_{HA} и общей концентрацией сопряженного основания C_{NaA}. Важнейшие равновесия и выражения для констант этих равновесий описаны уравнениями (9-3) и (9-4).

В результате реакции (9-3) концентрация кислоты HA уменьшается на величину, равную $[H_3O^+]$, с другой стороны, в результате реакции (9-4) концентрация кислоты HA увеличивается на величину, равную $[OH^-]$. Таким образом, равновесную концентрацию кислоты HA можно выразить уравнением

$$[HA] = C_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]. \qquad (9\text{-}5)$$

Аналогично в результате реакции (9-3) $[A^-]$ увеличивается на величину, равную $[H_3O^+]$, тогда как в результате реакции (9-4) $[A^-]$ уменьшается на величину, равную $[OH^-]$:

$$[A^-] = C_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-]. \qquad (9\text{-}6)$$

Ниже показано, что уравнение (9-5) можно легко получить из уравнений материального баланса и условия электронейтральности. В растворе $[HA^-]$ и $[A^-]$ образуются из двух источников — HA и NaA, общие концентрации которых известны, поэтому

$$C_{HA} + C_{NaA} = [HA] + [A^-]. \qquad (9\text{-}7)$$

По условию электронейтральности требуется, чтобы

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-],$$

но так как

$$[Na^+] = C_{NaA},$$

то

$$C_{NaA} + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]. \quad (9\text{-}8)$$

После преобразования этого уравнения приходим к уравнению (9-6):

$$[A^-] = C_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-].$$

Вычитая уравнение (9-8) из уравнения (9-7) и преобразуя, получаем

$$[HA] = C_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-].$$

т. е. уравнение, аналогичное (9-5).

В большинстве случаев мы будем сталкиваться с тем, что разность

$$[H_3O^+] - [OH^-]$$

гораздо меньше, чем обе общие концентрации. В этих условиях уравнения (9-5) и (9-6) упрощаются:

$$[HA] \cong C_{HA}, \quad (9\text{-}9)$$

$$[A^-] \cong C_{NaA}. \quad (9\text{-}10)$$

Подставляя полученные уравнения в выражение для константы диссоциации, после преобразования получаем

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{NaA}}. \quad (9\text{-}11)$$

В биологической и биохимической литературе часто встречается другая форма уравнения (9-11). Она получается при выражении каждого члена уравнения в форме отрицательного логарифма и при перестановке концентрационного отношения:

$$-\lg [H_3O^+] = -\lg K_a - \lg \frac{C_{HA}}{C_{NaA}}.$$

Отсюда

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{NaA}}{C_{HA}}. \quad (9\text{-}12)$$

Это выражение известно под названием уравнения Гендерсона — Хасельбаха.

Предположение, приводящее к уравнениям (9-9) и (9-10), иногда недействительно для кислот или оснований с константами диссоциации выше $\sim 10^{-3}$ или в случае, если общая концентрация кислоты или ее сопряженного основания (или обоих компонентов кис-

лотно-основной сопряженной пары) очень мала. Как и в предыдущих расчетах, сделав соответствующие допущения, найденные в предварительных расчетах, величины $[H_3O^+]$ и $[OH^-]$ следует затем использовать для проверки правильности этих предположений*.

Из уравнения (9-11) следует, что в растворе, содержащем слабую кислоту и сопряженное с ней основание, концентрация ионов водорода зависит только от отношения общих концентраций этих веществ; это справедливо в интервале концентраций, где имеют смысл допущения, сделанные при выводе уравнения (9-11). Кроме того, это отношение *не зависит от разбавления* раствора, так как при изменении объема раствора концентрация каждого компонента изменяется в одинаковое число раз. Таким образом, *концентрация ионов водорода в растворе, содержащем заметные количества слабой кислоты и сопряженного с ней основания, не зависит от разбавления и определяется только отношением общих концентраций обоих растворенных веществ.* Эта независимость pH от разбавления является одним из проявлений *буферирующих* свойств таких растворов.

Пример. Чему равен pH раствора, содержащего 0,400 М муравьиной кислоты и 1,00 М формиата натрия?

Концентрация ионов водорода в этом растворе определяется равновесием реакции

$$H_2O + HCOOH \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^-,$$

константа равновесия которого

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[HCOO^-]}{[HCOOH]} = 1{,}77 \cdot 10^{-4}.$$

По условию задачи

$$[HCOO^-] \cong C_{HCOO^-} = 1{,}00\ \text{М},$$
$$[HCOOH] \cong C_{HCOOH} = 0{,}400\ \text{М}$$

и

$$\frac{[H_3O^+]\,(1{,}00)}{0{,}400} = 1{,}77 \cdot 10^{-4}.$$

Отсюда

$$[H_3O^+] = 7{,}08 \cdot 10^{-5}\ \text{г-ион/л},$$
$$\text{pH} = -\lg\,(7{,}08 \cdot 10^{-5}) = 4{,}150 = 4{,}15.$$

Если мы сравним pH этого раствора с pH 0,400 М раствора муравьиной кислоты, то увидим, что при добавлении формиата

* Обычно, если $[H_3O^+]$ имеет достаточно высокое значение, раствор будет кислым и величиной $[OH^-]$) можно пренебречь. Наоборот, если раствор щелочной, существенной будет только $[OH^-]$, а величину $[H_3O^+]$ можно не учитывать.

натрия влияние одноименного иона привело к увеличению pH от 2,08 до 4,15.

Вычисление pH раствора слабого основания и сопряженной с ним кислоты. Вычисление pH раствора, содержащего слабое основание и сопряженную с ним кислоту, ничем не отличается от разобранного выше.

Пример. Рассчитайте pH раствора, содержащего 0,28 М NH_4Cl и 0,070 М NH_3. Интересующее нас равновесие

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

характеризуется константой $K_b = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$.

Как обычно, мы можем предположить, что

$$[NH_3] \cong C_{NH_3} = 0{,}070,$$
$$[NH_4^+] \cong C_{NH_4^+} = 0{,}28.$$

Подставляя эти величины в выражение для константы равновесия, получаем

$$\frac{0{,}28\,[OH^-]}{0{,}070} = 1{,}76 \cdot 10^{-5},$$
$$[OH^-] = 4{,}40 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л},$$
$$pOH = -\lg(4{,}40 \cdot 10^{-6}) = 5{,}36,$$
$$pH = 14{,}00 - 5{,}36 = 8{,}64.$$

Влияние ионной силы на кислотно-основное равновесие

В гл. 5 было показано, что степень диссоциации слабой кислоты, например уксусной, с увеличением ионной силы увеличивается. Причины этого явления аналогичны причинам, вызывающим смещение равновесия осадок — раствор. Поскольку недиссоциированная форма кислоты не заряжена, изменение ионной силы мало влияет на ее поведение; с другой стороны, так как изменение ионной силы влияет на поведение ионов электролита, уменьшается тенденция ионов водорода и ацетат-ионов к рекомбинации.

Приводимый ниже пример показывает, как можно учесть влияние ионной силы, если известны коэффициенты активности ионов.

Пример. Вычислите pH буферного раствора, содержащего 0,0400 М муравьиной кислоты и 0,100 М формиата натрия, используя активности; полученный результат сравните с результатом, найденным при использовании концентраций вместо активности.

Разумно предположить, что ионная сила этого раствора определяется концентрацией формиата натрия, т. е. концентрация H_3O^+ и формиат-ионов, образовавшихся при диссоциации муравьиной кислоты, мала:

$$\mu = {}^1/_2(0{,}100 \cdot 1^2 + 0{,}100 \cdot 1^2) = 0{,}100.$$

Из табл. 5-4 (см. гл. 5) находим, что для $\mu=0{,}1$

$$f_{H_3O^+}=0{,}83,$$

$$f_{HCOO^-}=0{,}76.$$

Таким образом,

$$K_a=\frac{[H_3O^+]\,[HCOO^-]}{[HCOOH]}\,\frac{f_{H_3O^+}f_{HCOO^-}}{f_{HCOOH}}=1{,}77\cdot10^{-4}.$$

Объединив коэффициенты активности с K_a, вычислим *концентрационную константу равновесия* K_a':

$$K_a'=\frac{1{,}74\cdot10^{-4}\cdot f_{HCOOH}}{f_{H_3O^+}f_{HCOO^-}}=\frac{1{,}77\cdot10^{-4}\cdot1{,}0}{0{,}83\cdot0{,}76}=2{,}81\cdot10^{-4}=\frac{[H_3O^+]\,[HCOO^-]}{[HCOOH]}.$$

Заметим, что коэффициент активности незаряженной HCOOH принимают равным 1,0. Это предположение для нейтральных частиц обычно справедливо.

Далее для расчета используем концентрационную константу равновесия K_a':

$$[HCOO^-]=0{,}100\ M,$$

$$[HCOOH]=0{,}0400\ M,$$

$$\frac{[H_3O^+]\cdot0{,}100}{0{,}0400}=2{,}81\cdot10^{-4},$$

$$[H_3O^+]=1{,}12\cdot10^{-4}\ \text{г-ион/л},$$

$$pH=-\lg(1{,}12\cdot10^{-4})=3{,}95.$$

Обратите внимание на то, что без учета коэффициентов активности получили бы pH 4,15.

Буферные растворы

Буферным называется раствор, pH которого не изменяется 1) при разбавлении или 2) при добавлении небольших количеств кислоты или основания. Лучшим является буферный раствор, содержащий высокие и приблизительно равные концентрации кислоты и сопряженного с ней основания.

Влияние разбавления. Величина pH буферного раствора остается практически неизменной при разбавлении, пока его концентрация не уменьшится настолько, что приближения, использованные при выводе уравнений (9-9) и (9-10), станут недействительными. Приводимый ниже пример иллюстрирует поведение типичного буферного раствора при разбавлении.

Пример. Рассчитайте pH буферного раствора, полученного при разбавлении буферного раствора с pH 4,15 (см. пример на стр. 223) 1) в 50 раз, 2) в 10 000 раз.

1) После разбавления в 50 раз:

$$C_{HCOOH}=\frac{0{,}400}{50}=8{,}00\cdot10^{-3}\ M,$$

$$C_{HCOONa}=\frac{1{,}00}{50}=2{,}00\cdot10^{-2}\ M.$$

Полагая, как и раньше, что разность $[H_3O^+]-[OH^-]$ мала по сравнению с C_{HCOOH} и C_{HCOONa}, получаем

$$\frac{[H_3O^+]\cdot 2{,}00\cdot 10^{-2}}{8{,}00\cdot 10^{-3}} = 1{,}77\cdot 10^{-4}.$$

$$[H_3O^+] = 7{,}08\cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л},$$

$$pH = 4{,}15.$$

В этом случае

$$[OH^-] = \frac{1{,}00\cdot 10^{-14}}{7{,}08\cdot 10^{-5}} = 1{,}41\cdot 10^{-10} \text{ г-ион/л}.$$

Таким образом, предположение, что $(7{,}08\cdot 10^{-5}-1{,}41\cdot 10^{-10}) \ll 8{,}00\cdot 10^{-3}$ и $2{,}00\cdot 10^{-2}$, достаточно обоснованно.

2) После разбавления в 10 000 раз:

$$C_{HCOOH} = 4{,}00\cdot 10^{-5}\ M,$$

$$C_{HCOONa} = 1{,}00\cdot 10^{-4}\ M.$$

В данном случае следует использовать уравнения (9-5) и (9-6), дающие более точные результаты:

$$[HCOOH] = 4{,}00\cdot 10^{-5} - [H_3O^+] + [OH^-],$$

$$[HCOO^-] = 1{,}00\cdot 10^{-4} + [H_3O^+] - [OH^-].$$

Поскольку этот раствор кислый, по-видимому, справедливо, что $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ (см. сноску на стр. 223).
Таким образом,

$$[HCOOH] \cong 4{,}00\cdot 10^{-5} - [H_3O^+],$$

$$[HCOO^-] \cong 1{,}00\cdot 10^{-4} + [H_3O^+].$$

Подстановка этих величин в выражение для константы равновесия дает

$$\frac{[H_3O^+]\,(1{,}00\cdot 10^{-4} + [H_3O^+])}{4{,}00\cdot 10^{-5} - [H_3O^+]} = 1{,}77\cdot 10^{-4}.$$

Приведем это уравнение к квадратной форме:

$$[H_3O^+]^2 + 2{,}77\cdot 10^{-4}\,[H_3O^+] - 7{,}08\cdot 10^{-9} = 0$$

и решим его:

$$[H_3O^+] = 2{,}36\cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л},$$

$$pH = 4{,}63.$$

Таким образом, при 10 000-кратном разбавлении pH увеличивается с 4,15 до 4,63, тогда как при 50-кратном разбавлении pH практически не изменяется.

На рис. 9-2 сопоставлено влияние разбавления на pH буферных и небуферных растворов с исходной концентрацией каждого раствора 1,00 М. Из рисунка ясно, что буферные растворы устойчивы к изменению pH.

Добавление кислот и оснований к буферным растворам. Способность буферных растворов сохранять постоянное значение pH

при добавлении кислоты или основания проиллюстрируем на следующем примере.

Пример. Рассчитайте, как изменится pH, если к 400 мл буферного раствора, содержащего 0,200 М NH_3 и 0,300 М NH_4Cl, прибавить 1) 100 мл 0,0500 М NaOH, 2) 100 мл 0,0500 М HCl.

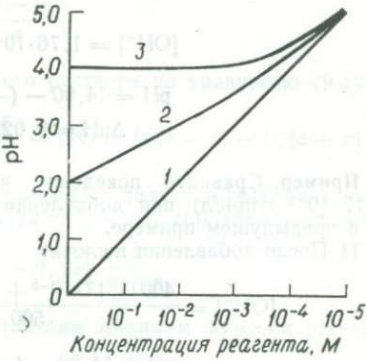


Рис. 9-2. Влияние разбавления на pH буферных и небуферных растворов. Константа диссоциации HA равна $1{,}00 \cdot 10^{-4}$; начальная концентрация во всех случаях 1,00 М.

1 — небуферный раствор (HCl); *2* — небуферный раствор (HA); *3* — буферный раствор (HA+NaA).

Вычислим начальное значение pH, полагая, что

$$[NH_3] \cong C_{NH_3} = 0{,}200\ \text{М},$$
$$[NH_4^+] \cong C_{NH_4Cl} = 0{,}300\ \text{М},$$

и подставляя эти значения в выражение для константы диссоциации:

$$\frac{0{,}300\,[OH^-]}{0{,}200} = 1{,}76 \cdot 10^{-5},$$

$$[OH^-] = 1{,}17 \cdot 10^{-5}\ \text{г-ион/л},$$

$$pH = 14{,}00 - (-\lg 1{,}17 \cdot 10^{-5}) = 9{,}07.$$

1) Добавление NaOH вызывает превращение части NH_4^+ в NH_3:

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O.$$

Общие концентрации NH_3 и NH_4Cl после добавления щелочи становятся следующими:

$$C_{NH_3} = \frac{400 \cdot 0{,}200 + 100 \cdot 0{,}0500}{500} = 0{,}170\ \text{М},$$

$$C_{NH_4Cl} = \frac{400 \cdot 0{,}300 - 100 \cdot 0{,}0500}{500} = 0{,}230\ \text{М}.$$

После подстановки найденных концентраций в выражение для константы диссоциации NH_3 получим

$$[OH^-] = \frac{1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}170}{0{,}230} = 1{,}30 \cdot 10^{-5}\ \text{г-ион/л},$$

$$pH = 14{,}00 - (-\lg 1{,}30 \cdot 10^{-5}) = 9{,}11$$

и

$$\Delta pH = 9{,}11 - 9{,}07 = 0{,}04,$$

2) Добавление HCl вызывает превращение части NH_3 и NH_4^+, поэтому

$$C_{NH_3} = \frac{400 \cdot 0{,}200 - 100 \cdot 0{,}0500}{500} = 0{,}150\ \text{М},$$

$$C_{NH_4^+} = \frac{400 \cdot 0{,}300 + 100 \cdot 0{,}0500}{500} = 0{,}250\ \text{М},$$

$$[OH^-] = 1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0{,}150}{0{,}250} = 1{,}06 \cdot 10^{-5},$$

$$pH = 14{,}00 - (-\lg 1{,}06 \cdot 10^{-5}) = 9{,}02,$$

$$\Delta pH = 9{,}02 - 9{,}07 = -0{,}05.$$

Пример. Сравните поведение небуферного раствора с pH 9,07 ($[OH^-] = 1{,}17 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л) при добавлении такого же количества щелочи и кислоты, как в предыдущем примере.

1) После добавления щелочи:

$$[OH^-] = \frac{400 \cdot 1{,}17 \cdot 10^{-5} + 100 \cdot 0{,}0500}{500} = 1{,}00 \cdot 10^{-2}\ \text{г-ион/л},$$

$$pH = 14{,}00 - (-\lg 1{,}00 \cdot 10^{-2}) = 12{,}00,$$

$$\Delta pH = 12{,}00 - 9{,}07 = 2{,}93.$$

2) После добавления соляной кислоты:

$$[H_3O^+] = \frac{100 \cdot 0{,}0500 - 400 \cdot 1{,}17 \cdot 10^{-5}}{500} = 1{,}00 \cdot 10^{-2}\ \text{г-ион/л},$$

$$pH = -\lg 1{,}00 \cdot 10^{-2} = 2{,}00,$$

$$\Delta pH = 2{,}00 - 9{,}07 = -7{,}07.$$

Буферная емкость. Рассмотренные примеры показывают, что раствор, содержащий сопряженную кислотно-основную пару, устойчив к изменению pH. Устойчивость буферного раствора к значительным изменениям pH зависит как от общих концентраций компонентов буферного раствора, так и от их отношения. Например, если к 400 мл буферного раствора, полученного 10-кратным разбавлением буферного раствора, описанного в предыдущем примере, прибавить те же количества гидроксида натрия или соляной кислоты, то его pH изменится приблизительно на $\pm 0{,}5$ единицы; для более концентрированного буферного раствора изменение pH составит только около 0,04 единицы.

Буферную емкость раствора измеряют количеством эквивалентов сильной кислоты или основания, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу. Мы уже видели, что буферная емкость зависит от концентрации кислотно-основной сопряженной пары, а также от отношения концентраций кислоты и сопряженного основания и достигает максимального значения, когда это отношение равно единице.

Рассмотрим буферный раствор, содержащий a моль кислоты HA и b моль сопряженного основания NaA. Если к этому раствору добавить n моль сильной кислоты, общие концентрации кислоты и сопряженного основания выглядят так:

$$C_{HA} = \frac{a+n}{v},$$

$$C_{NaA} = \frac{b-n}{v},$$

где v — объем раствора. Определим pH этого раствора по уравнению (9-12):

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{NaA}}{C_{HA}} = pK_a + \lg \frac{b-n}{a+n} = pK_a + \lg (b-n) - \lg (a+n).$$

Дифференцирование этого уравнения по n позволяет получить уравнение, описывающее скорость изменения pH буферного раствора при добавлении кислоты:

$$\frac{dpH}{dn} = 0{,}434 \frac{1}{b-n} - 0{,}434 \frac{1}{a+n}.$$

Приравнивая нулю вторую производную, находим минимум функции $pH = F(n)$:

$$\frac{d^2pH}{dn^2} = 0{,}434 \frac{-1}{(b-n)^2} + 0{,}434 \frac{1}{(a+n)^2} = 0.$$

После преобразования получим

$$\frac{1}{(b-n)^2} = \frac{1}{(a+n)^2}.$$

Извлечение квадратного корня из обеих частей уравнения и его упорядочение дают

$$b = a.$$

Таким образом, минимальная скорость изменения pH при добавлении кислоты наблюдается в том случае, если число молей сопряженного основания b равно числу молей сопряженной кислоты a. Такое же соотношение получается, если к буферному раствору добавлять основание или если буферный раствор приготовлен из слабого основания и сопряженной с ним кислоты.

Приготовление буферных растворов. В принципе буферный раствор с любым нужным pH можно приготовить смешением рассчитанных количеств подходящих сопряженных кислотно-основных пар.

Пример. Опишите приготовление буферного раствора с pH 5,00 из 0,500 М раствора уксусной кислоты ($K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$) и 0,426 М раствора NaOH.

Отношение концентраций уксусной кислоты и ацетат-иона при pH 5,00 находим из выражения для константы диссоциации:

$$\frac{[OAc^-]}{[HOAc]} = \frac{K_{HOAc}}{[H_3O^+]} = \frac{1{,}75 \cdot 10^{-5}}{1{,}00 \cdot 10^{-5}} = 1{,}75.$$

Чтобы получить это отношение, необходимо смешать V_{HA} мл уксусной кислоты с V_{OH^-} мл 0,426 М NaOH. Концентрации кислоты и сопряженного основания

после смешения будут равны соответственно

$$C_{OAc^-} = \frac{0{,}426V_{OH^-}}{V_{HA} + V_{OH^-}} \cong [OAc^-].$$

и

$$C_{HOAc} = \frac{0{,}500V_{HA} - 0{,}426V_{OH^-}}{V_{HA} - V_{OH^-}} \cong [HOAc].$$

Если в исходное отношение вместо $[OAc^-]$ и [HOAc] подставить эти концентрации, знаменатели сократятся:

$$\frac{0{,}426V_{OH^-}}{0{,}500V_{HA} - 0{,}426V_{OH^-}} = 1{,}75$$

и после упорядочения получим

$$\frac{V_{OH^-}}{V_{HA}} = 0{,}747.$$

Если необходимо приготовить 100 мл буферного раствора, то проделываем следующее:

$$V_{OH^-} + V_{HA} = 100,$$
$$0{,}747V_{HA} + V_{HA} = 100,$$
$$V_{HA} = 57{,}2 \text{ мл},$$
$$V_{OH^-} = 100 - 57{,}2 = 42{,}8 \text{ мл}.$$

Таким образом, если к 57,2 мл раствора уксусной кислоты прибавить 42,8 мл раствора гидроксида натрия, в принципе должен получиться раствор с нужным pH.

Подобного рода расчетами можно руководствоваться при приготовлении буферных растворов с pH, *приблизительно* соответствующими нужным; обычно от них не следует ожидать точных данных, поскольку в значениях многих констант диссоциации имеются ошибки. Еще более существенно то, что ионная сила буферных растворов обычно настолько велика, что из уравнения Дебая — Хюккеля нельзя получить достоверные величины коэффициентов активности ионов в этих растворах. Так, в рассматриваемом примере ионная сила составляет примерно 0,18; концентрационная константа диссоциации K_a' (см. стр. 225) должна быть поэтому значительно больше $1{,}75 \cdot 10^{-5}$, но точно она не определена (около $3 \cdot 10^{-5}$).

Эмпирические рецепты приготовления буферных растворов с известным pH имеются в химических справочниках и в работе [3]*. Особо следует упомянуть две самые распространенные буферные системы: буферные растворы Мак-Ильвейна для интервала pH 2—8, которые готовят смешением растворов лимонной кис-

* Можно указать также следующие книги: *Р. Бейтс,* Определение pH. Теория и практика. Изд. 2-е исп. Пер. с англ. Л.; Химия, 1972; *Ю. Ю. Лурье,* Справочник по аналитической химии. Изд. 4-е. М.: Химия, 1971. — *Прим. ред.*

лоты и гидрофосфата натрия, и буферные растворы Кларка и Лабса для интервала pH 2—10, которые получают, используя три системы: фталевая кислота — бифталат калия, дигидрофосфат калия — гидрофосфат калия и борная кислота — борат натрия.

Кривые титрования слабых кислот

Для построения кривой титрования слабой кислоты (или слабого основания) необходимо провести четыре типа расчетов, соответствующие четырем различным участкам кривой. 1) До начала титрования раствор содержит только слабую кислоту или слабое основание; pH раствора рассчитывают по концентрации титруемого вещества. 2) После добавления любой порции реагента (в количестве вплоть до эквивалентного, но не равного ему) растворы будут представлять серию буферных систем; для каждой из них pH можно рассчитать по общим концентрациям продукта реакции и неоттитрованной кислоты или основания. 3) В точке эквивалентности раствор содержит соединение, сопряженное с титруемой слабой кислотой или основанием, и pH рассчитывают по общей концентрации этого соединения. 4) Наконец, за точкой эквивалентности избыток сильной кислоты или основания, используемого в качестве титранта, до такой степени подавляет диссоциацию продукта реакции, что в основном pH определяется концентрацией избытка титранта.

Построение кривой титрования. Рассмотрим эти вычисления на примере построения кривой титрования 50,00 мл 0,1000 М раствора уксусной кислоты ($K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$) 0,1000 М раствором гидроксида натрия.

Пример.

Начальное значение pH. Используя способ, описанный ранее в гл. 3, получаем, что 0,1000 М раствор HOAC имеет pH 2,88.

Значение pH после добавления 10,00 мл титранта. В этом случае мы получим буферный раствор, состоящий из NaOAc и HOAc. Находим общие концентрации обоих компонентов буферного раствора:

$$C_{\mathrm{HOAc}} = \frac{50{,}00 \cdot 0{,}1000 - 1{,}000 \cdot 0{,}1000}{60{,}00} = \frac{4{,}000}{60{,}00},$$

$$C_{\mathrm{NaOAc}} = \frac{10{,}00 \cdot 0{,}1000}{60{,}00} = \frac{1{,}000}{60{,}00}.$$

Подставив найденные значения в выражение для константы диссоциации HOAc, получим

$$\frac{[\mathrm{H_3O^+}] \cdot 1{,}000/60{,}00}{4{,}000/60{,}00} = K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5},$$

$$[\mathrm{H_3O^+}] = 7{,}00 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л},$$

$$\mathrm{pH} = 4{,}16.$$

Таблица 9-3

Изменение pH при титровании слабой кислоты сильным основанием

Объем NaOH, мл	pH	
	50,00 мл 0,1000 М CH_3COOH титруют 0,1000 М NaOH	50,00 мл 0,001000 М CH_3COOH титруют 0,001000 М NaOH
0,00	2,88	3,91
10,00	4,16	4,30
25,00	4,76	4,80
40,00	5,36	5,38
49,00	6,45	6,45
49,90	7,46	7,46
50,00	8,73	7,73
50,10	10,00	8,00
51,00	11,00	9,00
60,00	11,96	9,96
75,00	12,30	10,30

Подобного рода расчеты пригодны для построения кривой титрования на протяжении всей буферной области. Результаты этих расчетов представлены во втором столбце табл. 9-3. Обратите внимание на то, что, если кислота оттитрована на 50% (применительно к данному титрованию это соответствует добавлению точно 25,00 мл раствора щелочи), общие концентрации кислоты и сопряженного основания равны; в пределах обычных допущений приравнивают и их равновесные концентрации. Поэтому в выражении для константы диссоциации эти величины сокращаются и концентрация ионов водорода численно равна константе диссоциации: т. е. pH равен pK_a. Подобным образом при титровании слабого основания концентрация гидроксил-ионов в момент, когда оттитровано 50% основания, численно равна константе диссоциации основания.

Пример.

Значение pH в точке эквивалентности. В точке эквивалентности уксусная кислота превращена в ацетат натрия, т. е. имеем раствор, содержащий только это основание. После вычисления общей концентрации ацетат-иона расчет pH проводят, как это описано для слабого основания (стр. 48). В данном примере концентрация основания NaOAc 0,0500 М, поэтому

$$[OH^-] \cong \sqrt{\frac{K_w}{K_a}\,0{,}0500} = \sqrt{\frac{1{,}00\cdot 10^{-14}\cdot 0{,}0500}{1{,}75\cdot 10^{-5}}},$$

$$[OH^-] = 5{,}34\cdot 10^{-6}\ \text{г-ион/л},$$

$$pH = 14{,}00 - (-\lg 5{,}34\cdot 10^{-6}) = 8{,}73.$$

Значение pH после прибавления 50,10 мл сильного основания. После прибавления 50,10 мл щелочи гидроксил-ионы образуются за счет диссоциации избытка основания и за счет взаимодействия ацетат-иона с водой. Вклад последней реакции слишком мал, поскольку избыток сильного основания подавляет диссоциацию слабого основания, и его можно не учитывать. Это становится очевидным, если мы учтем, что концентрация гидроксил-ионов в точке эквивалентности при данном титровании составляет только $5{,}34 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л; вклад реакции диссоциации ацетата, как только появится избыток сильного основания, будет еще меньше, поэтому

$$[OH^-] \cong C_{NaOH} = \frac{50{,}10 \cdot 0{,}1000 - 50{,}00 \cdot 0{,}1000}{100{,}1} = 1{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л},$$

$$pH = 14{,}00 - (-\lg 1{,}0 \cdot 10^{-4}) = 10{,}00.$$

Заметим, что кривая титрования слабой кислоты сильным основанием за точкой эквивалентности идентична кривой титрования сильной кислоты сильным основанием.

Влияние концентрации. Во втором и третьем столбцах табл. 9-3 приведены данные, полученные при титровании 0,1000 и 0,001000 М растворов уксусной кислоты раствором гидроксида натрия одной и той же концентрации. Приводимый ниже пример показывает, что при построении участка кривой титрования разбавленного раствора для расчета концентрации ионов водорода необходимо использовать более точные уравнения.

Пример. Рассчитайте pH раствора, образовавшегося при смешении 50,00 мл 0,001000 М раствора уксусной кислоты и 10,00 мл 0,001000 М раствора NaOH.

Вычислим концентрации HOAc и NaOAc:

$$C_{HOAc} = \frac{50{,}00 \cdot 0{,}001000 - 10{,}00 \cdot 0{,}001000}{60{,}00} = 6{,}67 \cdot 10^{-4} \text{ М},$$

$$C_{NaOAc} = \frac{10{,}00 \cdot 0{,}001000}{60{,}000} = 1{,}67 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Если расчет $[H_3O^+]$ мы проведем по тем же уравнениям, которые были использованы в случае титрования с помощью 0,1000 М растворов реагентов, то найдем, что

$$[H_3O^+] = 7{,}00 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}.$$

Отметим, что найденная величина $[H_3O^+]$ теперь сравнима с C_{HOAc} и C_{NaOAc}, поэтому нужно применять уравнения (9-5) и (9-6):

$$[HOAc] = C_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-],$$

$$[OAc^-] = C_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-].$$

Величиной $[OH^-]$ можно пренебречь, поскольку раствор кислый. Подставив найденные величины в выражение для константы диссоциации, получим

$$\frac{[H_3O^+]\,(C_{NaA} + [H_3O^+])}{(C_{HA} - [H_3O^+])} = K_a,$$

и после приведения к квадратному уравнению

$$[H_3O^+]^2 + (C_{NaA} + K_a)\,[H_3O^+] - K_a C_{HA} = 0.$$

Для данного примера

$$[H_3O^+]^2 + 1{,}84 \cdot 10^{-4}\,[H_3O^+] - 1{,}17 \cdot 10^{-8} = 0,$$

$$[H_3O^+] = 5{,}00 \cdot 10^{-5}\ \text{г-ион/л},$$

$$pH = 4{,}30.$$

Значения pH для моментов титрования, соответствующих прибавлению от 10,00 до 49,00 мл сильного основания (табл. 9-3, столбец 3) рассчитаны аналогично.

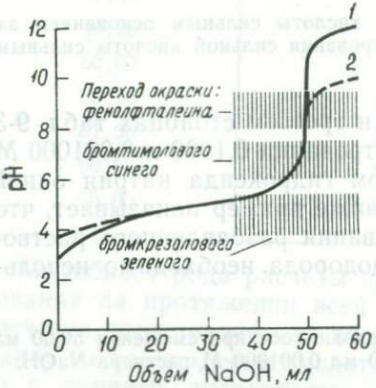


Рис. 9-3. Кривые титрования уксусной кислоты раствором NaOH.
1 — 0,1000 М кислоту титруют 0,1000 М NaOH; *2* — 0,001000 М кислоту титруют 0,001000 М NaOH.

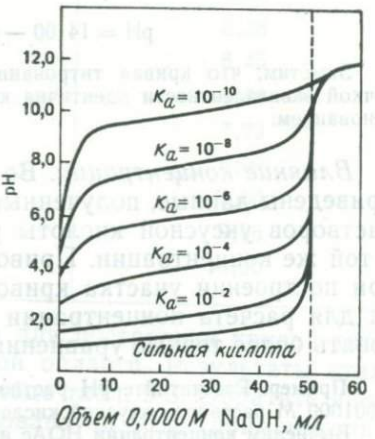


Рис. 9-4. Влияние силы кислоты на характер кривых титрования. Каждая кривая соответствует титрованию 50,0 мл 0,1000 М кислоты 0,1000 М NaOH.

Графическое изображение данных табл. 9-3 представлено на рис. 9-3. Заметим, что для более разбавленного раствора начальное значение pH выше, а pH в точке эквивалентности ниже, чем в случае 0,1000 М раствора. В точках, соответствующих прибавлению промежуточных объемов титранта, pH изменяется незначительно. В этой области титрования образуется буферный раствор, содержащий уксусную кислоту и ацетат натрия; рис. 9-3 наглядно подтверждает, что разбавление мало влияет на pH буферных растворов.

На рис. 9-4 приведены кривые титрования 0,1000 М растворов кислот различной силы.

Ясно, что при уменьшении силы кислоты изменение pH в области точки эквивалентности становится менее заметным, поскольку реакция между кислотой и основанием протекает менее полно. Влияние концентрации реагентов на полноту реакции (рис. 9-3 и

9-4) аналогично описанному ранее для кривых осадительного титрования (гл. 8).

Выбор индикатора; возможности метода. Как следует из рис. 9-3 и 9-4, выбор индикатора для титрования слабой кислоты более ограничен, чем для титрования сильной кислоты. Например, бромкрезоловый зеленый совершенно непригоден для титрования 0,1000 М уксусной кислоты; так же малопригоден и бромтимоловый синий, поскольку изменение его окраски наблюдается в интервале от 47 до 50 мл 0,100 М сильного основания. Бромтимоловый синий можно, однако, использовать, если проводить титрование до чисто щелочной окраски; этот прием требует применения стандартного щелочного раствора сравнения, содержащего то же самое количество индикатора, что и титруемый раствор (свидетель). Для титрования более пригодны индикаторы с переходом окраски в щелочной среде, такие, как фенолфталеин.

Изменение pH в конечной точке при титровании 0,00100 М уксусной кислоты (кривая *2* на рис. 9-3) настолько мало, что может возникнуть значительная ошибка титрования. Для того чтобы фиксировать конечную точку с воспроизводимостью в несколько процентов, следует использовать индикаторы с переходом окраски в области перехода окраски от фенолфталеина до бромтимолового синего и, кроме того, применять свидетель.

Из рис. 9-4 видно, что подобные проблемы возникают и по мере уменьшения силы кислоты. При титровании 0,100 М кислоты с константой диссоциации 10^{-8} можно получить точность порядка $\pm 0{,}2\%$ при условии, что имеется подходящий свидетель. Более концентрированные растворы сравнительно слабых кислот можно оттитровать с достаточной точностью.

Кривые титрования слабых оснований

Построение кривых титрования слабых оснований ничем не отличается от построения кривых титрования слабых кислот.

Пример. 50,00 мл 0,0500 М раствора NaCN титруют 0,1000 М раствором HCl. Рассчитайте pH после добавления 1) 0,00, 2) 10,00, 3) 25,00 и 4) 26,00 мл кислоты.

1) *Добавлено 0,00 мл титранта.* Цианид-ион является слабым основанием; расчет pH проводится так, как показано на стр. 47:

$$[OH^-] \cong \sqrt{K_b C_{NaCN}},$$

где

$$K_b = \frac{K_w}{K_{HCN}} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{2{,}1 \cdot 10^{-9}} = 4{,}76 \cdot 10^{-6}.$$

Найденное значение pH=10,69.

2) Добавлено *10,00 мл титранта.* Прибавление кислоты приводит к образованию буферного раствора, содержащего

$$C_{NaCN} = \frac{50{,}00 \cdot 0{,}0500 - 10{,}00 \cdot 0{,}1000}{60{,}00} = \frac{1{,}500}{60{,}00},$$

$$C_{HCN} = \frac{10{,}00 \cdot 0{,}1000}{60{,}00} = \frac{1{,}000}{60{,}00}.$$

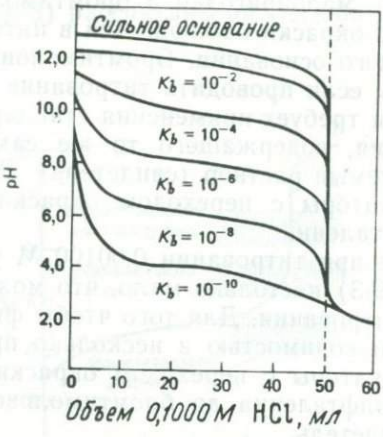


Рис. 9-5. Влияние силы основания на форму кривых титрования. Каждая кривая соответствует титрованию 50,0 мл 0,1000 М основания 0,1000 М HCl.

Подстановка этих величин в выражение для константы диссоциации HCN дает

$$[H_3O^+] = \frac{2{,}1 \cdot 10^{-9} \cdot 1{,}000/60{,}00}{1{,}500/60{,}00} = 1{,}4 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/л},$$

$$pH = 8{,}85.$$

3) Добавлено *25,00 мл титранта.* Добавление такого объема титранта позволяет достичь точки эквивалентности; теперь в растворе преобладает слабая кислота HCN:

$$C_{HCN} = \frac{25{,}00 \cdot 0{,}1000}{75{,}00} = 0{,}03333 \text{ М},$$

и поэтому (см. стр. 44)

$$[H_3O^+] \cong \sqrt{K_a C_{HCN}} = \sqrt{2{,}1 \cdot 10^{-9} \cdot 0{,}03333} = 8{,}37 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л},$$

$$pH = 5{,}08.$$

4) *Добавлено 26,00 мл титранта.* Образовавшийся избыток сильной кислоты подавляет диссоциацию HCN до такой степени, что ее вклад в величину pH ничтожен, и поэтому

$$[H_3O^+] = C_{HCl} = \frac{26{,}00 \cdot 0{,}100 - 50{,}00 \cdot 0{,}0500}{76{,}00} = 1{,}32 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л},$$

$$pH = 2{,}88.$$

На рис. 9-5 приведены кривые титрования слабых оснований различной силы. Ясно, что при титровании слабых оснований можно использовать индикаторы с переходом окраски в кислой области.

ЗАДАЧИ

Во всех вычислениях pH или pOH округляйте результаты до второго знака после запятой.

* 1. Рассчитайте pH раствора, полученного при смешении 40,00 мл 0,01500 М HCl с

а) 40,00 мл воды,
б) 20,00 мл 0,02000 М NaOH,
в) 40,00 мл 0,02000 М NaOH,
г) 20,00 мл 0,02000 М $Ba(OH)_2$,
д) 40,00 мл 0,01000 М HOCl (хлорноватистая кислота),
е) 30,00 мл 0,02000 М NaOH.

2. Рассчитайте pH раствора, полученного при смешении 20,00 мл 0,02000 М KOH с

а) 20,00 мл 0,02000 М $Ba(OH)_2$,
б) 20,00 мл 0,01000 М HCl,
в) 5,00 мл 0,02000 М H_2SO_4,
г) 20,00 мл 0,01000 М NH_3,
д) 20,00 мл воды,
е) 40,00 мл 0,02000 М HCl.

* 3. Рассчитайте pH водного раствора, содержащего 2,50% (по массе) HCl (плотность 1,012 г/мл).

4. Рассчитайте pH водного раствора, содержащего 1,00% (по массе) NaOH (плотность 1,011 г/мл).

* 5. Рассчитайте pH раствора, полученного при смешении 25,00 мл 0,04000 М гипохлорита натрия с

а) 25,00 мл воды,
б) 25,00 мл 0,05000 М HCl,
в) 25,00 мл 0,02000 М NaOH,
г) 50,00 мл 0,02000 М HCl,
д) 24,90 мл 0,04000 М HCl,
е) 25,10 мл 0,04000 М HCl,
ж) 25,00 мл 0,02000 М HOCl.

6. Рассчитайте pH раствора, приготовленного смешением 30,00 мл 0,0500 М миндальной кислоты с

а) 50,00 мл воды,
б) 10,00 мл 0,0600 М NaOH,
в) 10,00 мл 0,0600 М HCl,
г) 25,00 мл 0,0600 М NaOH,
д) 24,00 мл 0,0600 М NaOH,
е) 10,00 мл 0,0600 М $Ba(OH)_2$,
ж) 30,00 мл 0,0500 М натриевой соли миндальной кислоты.

* 7. Рассчитайте pH раствора, приготовленного смешением 20,00 мл 0,1200 М салициловой кислоты с

а) 20,00 мл воды,
б) 20,00 мл 0,0500 М NaOH,
в) 30,00 мл 0,0800 М NaOH,
г) 20,00 мл 0,2000 М NaOH,
д) 19,00 мл 0,1200 М NaOH,
е) 14,00 мл 0,1000 М салицилата натрия,
ж) 20,00 мл 0,5000 М HCl.

8. Рассчитайте pH раствора, приготовленного смешением 400 мл 0,2000 М этаноламина с

а) 600 мл воды,
б) 600 мл 0,1200 М HCl,
в) 600 мл 0,1334 М HCl,
г) 600 мл 0,1600 М HCl,

д) 600 мл 0,0500 М NaOH,
е) 600 мл 0,0500 М HCl,
ж) 600 мл 0,0500 М солянокислого этаноламина.

* 9. Каков pH раствора,
а) содержащего 0,0140 г бензойной кислоты и 0,0260 г бензоата натрия в 100 мл?
б) приготовленного при добавлении 10,0 мл 1,00 М HCl к 1,00 л 0,0500 М бензоата натрия?
в) приготовленного растворением 3,60 г бензойной кислоты в 200 мл 0,200 М NaOH?

* 10. Каков pH раствора, приготовленного
а) при добавлении 0,0470 г гидразина к 75 мл 0,0300 М HCl?
б) смешением 400 мл 0,150 М гидразина с 300 мл 0,200 М HCl?
в) растворением 2,75 г HCl и 5,02 г гидразина в воде с последующим разбавлением до 750 мл?

* 11. Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из
а) 0,0405 М NH_3 и 0,0216 М $(NH_4)_2SO_4$,
б) 0,0176 М фенола и 0,0254 М фенолята натрия,
в) 1,00 М трихлоруксусной кислоты и 0,500 М трихлорацетата натрия,
г) 0,164 М этиламина и 0,272 М солянокислого этиламина.

12. Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из
а) 0,0157 М анилина и 0,0123 М солянокислого анилина,
б) 0,347 М сульфаминовой кислоты и 0,610 М сульфамината натрия,
в) 0,177 М пиридина и 0,264 М солянокислого пиридина,
г) 0,700 М муравьиной кислоты и 0,660 М формиата натрия.

* 13. Рассчитайте молярное соотношение основания и сопряженной кислоты или кислоты и сопряженного основания в буферном растворе с pH 9,80, содержащем
а) NH_3 и NH_4Cl,
б) CH_3NH_2 и CH_3NH_3Cl,
в) HCN и NaCN,
г) HOCl и NaOCl.

14. Рассчитайте молярное соотношение основания и сопряженной кислоты или кислоты и сопряженного основания в буферном растворе с pH 4,75, содержащем
а) HNO_2 и $NaNO_2$,
б) CH_3CH_2COOH и CH_3CH_2COONa,
в) C_5H_5N и C_5H_5NHCl,
г) $C_6H_5NH_2$ и $C_6H_5NH_3Cl$.

* 15. Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 0,200 М NH_3 и 0,100 М NH_4Cl,
а) используя концентрации,
б) используя активности.

16. Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 0,0500 М бензоата натрия и 0,0800 М бензойной кислоты.
а) используя концентрации,
б) используя активности.

* 17. Рассчитайте, насколько изменится pH, если разбавить в 100 раз следующие растворы:
а) 0,0400 М HNO_2,
б) 0,0400 М $NaNO_2$ и 0,0400 М HNO_2,
в) 0,400 М $NaNO_2$ и 0,0400 М HNO_2.

18. Рассчитайте, насколько изменится pH, если в 50 раз разбавить следующие растворы:
а) 0,0500 М NH_3,
б) 0,0500 М NH_3 и 0,0500 М NH_4Cl,
в) $5{,}00 \cdot 10^{-4}$ М NH_3 и $5{,}00 \cdot 10^{-4}$ М NH_4Cl.

*** 19.** Рассчитайте, насколько изменится pH, если 50,0 мл 0,0200 М HCl добавить к 50,0 мл каждого неразбавленного раствора, описанного в задаче 17.

20. Рассчитайте, насколько изменится pH, если 50,00 мл 0,0200 М HCl добавить к 50,00 мл каждого неразбавленного раствора, описанного в задаче 18.

*** 21.** Рассчитайте, насколько изменится pH, если 50,00 мл 0,0200 М NaOH добавить к 50,00 мл каждого неразбавленного раствора, описанного в задаче 17.

22. Рассчитайте, насколько изменится pH, если 50,00 мл 0,0200 М NaOH добавить к 50,00 мл каждого неразбавленного раствора, описанного в задаче 18.

*** 23.** Сколько граммов NH_4Cl нужно добавить к 500 мл 0,137 М NH_3, чтобы получить буферный раствор с pH 10,34 (изменением объема пренебречь)?

24. Сколько граммов ацетата натрия нужно добавить к 2,00 л 0,316 М уксусной кислоты, чтобы получить буферный раствор с pH 4,87 (изменением объема пренебречь)?

*** 25.** Опишите приготовление 250 мл буферного раствора с pH 4,50 из 0,200 М формиата натрия и 0,300 М муравьиной кислоты.

26. Опишите приготовление 50,00 мл буферного раствора с pH 9,75 из 0,331 М этаноламина и 0,222 М HCl.

*** 27.** Опишите приготовление 300 мл буферного раствора с pH 5,60 из 0,229 М пиридина и 0,100 М $HClO_4$.

28. Опишите приготовление 1,00 л буферного раствора с pH 5,55 из 0,375 М ацетата натрия и 0,300 М HCl.

*** 29.** Рассчитайте pH раствора после добавления 0,00; 5,00; 20,00; 35,00; 39,00; 40,00; 41,00; 45,00; 50,00 мл 0,1000 М HCl при титровании

а) 50,00 мл 0,0800 М NH_3,
б) 50,00 мл 0,0800 М пиперидина,
в) 50,00 мл 0,0800 М гидроксиламина,
г) 50,00 мл 0,0800 М фенолята натрия.

30. Рассчитайте pH раствора после добавления 0,00; 5,00; 20,00; 35,00; 39,00; 40,00; 41,00; 45,00; 50,00 мл 0,100 М NaOH при титровании

а) 50,00 мл 0,0800 М пропионовой кислоты,
б) 50,00 мл 0,0800 М хлорноватистой кислоты,
в) 50,00 мл 0,0800 М трихлоруксусной кислоты,
г) 50,00 мл 0,0800 М солянокислого гидроксиламина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kolthoff I. M., Rosenblum C.,* Acid-Base Indicators, ch. 3, New York; The Macmillan Company, 1937.
2. *Лайтинен Г. А.* Химический анализ. — М.: Химия, 1966.
3. *Meites L.,* Ed. Handbook of Analytical Chemistry, New York, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963, pp. 5—12, 11—5, 11—7.

ГЛАВА 10

Кривые титрования сложных кислотно-основных систем

В настоящей главе рассматриваются равновесия, устанавливающиеся в растворе, содержащем две различные по силе кислоты или два различных по силе основания. Представляют интерес два типа растворов — растворы, содержащие смеси индивидуальных одноосновных кислот или оснований, и растворы многоосновных кислот или оснований, способных отщеплять более одного протона или гидроксил-иона. Как и в двух предыдущих главах, теоретические положения рассматриваются при построении кривых титрования.

Кривые титрования смеси сильной и слабой кислот или смеси сильного и слабого оснований

Рассмотрим построение кривой титрования смеси сильной и слабой кислот на примере титрования смеси соляной кислоты и слабой кислоты HA.

Для начальных стадий титрования концентрацию ионов водорода можно выразить уравнением

$$[H_3O^+] = C_{HCl} + [A^-] + [OH^-],$$

в котором первое слагаемое отражает вклад сильной кислоты, второе — вклад слабой кислоты и третье — вклад диссоциации растворителя в суммарную кислотность раствора. В большинстве кислых растворов вклад диссоциации растворителя ничтожно мал и поэтому в расчетах его можно не принимать во внимание.

Приводимый ниже пример показывает, что на начальных стадиях титрования соляная кислота подавляет диссоциацию слабой кислоты. Поэтому можно принять, что $[A^-] \ll C_{HCl}$, и концентрация ионов водорода равна концентрации сильной кислоты.

Пример. Рассчитайте pH смеси, содержащей 0,1200 М HCl и 0,0800 М HA ($K_a = 1{,}00 \cdot 10^{-4}$):

$$[H_3O^+] = 0{,}1200 + [A^-].$$

Предположим, что $[A^-] \ll 0{,}1200$, тогда $[H_3O^+] = 0{,}1200$ и pH=0,92. Чтобы проверить справедливость сделанного допущения, рассчитаем $[A^-]$:

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-4}}{0{,}1200} = 8{,}33 \cdot 10^{-4}.$$

Поскольку

$$0{,}0800 = C_{HA} = [HA] + [A^-],$$

то

$$0{,}0800 = \frac{[A^-]}{8{,}33 \cdot 10^{-4}} + [A^-].$$

Отсюда

$$[A^-] = 6{,}66 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}.$$

Действительно, $[A^-] \ll 0{,}1200$, т. е. сделанное допущение справедливо.

Можно показать, что подобные допущения приемлемы, пока не будет оттитрована большая часть сильной кислоты. Таким образом, построение начального участка кривой титрования смеси сильной и слабой кислот *не отличается от его построения при титровании индивидуального раствора сильной кислоты.*

Присутствие слабой кислоты HA, однако, следует обязательно учитывать в случае низкой концентрации сильной кислоты.

Пример. Рассчитайте pH раствора, образовавшегося при добавлении 29,00 мл 0,1000 н. раствора NaOH к 25,00 мл раствора, содержащего 0,1200 М HCl и 0,0800 М HA ($K_a = 1{,}00 \cdot 10^{-4}$).

Рассчитаем концентрации HCl и HA после добавления раствора NaOH:

$$C_{HCl} = \frac{25{,}00 \cdot 0{,}1200 - 29{,}00 \cdot 0{,}1000}{54{,}00} = 1{,}85 \cdot 10^{-3} \text{ М},$$

$$C_{HA} = \frac{25{,}00 \cdot 0{,}0800}{54{,}00} = 3{,}70 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

Таким образом,

$$[H_3O^+] = C_{HCl} + [A^-] = 1{,}85 \cdot 10^{-3} + [A^-]. \qquad (10\text{-}1)$$

Кроме того, мы можем записать, что

$$C_{HA} = [HA] + [A^-] = 3{,}70 \cdot 10^{-2}. \qquad (10\text{-}2)$$

Преобразуем выражение для константы кислотной диссоциации так, чтобы можно было найти [HA]:

$$[HA] = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{1{,}00 \cdot 10^{-4}}. \qquad (10\text{-}3)$$

Совместное решение двух последних уравнений дает

$$\frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{1{,}00 \cdot 10^{-4}} + [A^-] = 3{,}70 \cdot 10^{-2}.$$

Отсюда найдем $[A^-]$:

$$[A^-] = \frac{3{,}70 \cdot 10^{-6}}{[H_3O^+] + 1{,}00 \cdot 10^{-4}}.$$

Подставив $[A^-]$ и C_{HCl} в уравнение (10-1), получим

$$[H_3O^+] = 1{,}85 \cdot 10^{-3} + \frac{3{,}70 \cdot 10^{-6}}{[H_3O^+] + 1{,}00 \cdot 10^{-4}}$$

или

$$[H_3O^+]^2 - 1{,}75 \cdot 10^{-3}\,[H_3O^+] - 3{,}88 \cdot 10^{-6} = 0,$$

$$[H_3O^+] = 3{,}03 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л},$$

$$pH = 2{,}52.$$

Видим, что в данном случае вклад сильной кислоты ($1{,}85 \cdot 10^{-3}$) в суммарную кислотность раствора ($3{,}03 \cdot 10^{-3}$) сопоставим со вкладом слабой кислоты ($3{,}03 \cdot 10^{-3} - 1{,}85 \cdot 10^{-3}$).

Если количество добавленного основания эквивалентно количеству первоначально присутствующей соляной кислоты, раствор во всех отношениях идентичен раствору, приготовленному растворением соответствующих количеств слабой кислоты и хлорида натрия в подходящем количестве воды. Хлорид натрия на pH раствора не влияет (влиянием ионной силы пренебрегаем), поэтому концентрацию ионов водорода для построения дальнейших участков кривой титрования вычисляют подобно тому, как это делается при построении кривой титрования разбавленного раствора слабой кислоты HA.

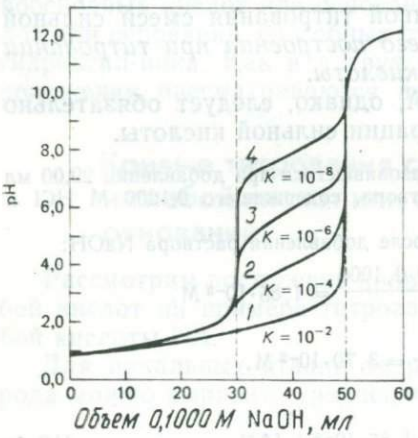


Рис. 10-1. Кривые титрования смесей сильной кислоты с различными слабыми кислотами 0,1000 М раствором NaOH. Каждая кривая соответствует титрованию 25,00 мл раствора 0,1200 М по сильной кислоте HCl и 0,0800 М по слабой кислоте HA.

Форма кривой титрования смеси сильной и слабой кислот, а следовательно, и получаемая информация в значительной мере зависят от силы слабой кислоты. На рис. 10-1 представлены кривые титрования смесей сильной кислоты с различными по силе слабыми кислотами. Заметим, что если константа диссоциации слабой кислоты относительно велика (кривая *1*), на кривой титрования практически нет скачка в первой точке эквивалентности; для таких смесей на основе результатов титрования можно определить только общую кислотность (т. е. HCl+HA). Один

скачок на кривой титрования смеси сильной и слабой кислот будет наблюдаться и в том случае, когда константа диссоциации слабой кислоты очень мала. В этом случае титроваться будет только сильная кислота. При титровании смеси сильной и слабой кислот с промежуточным значением константы диссоциации на кривой титрования наблюдаются раздельные скачки.

Возможно также дифференцированное титрование смеси сильного и слабого оснований при условии, что константа диссоциации слабого основания $<10^{-4}$. Построение кривой титрования такой смеси аналогично описанному для смеси сильной и слабой кислот.

Расчет равновесий многоосновных кислотно-основных систем

Многие слабые кислоты, представляющие интерес для химиков (см. приложение 4), способны отщеплять два или более протонов. В качестве примера рассмотрим равновесия, устанавливающиеся в водном растворе фосфорной кислоты:

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_2PO_4^-, \quad K_1 = \frac{[H_3O^+]\,[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}11 \cdot 10^{-3};$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HPO_4^{2-}, \quad K_2 = \frac{[H_3O^+]\,[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}34 \cdot 10^{-8};$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + PO_4^{3-}, \quad K_3 = \frac{[H_3O^+]\,[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}2 \cdot 10^{-13}.$$

Для этой кислоты, как и для большинства других, каждая последующая константа меньше предыдущей, т. е. $K_3 < K_2 < K_1$.

Не менее часто встречаются и многоосновные основания. Карбонат-ион, являющийся сопряженным основанием бикарбонат-иона, участвует в ступенчатых равновесиях:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-, \quad (K_b)_1 = \frac{[HCO_3^-]\,[OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = 2{,}13 \cdot 10^{-4};$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-, \quad (K_b)_2 = \frac{[H_2CO_3]\,[OH^-]}{[HCO_3^-]} = 2{,}25 \cdot 10^{-8}.$$

Численные значения констант основной диссоциации CO_3^{2-} и HCO_3^- [$(K_b)_1$ и $(K_b)_2$ соответственно] можно получить, исходя из ступенчатых констант кислотной диссоциации угольной кислоты (гл. 3):

$$(K_b)_1 = \frac{K_w}{(K_a)_2}; \quad (K_b)_2 = \frac{K_w}{(K_a)_1},$$

где $(K_a)_1$ и $(K_a)_2$ — первая и вторая константы диссоциации H_2CO_3.

Расчет pH растворов многоосновных кислот и буферных растворов, содержащих многоосновные кислоты, можно выполнить

достаточно строго при использовании ранее описанного приема для многокомпонентных систем (стр. 106). Эта задача требует решения нескольких уравнений, что весьма затруднительно и трудоемко без применения ЭВМ. Однако во всех случаях, когда отношение ступенчатых констант диссоциации кислоты или основания составляет примерно 10^3 (или выше), можно сделать ряд допущений, значительно упрощающих вычисления. В дальнейшем будут рассмотрены примеры, в которых подобные допущения вполне приемлемы. Общий подход к вычислению pH таких растворов рассмотрим на примере раствора соли типа NaHA.

Растворы солей типа NaHA

В растворах соли типа NaHA способны проявлять свойства и кислот, и оснований. Уравнение кислотной диссоциации для NaHA записывается следующим образом:

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons A^{2-} + H_3O^+.$$

Поскольку HA^- является сопряженным основанием кислоты H_2A, устанавливается и второе равновесие:

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-.$$

В одной из этих реакций образуется ион водорода, в другой — ион гидроксила. Будет ли раствор HA^- кислым или щелочным, зависит от соотношения констант равновесия этих двух процессов:

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]}, \qquad (10\text{-}4)$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_1} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]}. \qquad (10\text{-}5)$$

Если $K_b > (K_a)_2$, раствор будет щелочным, в противном случае — кислым. Вещества типа NaHA, способные проявлять свойства и кислоты и основания, принято называть *амфолитами*.

Запишем для раствора NaHA уравнение материального баланса

$$C_{NaHA} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \qquad (10\text{-}6)$$

и условие электронейтральности

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-].$$

Поскольку концентрация ионов натрия равна общей концентрации соли, последнее уравнение можно преобразовать следующим образом:

$$C_{NaHA} = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] - [H_3O^+]. \qquad (10\text{-}7)$$

Как правило, для растворов веществ типа NaHA нельзя пренебречь ни концентрацией гидроксил-ионов, ни концентрацией ионов

водорода, и поэтому для нахождения всех искомых величин ($[H_3O^+]$, $[H_2A]$, $[HA^-]$, $[A^{2-}]$, $[OH^-]$) требуется решить систему из пяти уравнений. Понадобится и константа ионного произведения воды

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-].$$

Получить строгое выражение для нахождения $[H_3O^+]$ из этих пяти уравнений весьма сложно, но можно сделать достаточно строгое приближение, приемлемое при вычислении pH растворов большинства солей типа NaHA. Совместное решение уравнений (10-6) и (10-7) дает

$$[H_2A] = [A^{2-}] + [OH^-] - [H_3O^+].$$

Подставим сюда значения $[H_2A]$ и $[A^{2-}]$, выраженные через $[HA^-]$ с помощью уравнений (10-4) и (10-5):

$$\frac{K_w\,[HA^-]}{K_1\,[OH^-]} = \frac{K_2\,[HA^-]}{[H_3O^+]} + [OH^-] - [H_3O^+],$$

и поскольку $[OH^-] = \dfrac{K_w}{[H_3O^+]}$, то

$$\frac{[H_3O^+]\,[HA^-]}{K_1} = \frac{K_2\,[HA^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} - [H_3O^+].$$

После умножения обеих частей уравнения на $[H_3O^+]$ и соответствующих преобразований получаем

$$[H_3O^+]^2\left(\frac{[HA^-]}{K_1} + 1\right) = K_2\,[HA^-] + K_w$$

и находим отсюда искомую величину:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2\,[HA^-] + K_1K_w}{[HA^-] + K_1}}. \qquad (10\text{-}8)$$

В большинстве случаев можно *допустить*, что

$$[HA^-] \cong C_{NaHA}, \qquad (10\text{-}9)$$

и поэтому уравнение (10-8) можно привести к виду

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2C_{NaHA} + K_1K_w}{C_{NaHA} + K_1}}. \qquad (10\text{-}10)$$

Уравнение (10-9) имеет смысл при условии, что обе константы равновесий, содержащие $[HA^-]$, малы, а концентрация NaHA не слишком мала.

Часто K_1 настолько мала по сравнению с концентрацией NaHA, что в знаменателе уравнения (10-10) ею можно пренебречь и таким образом несколько упростить его. Если, кроме того, учесть,

что обычно $K_1K_w \ll K_1K_2C_{NaHA}$, уравнение (10-10) окончательно упростится:

$$[H_3O^+] \cong \sqrt{K_1K_2}. \qquad (10\text{-}11)$$

Интересно заметить, что в значительном интервале концентраций pH растворов солей типа NaHA не зависит от концентрации.

Пример. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в 0,100 М растворе $NaHCO_3$.

Вначале мы должны проверить, выполняются ли предположения, требуемые для применения уравнения (10-11). Константы диссоциации K_1 и K_2 для H_2CO_3 равны $4{,}45 \cdot 10^{-7}$ и $4{,}7 \cdot 10^{-11}$ соответственно. Ясно, что K_1 намного меньше C_{NaHA}; K_1K_w равно $4{,}45 \cdot 10^{-21}$, тогда как $K_1K_2C_{NaHA}$ составляет $2 \cdot 10^{-18}$. Поэтому мы можем воспользоваться упрощенным уравнением.

$$[H_3O^+] = \sqrt{4{,}45 \cdot 10^{-7} \cdot 4{,}7 \cdot 10^{-11}},$$

$$[H_3O^+] = 4{,}6 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/л}.$$

Пример. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в 0,001 М растворе Na_2HPO_4.

Для решения в данном случае уместно воспользоваться константами диссоциации (выражениями, содержащими $[HPO_4^{2-}]$) K_2 и K_3 для H_3PO_4, равными $6{,}34 \cdot 10^{-8}$ и $4{,}2 \cdot 10^{-13}$ соответственно. Рассматривая выполнимость предположений, необходимых для применения уравнения (10-11), мы вновь видим, что действительно $K_1 = 6{,}34 \cdot 10^{-8}$ намного меньше общей концентрации Na_2HPO_4; следовательно, знаменатель можно опять упростить. С другой стороны, ни в коем случае нельзя пренебречь величиной K_2K_w по сравнению с $K_2K_3C_{Na_2HPO_4}$, поскольку первая составляет величину порядка $6 \cdot 10^{-22}$, а последняя — $3 \cdot 10^{-23}$. Таким образом, мы должны применить упрощенный вариант уравнения (10-10):

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{6{,}34 \cdot 10^{-8} \cdot 4{,}2 \cdot 10^{-13} \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-3} + 6{,}34 \cdot 10^{-22}}{1{,}0 \cdot 10^{-3}}} = 8{,}1 \cdot 10^{-10} \text{ г-ион/л}.$$

При использовании уравнения (10-11) мы получили бы

$$[H_3O^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-10} \text{ г-ион/л}.$$

Пример. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в 0,0100 М растворе NaH_2PO_4.

В данном случае необходимыми константами (содержащими $[H_2PO_4^-]$) являются K_1 и K_2 для H_3PO_4, равные $7{,}11 \cdot 10^{-3}$ и $6{,}34 \cdot 10^{-8}$ соответственно. Согласно условию задачи, K_1 по величине сопоставима с $C_{NaH_2PO_4}$, поэтому знаменатель в уравнении (10-10) упростить нельзя, но поскольку $K_1K_2C_{NaH_2PO_4} \gg K_1K_w$, числитель этого уравнения можно упростить до $K_1K_2C_{NaH_2PO_4}$ и найти искомую величину:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{7{,}11 \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}34 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-2}}{1{,}0 \cdot 10^{-2} + 7{,}11 \cdot 10^{-3}}} = 1{,}6 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}.$$

Растворы многоосновных кислот

Диссоциация двухосновной кислоты H_2A протекает в две стадии:

$$H_2A + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HA^-,$$

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^{2-},$$

описываемые соответствующими константами равновесия:

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]\,[HA^-]}{[H_2A]} \qquad (10\text{-}12)$$

и

$$K_2 = \frac{[H_3O^+]\,[A^{2-}]}{[HA^-]}. \qquad (10\text{-}13)$$

Для раствора кислоты H_2A известной концентрации уравнение материального баланса можно записать в виде

$$C_{H_2A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}], \qquad (10\text{-}14)$$

а условие электронейтральности —

$$[H_3O^+] \cong [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$$

[поскольку раствор кислый, последним слагаемым в уравнении (10-15) можно пренебречь].

Эти четыре независимых алгебраических выражения позволяют рассчитать все искомые величины: $[H_3O^+]$, $[HA^-]$, $[H_2A]$, $[A^{2-}]$. Однако если отношение K_1/K_2 достаточно велико, возможно дальнейшее упрощение; тогда можно предположить, что ионы водорода, образовавшиеся по первой стадии диссоциации, подавляют диссоциацию по второй стадии до такой степени, что ею можно пренебречь. Согласно этому предположению, $[A^{2-}]$ в уравнениях (10-14) и (10-15) будет намного меньше $[HA^-]$ и $[H_2A]$. Если это предположение выполнимо, уравнение (10-14) принимает вид

$$C_{H_2A} \cong [H_2A] + [HA^-] \qquad (10\text{-}16)$$

и уравнение (10-15) упрощается

$$[H_3O^+] \cong [HA^-]. \qquad (10\text{-}17)$$

Совместное решение уравнений (10-16), (10-17) и (10-12) дает

$$\frac{[H_3O^+]^2}{C_{H_2A} - [H_3O^+]} = K_1. \qquad (10\text{-}18)$$

Последнее уравнение аналогично уравнению, выведенному ранее для расчета концентрации ионов водорода в растворе слабой одноосновной кислоты (гл. 3); как и в описанном ранее случае, можно дать либо полное его решение, либо упрощенное, если $[H_3O^+] \ll C_{H_2A}$.

Уместность допущения, что второй стадией диссоциации H_2A можно действительно пренебречь, доказывается подстановкой уравнения (10-17) в выражение для K_2 (10-13). Полученное решение

$$[A^{2-}] \cong K_2$$

используется для сравнения $[A^{2-}]$ с рассчитанными для каждого конкретного случая $[H_3O^+]$ или $[HA^-]$. В общем случае пренебрежение второй стадией диссоциации H_2A при вычислении концентрации ионов водорода может привести к заметным ошибкам только в том случае, если отношение K_1/K_2 мало́ или раствор кислоты слишком разбавлен. В подобных случаях требуется решить систему из четырех уравнений.

Пример. Рассчитайте pH 0,100 М раствора малеиновой кислоты. Обозначим малеиновую кислоту H_2M и запишем уравнения диссоциации:

$$H_2M + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HM^-, \quad \frac{[H_3O^+]\,[HM^-]}{[H_2M]} = K_1 = 1{,}20 \cdot 10^{-2};$$

$$HM^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + M^{2-}, \quad \frac{[H_3O^+]\,[M^{2-}]}{[HM^-]} = K_2 = 5{,}96 \cdot 10^{-7}.$$

Пренебрегая диссоциацией H_2M по второй стадии и применяя для расчета $[H_3O^+]$ уравнение (10-18), получим

$$\frac{[H_3O^+]^2}{0{,}100 - [H_3O^+]} = K_1 = 1{,}20 \cdot 10^{-2}.$$

Первая константа диссоциации малеиновой кислоты настолько велика, что для нахождения $[H_3O^+]$ следует решить полное квадратное уравнение:

$$[H_3O^+]^2 + 1{,}20 \cdot 10^{-2}\,[H_3O^+] - 1{,}20 \cdot 10^{-3} = 0,$$

$$[H_3O^+] = 2{,}92 \cdot 10^{-2} = [HM^-],$$

$$pH = -\lg 2{,}92 \cdot 10^{-2} = 1{,}54.$$

Покажем, что второй стадией диссоциации малеиновой кислоты в данных условиях действительно можно пренебречь. Для этого в выражение для K_2 подставим соотношение $[H_3O^+] = [HM^-]$:

$$\frac{\cancel{[H_3O^+]}\,[M^{2-}]}{\cancel{[HM^-]}} = 5{,}96 \cdot 10^{-7},$$

$$[M^{2-}] = 5{,}96 \cdot 10^{-7}.$$

Таким образом, $[M^{2-}]$ действительно намного меньше $[HM^-]$, и сделанное допущение не может внести существенной ошибки в вычисление концентрации ионов водорода.

Пример. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в 0,0400 М растворе серной кислоты.

Серная кислота нацело диссоциирует по первой стадии и частично по второй стадии. Если диссоциацией по второй стадии пренебречь, то это означает, что концентрация ионов водорода равна

$$[H_3O^+] = [HSO_4^-] = 0{,}0400 \text{ г-ион/л}.$$

Однако расчет $[SO_4^{2-}]$ из выражения для K_2 на основании этого предположения показывает, что

$$\frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \cong 1{,}20 \cdot 10^{-2}.$$

Ясно, что величиной $[SO_4^{2-}]$ нельзя пренебречь в сравнении с величиной $[HSO_4^-]$ и требуется более строгое решение.

Из соображений стехиометрии необходимо, чтобы

$$[H_3O^+] = 0{,}0400 + [SO_4^{2-}].$$

Слагаемые в правой части уравнения характеризуют вклад в величину $[H_3O^+]$ диссоциации по первой и второй стадии соответственно. После преобразования получим

$$[SO_4^{2-}] = [H_3O^+] - 0{,}0400.$$

Условие материального баланса требует, чтобы

$$C_{H_2SO_4} = 0{,}0400 = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}].$$

Объединяя и преобразуя два последних уравнения, получаем

$$[HSO_4^-] = 0{,}0800 - [H_3O^+].$$

Подстановка значений $[SO_4^{2-}]$ и $[HSO_4^-]$ в выражение для K_2 дает уравнение

$$\frac{[H_3O^+]\,([H_3O^+] - 0{,}0400)}{0{,}0800 - [H_3O^+]} = 1{,}20 \cdot 10^{-2},$$

после преобразования которого получаем

$$[H_3O^+]^2 - 0{,}0280\,[H_3O^+] - 9{,}60 \cdot 10^{-4} = 0.$$

$$[H_3O^+] = 0{,}0480 \text{ г-ион/л}.$$

Растворы многоосновных оснований

Расчет pH растворов многоосновных оснований проводится аналогично тому, как это описано для растворов многоосновных кислот.

Пример. Рассчитайте pH 0,100 М раствора карбоната натрия. Необходимо рассмотреть следующие равновесия:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-, \quad \frac{[HCO_3^-]\,[OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = 2{,}13 \cdot 10^{-4};$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-, \quad \frac{[H_2CO_3]\,[OH^-]}{[HCO_3^-]} = 2{,}25 \cdot 10^{-8}.$$

Если в результате первой реакции количество образующихся OH^- достаточно, чтобы подавить диссоциацию по второму уравнению, то $[H_2CO_3] \ll [HCO_3^-]$ и $[H_2CO_3] \ll [CO_3^{2-}]$. Поэтому

$$[HCO_3^-] = [OH^-]$$

и

$$[CO_3^{2-}] = C_{Na_2CO_3} - [OH^-] \cong C_{Na_2CO_3},$$

Подставив найденные значения $[HCO_3^-]$ и $[CO_3^{2-}]$ в выражение для K_1, получим

$$[OH^-]^2 = 2,13 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-1} = 2,13 \cdot 10^{-5},$$

$$[OH^-] = 4,62 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л},$$

$$pH = 14,00 - (-\lg 4,62 \cdot 10^{-3}) = 11,66.$$

Убедимся, что сделанное допущение не вносит заметной ошибки в расчет pH:

$$\frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} = 2,25 \cdot 10^{-8}.$$

Действительно, $[H_2CO_3] \ll [HCO_3^-]$ и $[CO_3^{2-}]$, и можно показать, что сделанное допущение ($[CO_3^{2-}] \cong C_{Na_2CO_3}$) вносит ошибку менее 5%.

Буферные растворы, содержащие многоосновные кислоты

Из слабой двухосновной кислоты и ее солей можно приготовить буферные растворы двух типов: буферный раствор, содержащий свободную кислоту H_2A и сопряженное с ней основание $NaHA$, и буферный раствор, содержащий кислоту $NaHA$ и сопряженное с ней основание Na_2A. Поскольку константа диссоциации HA^- меньше константы диссоциации H_2A, pH буферного раствора, состоящего из $NaHA$ и Na_2A, будет всегда выше.

Чтобы точно определить концентрацию ионов водорода для любой из буферных систем, надо составить соответствующее число уравнений, что не составляет труда. Однако обычно делают упрощение и для расчета используют лишь доминирующее равновесие. Например, в буферном растворе, содержащем H_2A и $NaHA$, следует рассмотреть диссоциацию H_2A лишь по первой стадии; диссоциацией HA^-, приводящей к образованию A^{2-}, можно пренебречь. В таком случае концентрацию ионов водорода можно вычислить подобно тому, как это было сделано для буферного раствора, состоящего из одноосновной кислоты и сопряженного с ней основания (гл. 9). Как и раньше, для проверки правильности сделанного допущения нужно вычислить концентрацию $[A^{2-}]$ и сравнить ее с $[H_2A]$ и $[HA^-]$.

Пример. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в буферном растворе, содержащем 0,100 М фталевой кислоты (H_2P) и 0,200 М бифталата калия (KHP).

Запишем основное равновесие, существующее в растворе:

$$H_2P + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HP^-, \qquad \frac{[H_3O^+][HP^-]}{[H_2P]} = K_1 = 1,12 \cdot 10^{-3}.$$

Пренебрежем диссоциацией H_2P по второй стадии, т. е. положим, что $[P^{2-}] \ll [HP^-]$ и $[P^{2-}] \ll [H_2P]$, тогда

$$[H_2P] \cong C_{H_2P} = 0,100,$$

$$[HP^-] \cong C_{KHP} = 0,200$$

и

$$[H_3O^+] = \frac{1,12 \cdot 10^{-3} \cdot 0,100}{0,200} = 5,60 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}.$$

Расчет $[P^{2-}]$, проведенный подстановкой $[H_3O^+]$ и $[HP^-]$ в выражение для K_2, показывает, что сделанное допущение вполне оправданно.

Полагают, что для буферных растворов, приготовленных из NaHA и Na_2A, основным равновесием является диссоциация H_2A по второй стадии, и реакцией

$$HA^- + H_2O \rightleftarrows H_2A + OH^-$$

пренебрегают. Если можно допустить, что концентрация H_2A ничтожно мала по сравнению с концентрациями HA^- и A^{2-}, то концентрацию ионов водорода рассчитывают так же, как и для простых буферных растворов, используя вторую константу диссоциации H_2A. Чтобы проверить правильность сделанного допущения, концентрацию H_2A сравнивают с концентрациями HA^- и A^{2-}.

Пример. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в буферном растворе, содержащем 0,0500 М бифталата калия (KHP) и 0,150 М фталата калия (K_2P). Запишем уравнение диссоциации фталевой кислоты по второй стадии:

$$HP^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + P^{2-}, \quad \frac{[H_3O^+]\,[P^{2-}]}{[HP^-]} = K_2 = 3,91 \cdot 10^{-6}.$$

Полагая, что $[H_2P] \ll [HP^-]$ и $[H_2P] \ll [P^{2-}]$, имеем

$$[HP^-] \cong C_{KHP} = 0,0500,$$

$$[P^{2-}] \cong C_{K_2P} = 0,150.$$

Отсюда

$$[H_3O^+] = \frac{3,91 \cdot 10^{-6} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-1}} = 1,30 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л}.$$

Чтобы проверить правильность первого допущения, вычислим приблизительную величину $[H_2P]$, подставив в выражение для K_1 численные значения $[H_3O^+]$ и $[HP^-]$:

$$\frac{1,3 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0500}{[H_2P]} = 1,12 \cdot 10^{-3},$$

$$[H_2P] \cong 6 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}.$$

Следовательно, сделанное допущение вполне приемлемо; концентрация H_2P намного меньше концентраций HP^- и P^{2-}, и реакцией диссоциации основания HP^- можно пренебречь.

Далеко не во всех случаях можно полагать, что в растворе существует одно-единственное равновесие. Это приведет к значительным ошибкам при вычислении pH буферных растворов, состоящих из многоосновных кислот, если концентрации кислоты и сопряженного основания слишком малы или если константы диссо-

циации кислоты по первой и второй стадиям близки по величине. В подобных случаях необходимо проводить более трудоемкие и строгие расчеты.

Кривые титрования многоосновных кислот

Кривые титрования многоосновных кислот имеют обычно более сложный вид, чем описанные до сих пор. Если ступенчатые константы диссоциации значительно отличаются друг от друга, на кривой титрования наблюдается несколько перегибов (скачков). Для практических целей можно использовать любой из них, если pH в области скачка изменяется достаточно резко.

Описанные ранее приемы построения кривых титрования пригодны и для многоосновных кислот при условии, что отношение K_1/K_2 несколько выше 10^3. Если отношение K_1/K_2 ниже этой величины, ошибки, особенно в области первой точки эквивалентности, намного выше допустимых, поэтому при решении равновесий необходимы более строгие расчеты.

Для примера рассмотрим, как вычисляются концентрации ионов водорода в различные моменты титрования малеиновой кислоты — двухосновной слабой органической кислоты с эмпирической формулой $H_2C_4H_2O_4$. Обозначим свободную кислоту H_2M и запишем равновесия диссоциации кислоты по обеим стадиям:

$$H_2M + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HM^-, \quad K_1 = 1{,}20 \cdot 10^{-2};$$
$$HM^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + M^{2-}, \quad K_2 = 5{,}96 \cdot 10^{-7}.$$

Поскольку отношение K_1/K_2 имеет большую величину ($2 \cdot 10^4$), на начальных стадиях титрования диссоциацией H_2M по второй стадии можно пренебречь, т. е. допустить, что $[M^{2-}] \ll [HM^-]$ и $[M^{2-}] \ll [H_2M]$. Несложно показать, что это допущение не приводит к существенным ошибкам в пределах нескольких десятых долей миллилитра в области первой точки эквивалентности. За первой точкой эквивалентности доминирующим равновесием является диссоциация малеиновой кислоты по второй стадии, причем полагают, что реакция основной диссоциации HM^-

$$HM^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2M.$$

не оказывает существенного влияния на pH раствора. Таким образом, в расчетах принимают, что $[H_2M] \ll [HM^-]$ и $[M^{2-}]$.

Пример. Постройте кривую титрования 25,00 мл 0,1000 М раствора малеиновой кислоты 0,1000 М раствором гидроксида натрия.

Значение pH раствора малеиновой кислоты *до начала титрования* было вычислено ранее (см. пример на стр. 248); pH=1,54.

Вычисление pH после прибавления 5,00 мл раствора NaOH. После прибавления раствора щелочи неоттитрованная малеиновая кислота H_2M и сопряженное

основание HM^- образуют буферный раствор. Пренебрегаем диссоциацией HM^- и проводим вычисление pH, как в случае буферного раствора, образованного одноосновной кислотой. Находим концентрацию неоттитрованной H_2M (C_{H_2M}) и концентрацию образовавшегося сопряженного основания HM^- (C_{NaHM}):

$$C_{H_2M} \cong \frac{25{,}00 \cdot 0{,}1000 - 5{,}00 \cdot 0{,}1000}{30{,}00} = 6{,}67 \cdot 10^{-2}\ \text{М}.$$

$$C_{NaHM} \cong \frac{5{,}00 \cdot 0{,}1000}{30{,}0} = 1{,}67 \cdot 10^{-2}\ \text{М}.$$

С помощью уравнений (9-9) и (9-10) находим

$$[H_2M] \cong 6{,}67 \cdot 10^{-2},$$
$$[HM^-] \cong 1{,}67 \cdot 10^{-2}.$$

Подстановка найденных значений в выражение для K_1 дает $[H_3O^+] = 4{,}8 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л. Следовательно, допущение, что $[H_3O^+] \ll C_{H_2M}$ или C_{HM^-} несправедливо, и поэтому необходимо применить более точные уравнения (9-7) и (9-8):

$$[HM^-] = 1{,}67 \cdot 10^{-2} + [H_3O^+] - [OH^-],$$
$$[H_2M] = 6{,}67 \cdot 10^{-2} - [H_3O^+] + [OH^-].$$

Поскольку раствор кислый, предположение, что $[OH^-]$ очень мала, несомненно справедливо. Подставим эти значения $[HM^-]$ и $[H_2M]$ в выражение для K_1:

$$\frac{[H_3O^+]\,(1{,}67 \cdot 10^{-2} + [H_3O^+])}{6{,}67 \cdot 10^{-2} - [H_3O^+]} = K_1 = 1{,}20 \cdot 10^{-2}$$

и после преобразования получим

$$[H_3O^+]^2 + 2{,}87 \cdot 10^{-2}\,[H_3O^+] - 8{,}00 \cdot 10^{-4} = 0,$$

отсюда

$$[H_3O^+] = 1{,}74 \cdot 10^{-2}\ \text{г-ион/л},$$
$$\text{pH} = 1{,}76.$$

Аналогичным образом вычисляют pH во всех точках первой буферной области.

Первая точка эквивалентности. В первой точке эквивалентности

$$[HM^-] \cong \frac{25{,}00 \cdot 0{,}1000}{50{,}00} = 5{,}00 \cdot 10^{-2}.$$

Ясно, что числитель в уравнении (10-10) можно упростить. С другой стороны, концентрация HM^- сравнима с величиной K_1, поэтому

$$[H_3O^+] \cong \sqrt{\frac{K_1 K_2 C_{HM^-}}{K_1 + C_{HM^-}}} = \sqrt{\frac{(1{,}20 \cdot 10^{-2})\,(5{,}96 \cdot 10^{-7})\,(5{,}00 \cdot 10^{-2})}{5{,}00 \cdot 10^{-2} + 1{,}20 \cdot 10^{-2}}} =$$
$$= 7{,}60 \cdot 10^{-5}\ \text{г-ион/л},$$
$$\text{pH} = 4{,}12.$$

Вторая буферная область. Дальнейшее прибавление щелочи приводит к образованию нового буферного раствора, состоящего из неоттитрованной кислоты HM^- и сопряженного с ней основания M^{2-}. Если основание добавлено в количестве, достаточном для того, чтобы пренебречь реакцией взаимодействия HM^- с

водой с образованием OH^- (несколько десятых долей миллилитра), pH смеси легко вычислить из K_2. Для примера вычислим pH после прибавления 25,50 мл раствора NaOH:

$$C_{Na_2M} \cong \frac{(25{,}50 - 25{,}00)\,0{,}1000}{50{,}50} = \frac{0{,}050}{50{,}50},$$

и общая концентрация NaHM будет равна:

$$C_{NaHM} \cong \frac{25{,}00 \cdot 0{,}1000 - (25{,}50 - 25{,}00)\,0{,}1000}{50{,}50} = \frac{2{,}45}{50{,}50}.$$

Подставим найденные значения концентраций NaHM и M^{2-} в выражение для K_2:

$$\frac{[H_3O^+]\,(0{,}050/50{,}50)}{2{,}45/50{,}50} = K_2 = 5{,}96 \cdot 10^{-7},$$

отсюда

$$[H_3O^+] = 2{,}92 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}.$$

Предположение, что $[H_3O^+]$ мала в сравнении с обеими общими концентрациями, оказалось справедливым, поэтому

$$pH = 4{,}54.$$

Вторая точка эквивалентности. После прибавления 50,00 мл 0,1000 М раствора NaOH к 25,00 мл 0,1000 М раствора H_2M получим 0,0333 М раствор Na_2M. Доминирующим равновесием в этой системе является реакция взаимодействия M^{2-} с водой, и только оно должно быть принято во внимание. Таким образом,

$$M^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HM^-,$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_2} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{5{,}96 \cdot 10^{-7}} = \frac{[OH^-]\,[HM^-]}{[M^{2-}]}$$

Положим, что $[OH^-] \cong [HM^-]$, $[M^{2-}] = 0{,}0333 - [OH^-] \cong 0{,}0333$, тогда

$$\frac{[OH^-]^2}{0{,}0333} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{5{,}96 \cdot 10^{-7}}$$

и

$$[OH^-] = 2{,}36 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л},$$

$$pH = 14{,}00 - (-\lg 2{,}36 \cdot 10^{-5}) = 9{,}37.$$

Вычисление pH за второй точкой эквивалентности. При дальнейшем прибавлении щелочи диссоциация M^{2-} будет подавлена, поэтому pH раствора рассчитывают по избытку прибавленного титранта.

Кривая титрования 0,1000 М раствора малеиновой кислоты 0,1000 М раствором NaOH представлена на рис. 10-2. Эта кривая построена на основании расчетов, проведенных в предыдущем примере. Скачки, соответствующие титрованию первого и второго протонов, четко разделяются; в принципе разумный выбор индикатора позволяет зафиксировать либо один, либо оба скачка при титровании малеиновой кислоты. С практической точки зрения удобнее использовать второй скачок, поскольку изменение pH в области второй точки эквивалентности выражено более четко.

На рис. 10-3 показаны кривые титрования трех других двухосновных кислот. Эти кривые показывают, что хорошо выраженный скачок, соответствующий первой точке эквивалентности, наблюдается только в случае, если константы диссоциации двух кислот достаточно различаются.

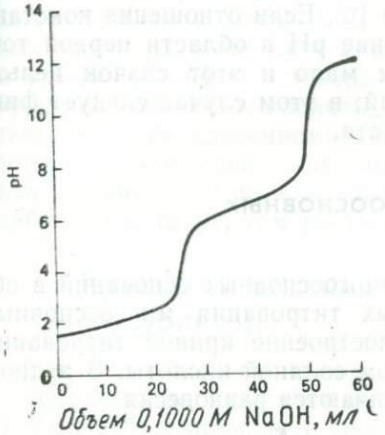


Рис. 10-2. Кривая титрования 25,00 мл 0,1000 М раствора малеиновой кислоты (H_2M).

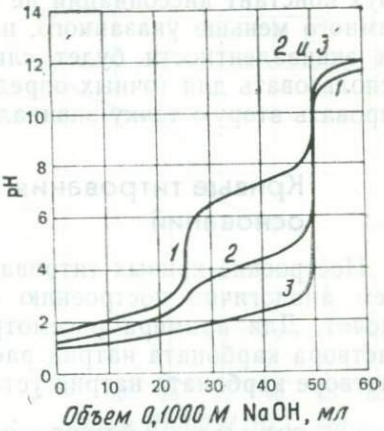


Рис. 10-3. Кривые титрования 25,00 мл многоосновных кислот 0,1000 М раствором NaOH.

1 — 0,1000 М раствор фосфорной кислоты; *2* — 0,1000 М раствор щавелевой кислоты; *3* — 0,1000 М раствор серной кислоты.

В случае щавелевой кислоты (кривая *2*) отношение K_1/K_2 равно примерно 1000, поэтому в области первой точки эквивалентности перегиб кривой наблюдается, но скачок настолько мал, что практически его нельзя зафиксировать с помощью индикатора, и в результате для точного определения щавелевой кислоты можно использовать только вторую точку эквивалентности.

Кривая *1* представляет теоретическую кривую титрования трехосновной фосфорной кислоты. В данном случае отношение K_1/K_2 составляет примерно 10^5, что почти в 100 раз больше, чем для щавелевой кислоты, поэтому на кривой титрования фиксируются два четких скачка и каждый из них вполне пригоден для аналитических целей. Если при титровании применяют индикатор с переходом окраски в кислой области, на один моль кислоты расходуется один эквивалент щелочи. Если индикатор меняет окраску в щелочной среде, будут израсходованы два эквивалента щелочи. Третий протон фосфорной кислоты оттитровать нельзя, так как константа диссоциации по третьей стадии слишком мала ($K_3 = 4{,}2 \cdot 10^{-13}$). Буферирующий эффект третьей стадии диссоциации

фосфорной кислоты невелик, но, как следует из хода кривой *1* на рис. 10-3, он все же вызывает более заметное понижение pH за второй точкой эквивалентности по сравнению с кривыми титрования двухосновных кислот (кривые *2* и *3*) на рис. 10-3.

Итак, раздельные скачки на кривых титрования многоосновных кислот или оснований наблюдаются в том случае, если отношение двух констант диссоциации не менее 10^4. Если отношение констант намного меньше указанного, изменение pH в области первой точки эквивалентности будет слишком мало и этот скачок нельзя использовать для точных определений; в этом случае следует фиксировать вторую точку эквивалентности.

Кривые титрования многоосновных оснований

Построение кривых титрования многоосновных оснований в общем аналогично построению кривых титрования многоосновных кислот. Для примера рассмотрим построение кривой титрования раствора карбоната натрия раствором соляной кислоты. В водном растворе карбоната натрия устанавливаются равновесия

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-, \quad (K_b)_1 = \frac{K_w}{(K_a)_2} = 2{,}13 \cdot 10^{-4};$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-, \quad (K_b)_2 = \frac{K_w}{(K_a)_1} = 2{,}25 \cdot 10^{-8}.$$

Реакция взаимодействия карбонат-иона с водой определяет начальное pH раствора; для вычисления pH используют метод, описанный ранее (стр. 249). После прибавления первых порций кислоты образуется буферный раствор, состоящий из неоттитрованного основания CO_3^{2-} и сопряженной кислоты HCO_3^-; концентрацию гидроксил-ионов рассчитывают из $(K_b)_1$ [или из $(K_a)_2$ рассчитывают концентрацию ионов водорода]. В первой точке эквивалентности главным соединением является бикарбонат натрия; концентрация ионов водорода в этом растворе определяется уравнением (10-11). Дальнейшее прибавление кислоты приводит к образованию буферного раствора, состоящего из бикарбоната и угольной кислоты; концентрацию гидроксил-ионов находят из $(K_b)_2$ [или из $(K_a)_1$ находят концентрацию ионов водорода]. Во второй точке эквивалентности раствор состоит из угольной кислоты и хлорида натрия; концентрацию ионов водорода рассчитывают обычным способом, как в случае слабых одноосновных кислот, с использованием $(K_a)_1$. Наконец, если добавлен избыток соляной кислоты, диссоциация слабой кислоты подавляется настолько, что концентрация ионов водорода практически определяется общей концентрацией сильной кислоты.

На рис. 10-4 представлена кривая титрования раствора карбоната натрия. На кривой наблюдаются два скачка, причем второй скачок выражен более четко. Это означает, что метод кислотно-основного титрования пригоден для определения карбоната и бикарбоната натрия при их совместном присутствии. Так, титрование по фенолфталеину позволяет определить количество миллимолей карбоната, тогда как на титрование до изменения окраски бромкрезолового зеленого потребуется количество кислоты, соответствующее удвоенному количеству миллимолей карбоната плюс количество миллимолей бикарбоната в титруемом растворе.

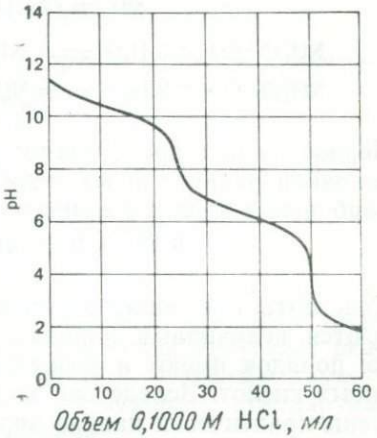


Рис. 10-4. Кривая титрования 25,00 мл 0,1000 М раствора карбоната натрия 0,1000 М раствором соляной кислоты.

Кривые титрования амфолитов

Как было сказано ранее, в подходящих растворителях амфолиты способны проявлять свойства слабых кислот и слабых оснований. В зависимости от того, что преобладает — кислотные или основные свойства, раствор амфолита можно оттитровать сильным основанием или сильной кислотой. Например, в водном растворе дигидрофосфата натрия устанавливаются равновесия

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^-, \quad K_2 = 6{,}34 \cdot 10^{-8};$$

и

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3PO_4, \quad K_b = \frac{K_w}{K_1} = 1{,}14 \cdot 10^{-12}.$$

Мы видим, что K_b слишком мала, чтобы $H_2PO_4^-$ можно было титровать кислотой; наоборот, K_2 достаточно велика, и, следовательно, $H_2PO_4^-$ можно с успехом оттитровать стандартным раствором щелочи. Другая ситуация возникает в растворах, содержащих гидрофосфат натрия. В данном случае

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}, \quad K_3 = 4{,}2 \cdot 10^{-13},$$

и титрование щелочью невозможно. С другой стороны,

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2PO_4^-, \quad K_b = \frac{K_w}{K_2} = 1{,}58 \cdot 10^{-7},$$

и HPO_4^{2-} можно титровать стандартным раствором соляной кислоты.

Важный класс амфолитов составляют простейшие аминокислоты. Их кислотно-основные свойства обусловлены одновременным присутствием в молекуле функциональных групп, обладающих кислотным и основным характером. В водном растворе типичной аминокислоты, например глицина, устанавливаются три важных равновесия:

$$NH_2CH_2COOH \rightleftarrows NH_3^+CH_2COO^-, \qquad (10\text{-}19)$$

$$NH_3^+CH_2COO^- + H_2O \rightleftarrows NH_2CH_2COO^- + H_3O^+, \quad K_a = 2\cdot 10^{-10}, \qquad (10\text{-}20)$$

$$NH_3^+CH_2COO^- + H_2O \rightleftarrows NH_3^+CH_2COOH + OH^-, \quad K_b = 2\cdot 10^{-12}. \qquad (10\text{-}21)$$

Первое из них представляет разновидность внутренней кислотно-основной реакции и по сути аналогично реакции взаимодействия карбоновых кислот с аминами, т. е.

$$R_1NH_2 + R_2COOH \rightleftarrows R_1NH_3^+ + R_2COO^-. \qquad (10\text{-}22)$$

Константы ионизации типичных алифатических аминов характеризуются величинами порядка 10^{-4}—10^{-5} (см. приложение 5), тот же порядок имеют и константы диссоциации большинства карбоновых кислот. Вследствие этого равновесия (10-19) и (10-22) смещены практически нацело вправо.

Частицу аминокислоты, несущую одновременно и положительный, и отрицательный заряды [уравнение (10-19)], называют *цвиттер-ионом**. Из величин констант равновесия (10-20) и (10-21) следует, что кислотные свойства цвиттер-иона глицина выражены сильнее, чем основные свойства, и поэтому раствор глицина имеет слабо кислую реакцию.

В отличие от ионов, имеющих только положительный или только отрицательный заряд, цвиттер-ион аминокислоты, несущий одновременно и положительный и отрицательный заряды, не мигрирует в электрическом поле ни к катоду, ни к аноду. При pH растворителя, при котором концентрации анионных и катионных форм идентичны, миграции аминокислоты в электрическом поле *вообще не наблюдается.* Это значение pH называется *изоэлектрической точкой* и является важной физической характеристикой аминокислоты. Изоэлектрическую точку несложно найти, зная константы ионизации. Так, для глицина

$$\frac{[H_3O^+]\,[NH_2CH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_2COO^-]} = K_a,$$

$$\frac{[OH^-]\,[NH_3^+CH_2COOH]}{[NH_3^+CH_2COO^-]} = K_b.$$

* В отечественной литературе такие ионы иногда называют также биполярными. — *Прим. ред.*

В изоэлектрической точке

$$[NH_2CH_2COO^-] = [NH_3^+CH_2COOH].$$

Разделив K_a на K_b, получим

$$\frac{[H_3O^+][NH_2CH_2COO^-]}{[OH^-][NH_3^+CH_2COOH]} = \frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} = \frac{K_a}{K_b}.$$

После замены $[OH^-]$ на $K_w/[H_3O^+]$ и преобразования получим

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_aK_w}{K_b}}.$$

Для глицина изоэлектрическая точка находится при pH 6,0:

$$[H_3O^+] = \left[\frac{2\cdot10^{-10}}{2\cdot10^{-12}}\cdot1\cdot10^{-14}\right]^{1/2} = 1\cdot10^{-6}.$$

Величины K_a и K_b простых аминокислот обычно настолько малы, что прямое определение их методом кислотно-основного титрования невозможно. В присутствии формальдегида протекает реакция, блокирующая функциональную группу с основным характером, поэтому продукт реакции можно оттитровать стандартным раствором основания. Так, в случае глицина

$$NH_3^+CH_2COO^- + CH_2O \rightleftharpoons CH_2{=}NCH_2COOH + H_2O$$

кривая титрования продукта реакции имеет вид, характерный для типичных карбоновых кислот.

Состав раствора многоосновных кислот как функция pH

Чтобы яснее представить изменения состава раствора, происходящие в процессе титрования многоосновных кислот, полезно выразить *относительные* количества молекул свободной кислоты и всех ее анионных форм в виде функции pH. Для этого определим так называемые α-величины для каждой частицы, содержащей данный анион. Величина α — это доля общей концентрации слабой кислоты, представляемая каждой отдельной частицей. Возвращаясь вновь к малеиновой кислоте, обозначим через C_{H_2M} суммарную концентрацию всех частиц, содержащих анион малеиновой кислоты. Тогда материальный баланс требует, чтобы

$$C_{H_2M} = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}],$$

и по определению

$$\alpha_0 = \frac{[H_2M]}{C_{H_2M}},$$

$$\alpha_1 = \frac{[HM^-]}{C_{H_2M}},$$

$$\alpha_2 = \frac{[M^{2-}]}{C_{H_2M}}.$$

Ясно, что сумма всех величин α для любой системы должна быть равна единице:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1.$$

Мы можем выразить α_0, α_1 и α_2 через $[H_3O^+]$, K_1 и K_2. Преобразование выражений для констант диссоциации дает

$$[HM^-] = \frac{K_1 [H_2M]}{[H_3O^+]},$$

$$[M^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [H_2M]}{[H_3O^+]^2},$$

После подстановки найденных значений $[HM^-]$ и $[M^{2-}]$ уравнение материального баланса принимает вид

$$C_{H_2M} = [H_2M] + \frac{K_1 [H_2M]}{[H_3O^+]} + \frac{K_1 K_2 [H_2M]}{[H_3O^+]^2}$$

или после преобразования

$$[H_2M] = \frac{C_{H_2M} [H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_1 [H_3O^+] + K_1 K_2}.$$

Подстановка найденного значения $[H_2M]$ в выражение для α_0 дает

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_1 [H_3O^+] + K_1 K_2}. \qquad (10\text{-}23)$$

Аналогичным образом можно найти и другие величины α:

$$\alpha_1 = \frac{K_1 [H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_1 [H_3O^+] + K_1 K_2}, \qquad (10\text{-}24)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{[H_3O^+]^2 + K_1 [H_3O^+] + K_1 K_2}. \qquad (10\text{-}25)$$

Заметим, что знаменатель во всех полученных выражениях одинаков; таким образом, расчет значений α при заданном pH особых сложностей не представляет. Кроме того, из уравнений (10-23)—(10-25) следует, что относительное количество каждой формы при любом фиксированном значении pH не зависит от общей концентрации кислоты (C_{H_2M}).

Три кривые, изображенные на рис. 10-5, показывают изменение величин α для всех частиц малеиновой кислоты (иначе говоря, изменение состава раствора малеиновой кислоты) в зависимости от

pH. Сопоставление этих кривых с кривой титрования малеиновой кислоты (рис. 10-2) дает наглядную картину изменения концентрации всех форм H_2M в процессе титрования. Например, из рис. 10-2 следует, что до начала титрования pH раствора малеиновой кислоты равен 1,5. Согласно рис. 10-5, при этом значении pH α_0 составляет приблизительно 0,7, а α_1 для HM^- равно примерно 0,3. Следовательно, α_2 практически равно нулю. Таким образом, при pH 1,5 приблизительно 70% малеиновой кислоты существует в недиссоциированной форме, а 30% — в виде HM^-. По мере добавления щелочи pH раствора растет, и одновременно растет доля HM^-. В первой точке эквивалентности (pH 4,12) вся малеиновая кислота существует в виде HM^- ($\alpha_1 \longrightarrow 1$). При дальнейшем добавлении щелочи доля HM^- убывает, а доля M^{2-} растет. Совершенно очевидно, что в момент достижения второй точки эквивалентности (pH 9,37) практически вся малеиновая кислота превращается в основание M^{2-}.

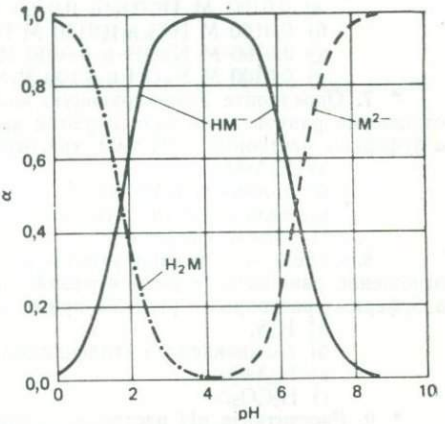


Рис. 10-5. Состав раствора малеиновой кислоты (H_2M) в зависимости от pH.

ЗАДАЧИ

* 1. Рассчитайте pH 0,0600 М раствора
   а) сероводорода,
   б) серной кислоты,
   в) сульфида натрия,
   г) этилендиамина.

2. Рассчитайте pH 0,0600 М раствора
   а) фосфорной кислоты,
   б) щавелевой кислоты,
   в) сульфита натрия,
   г) трехзамещенного фосфата натрия.

* 3. Рассчитайте pH 0,0400 М раствора
   а) гидросульфида натрия,
   б) гидрооксалата натрия,
   в) бисульфита натрия,
   г) солянокислого этилендиамина ($NH_2C_2H_4NH_3Cl$)

4. Рассчитайте pH 0,0400 М раствора
   а) гидрофумарата натрия,
   б) бисульфата натрия,
   в) двузамещенного арсената натрия,
   г) однозамещенного арсената натрия.

* 5. Рассчитайте pH раствора, содержащего
а) 0,0100 М HCl и 0,0200 М пикриновой кислоты,
б) 0,0100 М HCl и 0,0200 М бензойной кислоты,
в) 0,0100 М NaOH и 0,100 М Na_2CO_3,
г) 0,0100 М NaOH и 0,100 М NH_3.

6. Рассчитайте pH раствора, содержащего
а) 0,0100 М $HClO_4$ и 0,0300 М монохлоруксусной кислоты,
б) 0,0100 М HCl и 0,0150 М H_2SO_4,
в) 0,0100 М NaOH и 0,0300 М Na_2S,
г) 0,0100 М NaOH и 0,100 М NH_3.

* 7. Определите доминирующую кислотно-основную пару и рассчитайте соотношение равновесных концентраций кислоты и сопряженного с ней основания в буферных растворах с pH 6,00, приготовленных из
а) H_3AsO_4,
б) лимонной кислоты,
в) малоновой кислоты,
г) винной кислоты.

8. Определите доминирующую кислотно-основную пару и рассчитайте соотношение равновесных концентраций кислоты и сопряженного с ней основания в буферных растворах с pH 9,00, приготовленных из
а) H_2S,
б) солянокислого этилендиамина ($NH_2C_2H_4NH_4Cl_2$),
в) H_3AsO_4,
г) H_2CO_3.

* 9. Рассчитайте pH раствора, содержащего
а) 0,0500 М H_3AsO_4 и 0,0200 М NaH_2AsO_4,
б) 0,0300 М NaH_2AsO_4 и 0,0500 М Na_2HAsO_4,
в) 0,0600 М Na_2CO_3 и 0,0300 М $NaHCO_3$,
г) 0,0400 М H_3PO_4 и 0,0200 М Na_2HPO_4,
д) 0,0500 М $NaHSO_4$ и 0,0400 М Na_2SO_4.

10. Рассчитайте pH раствора, содержащего
а) 0,240 М H_3PO_3 и 0,480 М NaH_2PO_3,
б) 0,0670 М Na_2SO_3 и 0,0315 М $NaHSO_3$,
в) 0,640 М $HOC_2H_4NH_2$ и 0,750 М $HOC_2H_4NH_3Cl$,
г) 0,240 М $H_2C_2O_4$ (щавелевая кислота) и 0,360 М $Na_2C_2O_4$,
д) 0,0100 М $Na_2C_2O_4$ и 0,0400 М $NaHC_2O_4$.

* 11. Чему равен pH буферного раствора, если 50,0 мл 0,200 М NaH_2PO_4 смешать с
а) 50,0 мл 0,120 М HCl?
б) 50,0 мл 0,120 М NaOH?

12. Чему равен pH буферного раствора, образовавшегося при добавлении 100 мл 0,150 М бифталата калия к
а) 100 мл 0,0800 М NaOH?
б) 100 мл 0,0800 М HCl?

* 13. Опишите приготовление 1,00 л буферного раствора с pH 9,60 из 0,300 М Na_2CO_3 и 0,200 М HCl.

14. Опишите, как приготовить 1,00 л буферного раствора с pH 7,00 из 0,200 М H_3PO_4 и 0,160 М NaOH.

15. Опишите приготовление 1,00 л буферного раствора с pH 6,00 из 0,500 М Na_3AsO_4 и 0,400 М HCl.

* 16. Сколько граммов $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ нужно добавить к 400 мл 0,200 М H_3PO_4, чтобы получить буферный раствор с pH 7,30?

17. Сколько граммов двузамещенного фталата калия нужно добавить к 750 мл 0,0500 М фталевой кислоты, чтобы получить буферный раствор с pH 5,75?

18. Постройте кривую титрования 50,00 мл 0,1000 М раствора соединения А 0,2000 М раствором соединения В. В каждом случае рассчитайте pH после

добавления 0,00; 12,50; 20,00; 24,00; 25,00; 26,00; 37,50; 45,00; 49,00; 50,00; 51,00; 60,00 мл раствора соединения В.

A	B
* а) Na_2CO_3	HCl
б) этилендиамин	HCl
* в) H_2SO_4	NaOH
г) $H_2C_2O_4$	NaOH

19. При pH 2,00; 4,00; 6,00; 8,00; 10,00; 12,00 рассчитайте α всех частиц, содержащихся в водном растворе

* а) фталевой кислоты,
б) фосфорной кислоты,
* в) лимонной кислоты,
г) мышьяковой кислоты.

ГЛАВА 11

Практическое применение метода кислотно-основного титрования

Титриметрические методы, основанные на кислотно-основных реакциях, включают прямое или косвенное титрование ионов водорода или гидроксила. Кислотно-основные методы широко используют в химическом анализе. В большинстве случаев растворителем служит вода; следует принимать во внимание, что кислотный или основной характер растворенного вещества отчасти определяется природой растворителя, и поэтому замена воды иным растворителем позволяет проводить титрование в тех случаях, когда в водных растворах это невозможно. Титрование в неводных средах обсуждается в гл. 12.

Реагенты для кислотно-основных реакций

В гл. 9 было упомянуто, что наиболее заметное изменение pH в области точки эквивалентности наблюдается в том случае, если в реакции участвует сильная кислота и сильное основание. Поэтому стандартные растворы для кислотно-основного титрования готовят из сильных кислот и оснований.

Приготовление стандартных растворов кислот

Обычно в титриметрическом анализе стандартной кислотой служит соляная кислота. Разбавленные растворы соляной кислоты устойчивы неограниченно долго, и их можно использовать для титрования в присутствии большинства катионов, не опасаясь конкурирующих реакций осаждения. Есть указания, что 0,1 н. раствор кислоты можно кипятить без потерь в течение 1 ч, периодически добавляя выпаренную воду; 0,5 н. растворы без заметных потерь можно кипятить по крайней мере 10 мин.

Растворы хлорной и серной кислот также устойчивы и могут служить в качестве стандартных растворов при титровании, когда присутствие хлорид-иона вызвало бы затруднения из-за образования осадка. Стандартные растворы азотной кислоты применяются редко, поскольку азотная кислота обладает окислительными свойствами.

Стандартный раствор кислоты обычно готовят разбавлением соответствующего объема концентрированной кислоты и полученный раствор стандартизируют по первичному стандартному основанию. Гораздо реже поступают следующим образом: устанавливают состав концентрированного раствора кислоты путем тщательного измерения его плотности и затем взвешенное количество кислоты разбавляют до точного объема (таблицы плотности реагентов в зависимости от их концентрации имеются в большинстве химических или химико-технологических справочников). Запасной раствор точно известной концентрации соляной кислоты можно также приготовить перегонкой концентрированного раствора кислоты; при контролируемых условиях последняя четверть дистиллата имеет постоянный и известный состав, причем содержание кислоты в ней зависит только от атмосферного давления. Для интервала давлений P от 670 до 780 мм рт. ст. [$(8{,}93—10{,}4)\cdot 10^4$ Па)] масса дистиллата, содержащая точно один эквивалент кислоты, определяется уравнением

$$q = 164{,}673 + 0{,}02039P, \qquad (11\text{-}1)$$

где q — масса HCl, кипящей при постоянной температуре. Стандартные растворы можно приготовить разбавлением рассчитанного количества кислоты до точно известного объема.

Стандартизация растворов кислот

Разбавленные стандартные растворы соляной или серной кислоты можно стандартизировать гравиметрически, взвешивая осадок хлорида серебра или сульфата бария, выделенный из известного объема стандартизируемой кислоты. Применение этих методов, естественно, предполагает наличие стехиометрии между анионом и ионом водорода. Чаще стандартизацию кислот проводят по первичному стандартному основанию.

Карбонат натрия. Для стандартизации растворов кислот часто используют карбонат натрия. Карбонат натрия, пригодный в качестве первичного стандарта, выпускается промышленностью; его можно также получить прокаливанием очищенного бикарбоната натрия при 270—300 °С в течение 1 ч:

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2\,(\text{газ}).$$

Как видно из рис. 10-4, на кривой титрования карбоната натрия наблюдаются два скачка. Первый, соответствующий превращению

карбоната в бикарбонат, появляется при pH около 8,4. Второй скачок, соответствующий образованию угольной кислоты, происходит при pH около 4,0. Для стандартизации обычно используют второй скачок, поскольку он сопровождается более резким изменением pH. Непродолжительное кипячение раствора для разрушения продукта реакции, угольной кислоты, способствует более резкому изменению pH в конечной точке. Раствор титруют до первого появления окраски кислотной формы индикатора (например, бромкрезолового зеленого или метилового оранжевого). В этот момент в растворе содержится большое количество угольной кислоты и немного непрореагировавшего бикарбонат-иона. При кипячении буферный раствор разрушается вследствие удаления угольной кислоты:

$$H_2CO_3 \longrightarrow CO_2\,(\text{газ}) + H_2O.$$

В результате раствор вновь приобретает щелочную реакцию благодаря оставшемуся в нем бикарбонат-иону. По охлаждении раствор дотитровывают. Однако при добавлении последних порций кислоты наблюдается значительно большее изменение pH, и поэтому окраска индикатора изменяется более резко.

Можно поступить иначе: к раствору карбоната добавить небольшой избыток кислоты, требующийся для превращения карбоната натрия в угольную кислоту. Как и прежде, раствор кипятят для удаления углекислого газа, после охлаждения избыток кислоты оттитровывают разбавленным раствором основания. Можно использовать любой индикатор, пригодный для титрования сильной кислоты сильным основанием. Отношение объемов кислоты и основания устанавливают независимым титрованием.

Другие первичные стандарты для кислот. *трис*-(Оксиметил)-аминометан (ТОАМ) $(HOCH_3)_3CNH_2$ выпускается промышленностью в достаточно чистом виде. Его преимущество перед карбонатом натрия заключается в том, что он обладает значительно большей эквивалентной массой.

В качестве других стандартов могут служить тетраборат натрия, оксид ртути(II) и оксалат кальция; детали, относящиеся к их применению, можно найти в учебниках и справочниках, например [1, 2].

Приготовление стандартных растворов оснований

В большинстве случаев в качестве основания служит гидроксид натрия, хотя применяют также гидроксиды калия и бария. Ни одно из этих веществ не может быть первичным стандартом; после

приготовления растворов приблизительно требуемой концентрации их надо стандартизировать.

Стандартные растворы оснований довольно устойчивы, но их нельзя долго хранить в стеклянном сосуде, и они не должны контактировать с атмосферой. Гидроксид натрия медленно реагирует со стеклом с образованием силикатов. Поэтому стандартный раствор, если он необходим для работы на протяжении более двух недель, следует хранить в полиэтиленовом сосуде или в стеклянном сосуде, покрытом парафином.

Влияние углекислого газа на стандартные растворы оснований. И в растворе, и в твердом состоянии гидроксиды натрия, калия и бария жадно реагируют с углекислым газом, содержащимся в атмосфере, образуя соответствующие карбонаты:

$$CO_2 + 2OH^- \longrightarrow CO_3^{2-} + H_2O.$$

Поглощение газа стандартизированным раствором основания не всегда изменяет его титр по кислоте. Например, если при титровании растворами гидроксидов калия или натрия можно использовать индикатор с переходом окраски в кислой области (например, бромкрезоловый зеленый), каждый карбонат-ион в реагенте взаимодействует с двумя ионами водорода анализируемой кислоты (см. рис. 10-4):

$$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ \longrightarrow H_2CO_3 + 2H_2O.$$

Поскольку количество кислоты, израсходованное на эту реакцию, эквивалентно количеству основания, превращенного в карбонат, то ошибки возникать не будут.

К сожалению, в большинстве случаев при титровании стандартными растворами оснований необходимы индикаторы с переходом окраски в щелочной области (например, фенолфталеин). В этом случае к моменту перехода окраски индикатора каждый карбонат-ион будет реагировать с одним ионом водорода:

$$CO_3^{2-} + H_3O^+ \longrightarrow HCO_3^- + H_2O.$$

Фактическая нормальность основания поэтому уменьшается, и возникает систематическая ошибка (называемая *карбонатной ошибкой*).

Если углекислый газ поглощается стандартным раствором гидроксида бария, образуется осадок карбоната бария:

$$CO_3^{2-} + Ba^{2+} + 2OH^- \longrightarrow BaCO_3\ (\text{тв.}) + H_2O,$$

поэтому титр этого раствора по кислоте уменьшается независимо от того, какой индикатор применяют при титровании раствором основания, и в результате появляется карбонатная ошибка.

Источником карбонат-ионов может быть и сам твердый реагент, используемый для приготовления стандартного раствора основания. Поглощение углекислого газа из атмосферы часто при-

водит к сильному загрязнению реагента, и даже свежеприготовленные растворы могут содержать значительные количества карбоната. Его присутствие не будет вызывать карбонатной ошибки, если титрование проводить с тем же индикатором, что и стандартизацию раствора основания; универсальность реагента в присутствии карбонат-иона, однако, утрачивается.

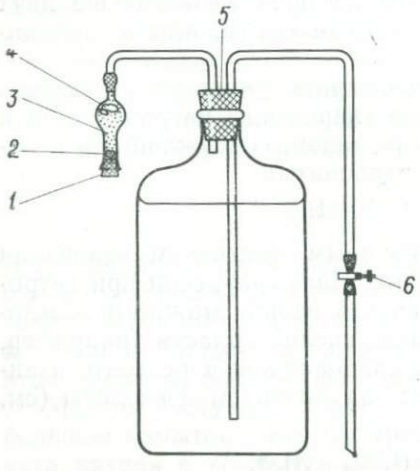


Рис. 11-1. Установка для хранения стандартных растворов щелочей.

1 — пробка с разрезом; *2, 4* — вата; *3* — абсорбент для CO_2; *5* — резиновая пробка с двумя отверстиями; *6* — пружинный зажим.

Существует несколько способов приготовления растворов гидроксидов, не содержащих карбоната. В качестве реагента можно использовать гидроксид бария. Чтобы еще больше понизить растворимость карбоната бария, добавляют нейтральную соль бария, например хлорид или нитрат. Соли бария пригодны также для удаления карбоната из раствора гидроксида калия или натрия. Однако присутствие иона бария часто нежелательно, поскольку он может образовывать малорастворимые соли с анионами, присутствующими в анализируемом растворе.

Растворы гидроксидов щелочных металлов, не содержащие карбоната, можно приготовить, непосредственно растворяя свежеочищенные металлы. Однако большинство химиков думают, что возможность возгорания и взрыва в процессе растворения делает этот способ неоправданно рискованным.

Более часто для приготовления растворов гидроксида натрия, не содержащих карбоната, используют очень малую растворимость карбоната натрия в концентрированных растворах щелочи. Сначала готовят приблизительно 50%-ный водный раствор гидроксида натрия (или применяют продажный), после осаждения карбоната натрия часть жидкости над осадком декантируют и разбавляют до необходимой концентрации. Этот способ детально описан в гл. 31 (опыт 11). Можно поступить иначе — профильтровать концентрированный раствор гидроксида натрия для отделения карбоната натрия.

Для приготовления растворов щелочей, не содержащих карбоната, используют воду, свободную от углекислого газа. Дистиллированную воду, которая часто перенасыщена углекислым газом, следует прокипятить для удаления газа; прежде чем растворять

щелочь, воду следует охладить до комнатной температуры, поскольку горячая вода быстро поглощает углекислый газ.

На рис. 11-1 показано устройство для хранения растворов щелочей, исключающее поглощение углекислого газа из атмосферы. Воздух, проникающий в сосуд, проходит через слой твердого адсорбента, поглощающего CO_2, например через слой натронной извести или аскарита (аскарит представляет собой гидроксид натрия, нанесенный на асбест). При переливании раствора из сосуда, где он хранился, в бюретку происходит лишь незначительное его загрязнение. Чтобы уменьшить поглощение во время титрования, открытый конец бюретки закрывают маленькой пробкой или стаканчиком.

Если предполагается использовать стандартный раствор основания не более недели, его обычно можно достаточно надежно защитить от попадания углекислого газа из атмосферы, храня в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде. Следует следить за тем, чтобы сосуд был всегда закрыт, за исключением тех моментов, когда раствор наливают в бюретку.

При длительном хранении растворов щелочей любые плотно прилегающие детали из стекла обычно заедает. Поэтому растворы сильных оснований не следует хранить в сосудах со стеклянными пробками; бюретки со стеклянными кранами следует немедленно вымыть и тщательно высушить после того, как из них вылит раствор щелочи. Лучший выход — применение бюреток с тефлоновыми кранами.

Стандартизация оснований

Для стандартизации оснований известно несколько отличных первичных стандартов. Большинство из них являются слабыми органическими кислотами, и для их применения требуется индикатор с переходом окраски в щелочной области.

Бифталат калия $KHC_8H_4O_4$. Бифталат калия обладает многими качествами, необходимыми первичному стандарту. Это негигроскопичное кристаллическое вещество с высокой эквивалентной массой. В большинстве случаев можно использовать продажный химически чистый препарат без дополнительной очистки. Для проведения большинства точных работ доступен бифталат калия гарантированной чистоты, выпускаемый Национальным бюро стандартов.

Другие первичные стандарты для оснований. Для стандартизации оснований можно применять бензойную кислоту, которую легко получить в достаточно чистом виде. Поскольку растворимость бензойной кислоты в воде ограничена, ее обычно растворяют в эти-

ловом спирте и перед титрованием раствор разбавляют. В качестве первичного стандарта для оснований рекомендуется также дигидрат щавелевой кислоты.

Превосходный первичный стандарт, обладающий высокой эквивалентной массой, — бииодат калия $KH(IO_3)_2$. Это сильная кислота, и поэтому для титрования пригоден фактически любой индикатор с интервалом pH перехода окраски от 4 до 10.

Типичные примеры применения метода кислотно-основного титрования

В большинстве случаев метод кислотно-основного титрования применяют для определения неорганических, органических и биологических веществ, обладающих кислотно-основными свойствами. Не менее важны, однако, многочисленные примеры определений, основанные на эквивалентном замещении анализируемого вещества кислотой или основанием в результате подходящей химической реакции и последующем титровании стандартным раствором сильного основания или кислоты.

В методе кислотно-основного титрования обычно применяют два способа фиксации конечной точки. В первом из них, рассмотренном в предыдущих главах, наблюдают за изменением окраски индикатора. Второй способ включает непосредственное измерение изменения pH в процессе титрования с помощью системы из стеклянного и каломельного электродов; потенциал стеклянного электрода пропорционален величине pH. Конечную точку определяют графически. Метод потенциометрического титрования рассматривается в гл. 17.

Элементный анализ

Некоторые важные элементы, содержащиеся в органических и биологических системах, удобнее всего определять методами, включающими в качестве заключительной стадии кислотно-основное титрование. Обычно эти методы применяют для определения неметаллов. Важнейшими среди них являются углерод, азот, хлор, бром, сера, фосфор и фтор; подобные методы подходят и для определения менее распространенных элементов. В любом случае определяемый элемент превращают в неорганическую кислоту или основание, которые могут быть затем оттитрованы. Рассмотрим несколько примеров.

Азот. Азот встречается во многих жизненно важных для человека материалах — белках, синтетических лекарственных препаратах, удобрениях, взрывчатых веществах, источниках питьевой во-

ды. Поэтому определение азота представляет интерес для науки и промышленности.

Особую важность для определения органически связанного азота представляет *метод Дюма* и *метод Кьельдаля*. Первый метод обсуждается в гл. 28. Второй метод, основанный на кислотно-основном титровании, уместно рассмотреть сейчас.

Метод Кьельдаля, впервые описанный в 1883 г., является одним из наиболее широко применяемых методов химического анализа. Он не требует специального оборудования и удобен для серийного анализа большого количества образцов. Метод Кьельдаля (или один из его вариантов) — стандартный метод определения белкового азота в зерне, мясе и других биологических материалах.

Суть метода состоит в том, что анализируемый образец окисляют горячей концентрированной серной кислотой; в процессе окисления связанный азот превращается в ион аммония. Затем раствор обрабатывают избытком сильного основания, и выделившийся в результате отгонки аммиак титруют.

Важнейшей стадией в методе Кьельдаля является окисление серной кислотой. Углерод и водород, содержащиеся в образце, превращаются соответственно в углекислый газ и воду. Степень превращения азота, однако, зависит от его состояния в исходном соединении. Если он присутствует в виде амина или амида, как, например, в белковых веществах, превращение его в ион аммония проходит всегда почти количественно. Наоборот, азот, присутствующий в высоких степенях окисления, например, в виде нитро-, азо- и азокси-групп, на стадии окисления образца превращается в элементный азот или оксиды азота и не удерживается серной кислотой. Это приводит к занижению результатов, и чтобы его предотвратить, образец подвергают предварительной обработке восстановителем. При такой обработке азот переходит в более низкое состояние окисления, из которого он легче превращается в ион аммония при разложении пробы серной кислотой. Один из способов предварительного восстановления предусматривает добавление салициловой кислоты и тиосульфата натрия к раствору пробы в концентрированной серной кислоте; дальнейшая обработка проводится обычным способом.

Некоторые ароматические гетероциклические соединения, например пиридин и его производные, с трудом разлагаются серной кислотой. Поэтому, если не предпринять специальных мер, при определении азота в образцах, содержащих эти вещества, будут получены заниженные результаты (см. рис. 4-1).

Стадия окисления является наиболее длительной в методе Кьельдаля; для разложения образца может понадобиться час или более. Было предпринято много попыток улучшить кинетику процесса, и в настоящее время наиболее употребителен метод, предложенный Ганнингом. Для повышения температуры кипения сер-

ной кислоты и, следовательно, температуры процесса окисления добавляют нейтральную соль, например сульфат калия. Необходимо соблюдать осторожность, так как, если концентрация соли будет слишком высока, может произойти окисление иона аммония. Эта опасность увеличивается, если в процессе окисления серная кислота интенсивно упаривается.

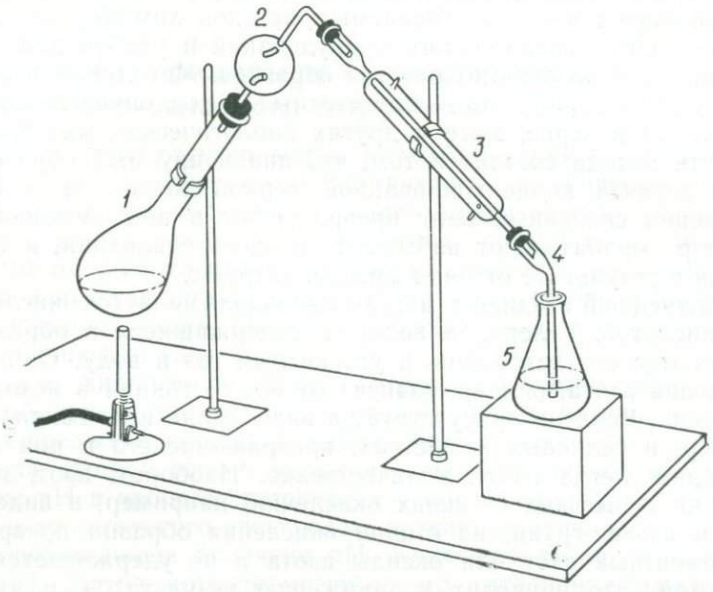


Рис. 11-2. Установка для отгонки и поглощения аммиака.
1 — колба Кьельдаля; *2* — ловушка; *3* — водяной холодильник; *4* — аллонж; *5* — приемник.

Попытки ускорить стадию окисления в методе Кьельдаля введением сильных окислителей, таких, как хлорная кислота, перманганат калия и перекись водорода, оказались неудачными, поскольку ион аммония частично окисляется до летучих оксидов азота.

Стадию окисления катализируют многие вещества: ртуть, медь и селен — как в связанном состоянии, так и в элементном. Прежде чем начинать отгонку аммиака, ионы ртути нужно осадить сероводородом, в противном случае некоторая часть аммиака будет потеряна в виде аммиачного комплекса ртути.

На рис. 11-2 представлена обычная дистилляционная установка для проведения анализа по методу Кьельдаля. Длинногорлая колба, предназначенная и для окисления и для отгонки аммиака, называется колбой Кьельдаля. После завершения окисления содер-

жимое колбы охлаждают, разбавляют водой и затем добавляют щелочь для выделения аммиака:

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3\,(\text{газ}) + H_2O.$$

Чтобы не происходило потерь аммиака в процессе нейтрализации, концентрированный раствор гидроксида натрия, плотность которого больше плотности разбавленной окислительной смеси, осторожно приливают по стенке колбы до образования слоя на дне. Колбу быстро присоединяют к прибору для отгонки и только тогда оба слоя перемешивают, осторожно встряхивая колбу.

Кроме колбы Кьельдаля в установке, изображенной на рис. 11-2, имеется ловушка для улавливания капель сильно щелочного раствора и отделения их от потока пара. В установку включен водяной холодильник. Во время отгонки конец аллонжа помещают ниже уровня раствора кислоты в приемнике.

Существуют два способа определения собранного аммиака. В одном из них в приемник помещают известное количество стандартного раствора кислоты. По окончании отгонки избыток кислоты оттитровывают стандартным раствором щелочи. Необходим индикатор с интервалом перехода окраски в кислой среде, поскольку в точке эквивалентности присутствуют ионы аммония. Другой удобный способ, требующий применения только одного стандартного раствора, состоит в том, что в приемник вводят некоторый избыток борной кислоты; последняя реагирует с аммиаком по уравнению

$$HBO_2 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + BO_2^-.$$

Образующийся борат-ион является достаточно сильным основанием, и его можно оттитровать стандартным раствором соляной кислоты:

$$BO_2^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HBO_2 + H_2O.$$

В точке эквивалентности раствор содержит борную кислоту и ион аммония, поэтому требуется индикатор с переходом окраски в кислой среде.

Метод Кьельдаля подробно описан в гл. 31 (опыт 13).

Сера. Удобным методом определения серы в органических и биологических материалах является сжигание образца в токе кислорода; прибор для этой стадии анализа описан в гл. 28. Образовавшийся в процессе окисления диоксид серы (и триоксид серы) поглощают разбавленным раствором перекиси водорода:

$$SO_2\,(\text{газ}) + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_4.$$

Серную кислоту затем титруют стандартным раствором щелочи.

Другие элементы. В табл. 11-1 перечислены другие элементы, которые можно определить методом кислотно-основного титрования.

Таблица 11-1

Элементный анализ, основанный на кислотно-основном титровании

Определяемый элемент	Соединение, в которое переводят элемент	Продукты поглощения или осаждения	Титрование
N	NH_3	NH_3 (газ) $+H_3O^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$	Избыток HCl титруют NaOH
S	SO_2	SO_2 (газ) $+H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_4$	NaOH
C	CO_2	CO_2 (газ) $+Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCO_3$ (тв.) $+$ $+H_2O$	Избыток $Ba(OH)_2$, титруют HCl
Cl(Br)	HCl	HCl (газ) $+H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+$	NaOH
F	SiF_4	SiP_4 (газ) $+H_2O \longrightarrow H_2SiF_6$	NaOH
P	H_3PO_4	$12H_2MoO_4 + 3NH_4^+ + H_3PO_4 \longrightarrow$ $\longrightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ (тв.) $+$ $+12H_2O + 3H^+$	
		$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ (тв.) $+26OH^- \longrightarrow$ $\longrightarrow HPO_4^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 14H_2O +$ $+3NH_3$ (газ)	Избыток NaOH титруют HCl

Определение неорганических веществ

Многие неорганические соединения можно определить титрованием сильными кислотами или основаниями. Рассмотрим несколько примеров.

Соли аммония. Соли аммония удобно определять по количеству аммиака, выделяющегося в реакции с сильным основанием в аппарате Кьельдаля, изображенном на рис. 11-2. Аммиак собирают и титруют, как в методе Кьельдаля.

Нитраты и нитриты. Рассмотренный выше метод пригоден также для определения неорганических нитратов или нитритов после восстановления их до иона аммония. В качестве восстановителя обычно используют сплав Деварда (50% Cu, 45% Al, 5% Zn). Гранулы сплава вводят в сильно щелочной раствор анализируемого образца, находящийся в колбе Кьельдаля. По окончании реакции аммиак отгоняют. В качестве восстановителя подходит также сплав Арнда (60% Cu, 40% Mg).

Карбонат и смеси карбонатов. Интересным примером применения метода кислотно-основного титрования является определение компонентов в растворе, содержащем карбонат натрия, бикарбонат натрия и гидроксид натрия (каждого в отдельности или в их смеси). В растворе могут сосуществовать в ощутимых количест-

Таблица 11-2

Соотношение объемов при анализе смесей, содержащих карбонат, бикарбонат и гидроксил-ионы

Компонент	Соотношение между объемами кислоты, необходимыми для титрования до перехода окраски фенолфталеина (ФФ) и бромкрезолового зеленого (БК)
NaOH	$V_{ФФ} = V_{БК}$
Na_2CO_3	$V_{ФФ} = {}^1/_2 V_{БК}$
$NaHCO_3$	$V_{ФФ} = 0$
NaOH, Na_2CO_3	$V_{ФФ} > {}^1/_2 V_{БК}$
Na_2CO_3, $NaHCO_3$	$V_{ФФ} < {}^1/_2 V_{БК}$

вах не более двух из этих трех компонентов, поскольку в результате реакции третий компонент исчезает. Так, при смешивании гидроксида натрия с бикарбонатом натрия образуется карбонат натрия, пока не израсходуется один из исходных реагентов. Если израсходован гидроксид натрия, в растворе будет находиться карбонат и бикарбонат натрия; если израсходован бикарбонат натрия, в растворе останется карбонат натрия и гидроксид натрия. Наконец, если смешать эквимолярные количества гидроксида и бикарбоната натрия, основным растворенным веществом будет карбонат натрия.

Анализ таких смесей требует выполнения двух титрований стандартным раствором кислоты. Одно титрование проводят в присутствии индикатора с переходом окраски в интервале pH 8—9; другое — в присутствии индикатора с переходом окраски в кислой среде. Состав раствора можно установить по отношению объемов кислоты, пошедших на титрование равных объемов анализируемого образца (см. табл. 11-2 и рис. 10-4). Поскольку состав раствора установлен, по измеренным объемам можно определить концентрацию каждого компонента в образце.

Пример. Раствор содержит одно или несколько из следующих веществ: Na_2CO_3, $NaHCO_3$, NaOH. На титрование 50,0 мл раствора в присутствии фенолфталеина затратили 22,1 мл 0,100 н. HCl. Вторую порцию раствора объемом 50,0 мл оттитровали в присутствии бромкрезолового зеленого, причем вблизи второй точки эквивалентности раствор прокипятили для удаления CO_2. На титрование пошло точно 48,4 мл HCl. Каков состав исходного раствора?

Если бы раствор содержал только NaOH, на его титрование с любым индикатором были бы затрачены одинаковые объемы кислоты (т. е. $V_{ФФ} = V_{БК}$). В действительности, однако, на второе титрование пошло 48,4 мл. Поскольку на первое титрование израсходовано меньше половины этого объема, раствор кроме Na_2CO_3 должен содержать некоторое количество $NaHCO_3$. Теперь мы можем рассчитать концентрации обоих компонентов. В момент достижения pH перехода окраски фенолфталеина первоначально присутствовавший в растворе CO_3^{2-} превращается в HCO_3^-. Поэтому

$$\text{число миллимолей } Na_2CO_3 = 22{,}1 \cdot 0{,}100 = 2{,}21.$$

На титрование от точки перехода окраски фенолфталеина до точки перехода окраски бромкрезолового зеленого пошло 48,4—22,1=26,3 мл HCl. Этим количеством кислоты оттитровывается как первоначально присутствовавший бикарбонат, так и бикарбонат, образовавшийся из карбоната. Следовательно,

$$\text{число миллимолей } NaHCO_3 + \text{число миллимолей } Na_2CO_3 = 26{,}3 \cdot 0{,}100.$$

Отсюда

$$\text{число миллимолей } NaHCO_3 = 2{,}63 - 2{,}21 = 0{,}42.$$

Из этих данных легко рассчитать молярные концентрации:

$$C_{Na_2CO_3} = \frac{2{,}21}{50{,}0} = 0{,}0442 \text{ ммоль/мл},$$

$$C_{NaHCO_3} = \frac{0{,}42}{50{,}0} = 0{,}0084 \text{ ммоль/мл}.$$

В действительности способ титрования, описанный в этом примере, не вполне удовлетворителен, так как измерение pH в области точки эквивалентности при титровании до бикарбоната не дает достаточно резкого изменения окраски индикатора (см. рис. 10-4). Лучше титровать до появления окраски, совпадающей с окраской раствора, содержащего приблизительно такое же количество бикарбоната натрия; в любом случае, однако, можно ожидать ошибки не менее 1%.

Для улучшения результатов титрования смесей карбонат — гидроксид или карбонат — бикарбонат можно воспользоваться низкой растворимостью карбоната бария. Метод *Винклера*, предназначенный для анализа смесей карбонат — гидроксид, основан на титровании одной аликвотной части, содержащей оба компонента, в присутствии индикатора с переходом окраски в кислой области. Затем для осаждения карбоната бария ко второй аликвотной части прибавляют избыток нейтрального раствора хлорида бария и оставшийся гидроксил-ион титруют до изменения окраски фенолфталеина. При концентрации избытка ионов бария порядка 0,1 М растворимость карбоната бария слишком мала, чтобы помешать титрованию.

Для того чтобы получить правильные результаты при анализе смеси карбонат — бикарбонат, определяют суммарное количество их грамм-эквивалентов титрованием одной аликвотной части пробы в присутствии индикатора с переходом окраски в кислой области, например бромкрезолового зеленого. Во второй аликвотной части пробы бикарбонат превращают в карбонат, добавляя избыток стандартного раствора щелочи. Затем вводят большой избыток хлорида бария и избыток щелочи титруют стандартным раствором кислоты до перехода окраски фенолфталеина.

Ни в одном из этих методов осадок карбоната бария не затрудняет определения конечной точки.

Определение функциональных групп органических соединений

Методы кислотно-основного титрования удобны для прямого или косвенного определения различных функциональных групп органических соединений. Рассмотрим кратко методы определения наиболее обычных групп.

Карбоксильная и сульфогруппа. Наиболее обычными функциональными группами, обусловливающими кислотные свойства органических соединений, являются карбоксильная и сульфогруппа. Большинство карбоновых кислот имеют константы диссоциации от 10^{-4} до 10^{-6} и поэтому легко титруются. Для фиксации конечной точки необходим индикатор с переходом окраски в щелочной области; широкое применение находит фенолфталеин.

Многие карбоновые кислоты малорастворимы в воде, и их нельзя оттитровать непосредственно в водных растворах. В подобных случаях кислоту обычно растворяют в этаноле и титруют водным раствором щелочи. Можно поступить иначе: растворить кислоту в избытке стандартного раствора щелочи и непрореагировавшую щелочь оттитровать стандартным раствором кислоты.

Сульфокислоты являются обычно сильными кислотами, легко растворимыми в воде, поэтому оттитровать их щелочью просто.

Методы кислотно-основного титрования часто применяются для определения эквивалентных масс очищенных органических кислот; эти данные пригодны для идентификации кислот.

Амины. Алифатические амины обычно имеют константы основности порядка 10^{-5}, и поэтому их можно непосредственно оттитровать раствором сильной кислоты. Ароматические амины, например анилин и его производные, наоборот, слишком слабые основания, и их нельзя оттитровать в водной среде ($K_b \sim 10^{-10}$); то же самое можно сказать и о циклических аминах ароматического характера, например о пиридине и его производных. Наоборот, насыщенные циклические амины, такие, как пиперидин, часто ведут себя подобно алифатическим аминам.

Многие амины, которые нельзя определить с помощью кислотно-основного титрования в водной среде, легко определяются в неводном растворителе, усиливающем их основность (см. гл. 12).

Сложные эфиры. Для определения сложных эфиров обычно применяют реакцию омыления их известным избытком стандартного раствора щелочи:

$$R_1COOR_2 + OH^- \longrightarrow R_1COO^- + HOR_2$$

Избыток щелочи титруют затем стандартным раствором кислоты.

Реакционная способность сложных эфиров по отношению к ще-

лочам изменяется в широких пределах. Для полного омыления некоторых из них требуется нагревание со щелочью в течение нескольких часов, некоторые же реагируют настолько быстро, что их можно определять прямым титрованием стандартным раствором щелочи. Обычно эфиры кипятят с 0,5 н. стандартным раствором щелочи в колбе с обратным холодильником в течение 1—2 ч. По охлаждении избыток щелочи титруют стандартным раствором кислоты.

Гидроксильные группы. Гидроксильные группы органических соединений можно определять по реакции этерификации с ангидридами или хлорангидридами различных карбоновых кислот: чаще всего применяют ангидриды уксусной и фталевой кислот. В случае ангидрида уксусной кислоты протекает реакция

$$(CH_3CO)_2O + ROH \longrightarrow CH_3COOR + CH_3COOH.$$

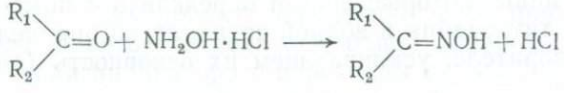
Реакцию ацетилирования проводят, обычно смешивая образец с тщательно измеренным объемом раствора ангидрида уксусной кислоты в пиридине. После нагревания прибавляют воду для разложения непрореагировавшего ангидрида:

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH.$$

Образовавшуюся уксусную кислоту титруют затем стандартным спиртовым раствором гидроксида калия или натрия. Для определения исходного количества ангидрида на всех стадиях анализа проводят холостой опыт.

С ангидридом уксусной кислоты количественно реагирует большинство аминов, образуя амиды. Чтобы учесть мешающее влияние аминов, часто проводят прямое титрование их стандартным раствором кислоты в другой порции анализируемого образца.

Карбонильные группы. Многие альдегиды и кетоны можно определить по реакции со стандартным раствором солянокислого гидроксиламина, которая протекает с образованием оксима и соляной кислоты:



(R_2 может быть атомом водорода). Образовавшуюся соляную кислоту титруют раствором щелочи. В данном случае условия количественного протекания реакции опять будут различными: для альдегидов обычно достаточно 30 мин, тогда как для многих кетонов требуется кипячение с реагентом в колбе с обратным холодильником в течение часа и долее.

ЗАДАЧИ

* 1. Опишите приготовление 2,00 л
   а) 0,015 н. KOH из твердого препарата,
   б) 0,015 н. $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ из твердого препарата,
   в) 0,200 н. HCl из кислоты с плотностью 1,0579 г/мл, содержащей 11,50% HCl,
   г) 0,150 н. HCl из HCl, кипящей при постоянной температуре при 750 мм рт. ст.

2. Опишите приготовление 500 мл
   а) 0,250 н. H_2SO_4 из H_2SO_4 с плотностью 1,1539 г/мл, содержащей 21,8% H_2SO_4,
   б) 0,30 н. NaOH из твердого препарата,
   в) 0,500 н. HCl из HCl, кипящей при постоянной температуре при 770 мм рт. ст.,
   г) 0,0800 н. Na_2CO_3 из чистого твердого препарата. (Предлагается использовать индикатор с переходом окраски в кислой области.)

* 3. При стандартизации HCl по навескам $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ получены следующие данные:

$$B_4O_7^{2-} + 2H_3O^+ + 3H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3$$

Взято, г	HCl, мл
0,6442	33,74
0,7102	37,56
0,5934	31,26

   а) Рассчитайте среднее значение нормальности.
   б) Рассчитайте стандартное отклонение для нормальности.

4. а) Рассчитайте среднее значение нормальности раствора $Ba(OH)_2$ из следующих данных, полученных при стандартизации:

Взято $KH(IO_3)_2$, г	$Ba(OH)_2$, мл
0,2574	26,77
0,2733	28,45
0,2885	30,11

   б) Рассчитайте стандартное отклонение для нормальности.

5. Рассчитайте приблизительную навеску указанного первичного стандарта так, чтобы расход титранта составлял 35—45 мл.
   * а) 0,030 н. раствор $HClO_4$ стандартизируют по Na_2CO_3 (продукт реакции CO_2),
   б) 0,075 н. HCl стандартизируют по $Na_2C_2O_4$ ($Na_2C_2O_4 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO$; $CO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2$),
   * в) 0,20 н. раствор NaOH стандартизируют по бензойной кислоте,
   г) 0,030 М раствор $Ba(OH)_2$ стандартизируют по $KH(IO_3)_2$,
   * д) 0,010 н. раствор $HClO_4$ стандартизируют по ТОАМ,
   е) 0,080 н. раствор H_2SO_4 стандартизируют по $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (см. задачу 3).

* 6. Из 25,0 мл разбавленного раствора H_2SO_4 получено 0,347 г $BaSO_4$. Рассчитайте нормальность раствора кислоты.

7. Из 50,0 мл разбавленного раствора HCl получено 0,477 г AgCl. Какова была нормальность раствора кислоты?

* 8. На титрование 50,0 мл белого столового вина до перехода окраски фенолфталеина потребовалось 21,4 мл 0,0377 н. раствора NaOH. Выразите кислот-

ность вина в граммах винной кислоты ($H_2C_4H_4O_6$, мол. масса 150) на 100 мл раствора, полагая, что оттитрованы оба иона водорода кислоты.

9. 25,0 мл бытового моющего раствора разбавили точно до 250 мл в мерной колбе. На титрование 50,0 мл этого раствора до перехода окраски бромкрезолового зеленого потребовалось 40,3 мл 0,250 н. раствора HCl. Рассчитайте содержание NH_3 в процентах (m/v), полагая, что щелочность образца определяется только этим компонентом.

*10. На титрование 0,229 г перекристаллизованной органической кислоты до перехода окраски фенолфталеина потребовалось 29,8 мл 0,100 н. раствора NaOH. Какова эквивалентная масса кислоты?

11. Для идентификации катиона в чистом карбонате 0,140 г пробы растворили в 50,0 мл 0,114 н. раствора HCl и прокипятили для удаления CO_2. На титрование избытка HCl затрачено 24,2 мл 0,0980 н. NaOH. Идентифицируйте карбонат.

*12. Активным ингредиентом антабуса (применяется для лечения хронического алкоголизма) является дисульфид тетраэтилтиурама

$$(C_2H_5)_2NC(=S)SC(=S)N(C_2H_5)_2$$

(мол. масса 296). Серу, содержащуюся в 0,432 г препарата, окислили до SO_2, который поглотили раствором H_2O_2. На титрование образовавшейся серной кислоты затратили 22,1 мл 0,0373 н. раствора основания. Рассчитайте процентное содержание активного ингредиента.

13. Неогетрамин $C_{16}H_{21}O_2N_4$ (мол. масса 285) является обычным антигистаминным препаратом, 0,124 г пробы, содержащей это соединение, проанализировали по методу Кьельдаля. Выделившийся аммиак поглотили раствором HBO_2; на титрование образовавшегося BO_2^- потребовалось 26,1 мл 0,0147 н. раствора HCl. Рассчитайте процентное содержание неогетрамина в пробе.

*14. Для вычисления процентного содержания белка в пшенице найденное процентное содержание азота обычно умножают на 5,70. Образец пшеницы массой 0,909 г проанализировали по методу Кьельдаля. Образовавшийся аммиак отогнали в 50,0 мл 0,0506 н. HCl; на титрование избытка кислоты потребовалось 7,46 мл 0,0491 н. раствора основания. Рассчитайте процентное содержание белка в пшенице.

15. Для того чтобы определить содержание формальдегида в препарате пестицида, поместили 2,87 г жидкой пробы в колбу, содержащую 50,0 мл 0,996 н. NaOH и 50 мл 3%-ной H_2O_2. При нагревании протекала реакция

$$OH^- + HCHO + H_2O_2 \longrightarrow HCOO^- + 2H_2O.$$

По охлаждении избыток щелочи оттитровали 23,3 мл 1,01 н. раствора H_2SO_4. Рассчитайте процентное содержание HCHO в пробе.

*16. При пропускании через раствор, содержащий 50,00 мл 0,0116 н. $Ba(OH)_2$, 3,00 л городского воздуха образовывался $BaCO_3$. На титрование избытка основания в присутствии фенолфталеина потребовалось 23,6 мл 0,0108 н. раствора HCl. Рассчитайте содержание CO_2 в воздухе в объемных процентах, если плотность CO_2 1,98 г/л.

17. Воздух со скоростью 30 л/мин барботировали через ловушку, содержащую 75 мл 1%-ного раствора H_2O_2 ($H_2O_2 + SO_2 \longrightarrow H_2SO_4$). Через 10 мин образовавшуюся H_2SO_4 оттитровали, израсходовав 11,1 мл 0,00204 н. раствора NaOH. Рассчитайте содержание SO_2 в объемных процентах, если плотность SO_2 0,00285 г/мл.

*18. Какова нормальность $Ba(OH)_2$, если его титр равен 1,00 мг HCl на 1 мл?

19. Каков титр 0,0676 н. раствора NaOH по H_3AsO_4, если индикатором при титровании служит фенолфталеин?

*** 20.** Пробу массой 0,816 г, содержащую диметилфталат $C_6H_4(COOCH_3)_2$ (мол. масса 104) и неактивные компоненты, разложили кипячением с 50,0 мл 0,103 н. раствора NaOH в колбе с обратным холодильником. По окончании реакции на титрование избытка NaOH израсходовали 24,2 мл 0,164 н. раствора HCl. Рассчитайте процентное содержание диметилфталата в пробе.

21. Пробу объемом 50,0 мл, содержащую метилэтилкетон $CH_3COC_2H_5$ и неактивные компоненты, обработали избытком гидрохлорида гидроксиламина $NH_2OH \cdot HCl$. По окончании образования оксима выделившуюся HCl оттитровали, израсходовав 19,1 мл 0,0112 н. раствора NaOH. Рассчитайте содержание кетона в миллиграммах на литр.

*** 22.** Пробу объемом 50,0 мл, содержащую уксусный альдегид, этилацетат и неактивные компоненты, разбавили до 250 мл водой; 50,0 мл разбавленной пробы смешали с 40,0 мл 0,0545 н. раствора NaOH и 20 мл 3%-ного раствора H_2O_2. После кипячения в колбе с обратным холодильником в течение 30 мин эфир количественно омылялся, а уксусный альдегид окислялся до ацетата натрия:

$$H_2O_2 + CH_3CHO + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + 2H_2O.$$

На титрование избытка непрореагировавшего NaOH израсходовали 10,1 мл 0,0251 н. раствора HCl. 25,0 мл раствора пробы обработали $NH_2OH \cdot HCl$ для превращения уксусного альдегида в соответствующий оксим. На титрование освободившейся HCl израсходовали 10,9 мл стандартного раствора щелочи.

Рассчитайте процентное содержание (*m*/*v*) уксусного альдегида и этилацетата в пробе.

23. Пробу массой 1,21 г, содержащую $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 и неактивные компоненты, растворили и разбавили до 200 мл в мерной колбе. К 50,0 мл раствора прибавили щелочь и выделившийся NH_3 отогнали в 30,0 мл 0,0842 н. раствора HCl. На титрование избытка HCl израсходовали 10,1 мл 0,0880 н. раствора NaOH.

К 25,0 мл раствора пробы прибавили щелочь и сплав Деварда для восстановления NO_3^- до NH_3. Затем суммарное количество NH_3 (из NH_4^+ и из NO_3^-) отогнали в 30,0 мл стандартного раствора кислоты и на титрование избытка кислоты израсходовали 14,1 мл раствора щелочи.

Рассчитайте процентное содержание $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4NO_3 в пробе.

*** 24.** Пробу фосфорсодержащего соединения массой 0,141 г обработали смесью HNO_3 и H_2SO_4, в результате чего образовались CO_2, H_2O и H_3PO_4. При добавлении молибдата аммония выделился осадок состава $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. Осадок отфильтровали, промыли и растворили в 50,0 мл 0,200 н. раствора NaOH.

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3\ (\text{тв.}) + 26OH^- \longrightarrow HPO_4^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 14H_2O + 3NH_3\ (\text{газ}).$$

После кипячения раствора для удаления NH_3 на титрование избытка NaOH израсходовали 14,1 мл 0,174 н. раствора HCl. Рассчитайте процентное содержание фосфора в пробе.

25. На титрование пробы массой 0,841 г, содержащей $NaHC_2O_4$, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и неактивные компоненты, до перехода окраски фенолфталеина израсходовали 30,70 мл 0,114 н. раствора NaOH. Полученный раствор упарили досуха и прокалили для разложения оксалата натрия:

$$Na_2C_2O_4 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO.$$

Осадок прокипятили с 50,0 мл 0,130 н. раствора HCl и после охлаждения на титрование избытка кислоты израсходовали 3,33 мл стандартного раствора основания. Рассчитайте процентное содержание $NaHC_2O_4$ и $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в исходной пробе.

*** 26.** 1,21 г продажного KOH, загрязненного K_2CO_3, растворили в воде и разбавили до 500 мл. 50,0 мл этого раствора обработали 40,0 мл 0,0530 н. раствора HCl и прокипятили для удаления CO_2. На титрование избытка кислоты

в присутствии фенолфталеина израсходовали 4,74 мл 0,0498 н. раствора NaOH. К другой порции раствора (50,0 мл) добавили избыток нейтрального раствора $BaCl_2$ для осаждения карбонат-иона в виде $BaCO_3$. На титрование раствора до перехода окраски фенолфталеина израсходовали 28,3 мл стандартного раствора кислоты. Рассчитайте процентное содержание KOH, K_2CO_3 и воды, полагая, что только они содержатся в пробе.

27. Пробу массой 0,500 г, содержащую $NaHCO_3$, Na_2CO_3 и H_2O, растворили и разбавили точно до 250,0 мл. 25,0 мл раствора прокипятили с 50,00 мл 0,0125 н. раствора HCl. По охлаждении на титрование избытка кислоты до перехода окраски фенолфталеина израсходовали 2,34 мл 0,0106 н. раствора NaOH. Вторую порцию раствора объемом 25,0 мл обработали избытком $BaCl_2$ и 25,0 мл раствора щелочи; после осаждения всего карбоната на титрование избытка щелочи израсходовали 7,63 мл раствора HCl. Рассчитайте состав смеси.

***28.** Рассчитайте объем 0,0612 н. раствора HCl, необходимый для титрования

а) 20,0 мл 0,0555 М раствора Na_3PO_4 до перехода окраски тимолфталеина,

б) 25,0 мл 0,0555 М раствора Na_3PO_4 до перехода окраски бромкрезолового зеленого,

в) 40,0 мл раствора, содержащего 0,0210 М Na_3PO_4 и 0,0165 М Na_2HPO_4, до перехода окраски бромкрезолового зеленого,

г) 20,0 мл раствора содержащего 0,0210 М Na_3PO_4 и 0,0165 М NaOH, до перехода окраски тимолфталеина.

29. Рассчитайте объем 0,0773 н. раствора NaOH, необходимый для титрования

а) 25,0 мл раствора, содержащего 0,0300 М HCl и 0,0100 М H_3PO_4, до перехода окраски бромкрезолового зеленого,

б) раствора, указанного в пункте (а), до перехода окраски тимолфталеина,

в) 30,0 мл 0,0640 М раствора NaH_2PO_4 до перехода окраски тимолфталеина,

г) 25,0 мл раствора, содержащего 0,0200 М H_3PO_4 и 0,0300 М NaH_2PO_4, до перехода окраски тимолфталеина.

***30.** Ряд растворов, содержащих NaOH, Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ (один компонент или в разумном сочетании), оттитровали 0,120 н. стандартным раствором HCl. В приведенной ниже таблице указаны объемы раствора кислоты, необходимые для титрования 25,00 мл каждого раствора до 1) перехода окраски фенолфталеина и 2) перехода окраски бромкрезолового зеленого. Используйте эту информацию для установления состава растворов. Рассчитайте, сколько миллиграммов каждого вещества содержится в миллилитре раствора.

	(1)	(2)
а)	22,42	22,44
б)	15,67	42,13
в)	29,64	36,42
г)	16,12	32,23
д)	0,00	33,33

31. Ряд растворов, содержащих NaOH, Na_3AsO_4 и Na_2HAsO_4 (один компонент или в разумном сочетании), оттитровали 0,0860 н. раствором HCl. Ниже приведены объемы кислоты, затраченные на титрование 25,0 мл каждого раствора до 1) перехода окраски фенолфталеина и 2) перехода окраски бромкрезолового зеленого. На основании этой информации установите состав растворов. Рассчитайте, сколько миллиграммов каждого вещества содержится в миллилитре раствора.

	(1)	(2)
а)	0,00	18,15
б)	21,00	28,15
в)	19,80	39,61

г)	18,04	18,03
д)	16,00	37,37

* **32.** Ряд растворов может содержать HCl, H_3PO_4 или NaH_2PO_4 (один компонент или в разумном сочетании). Ниже указаны объемы 0,1200 н. раствора NaOH, необходимые для титрования 25,00 мл каждого раствора до 1) перехода окраски бромкрезолового зеленого и 2) перехода окраски тимолфталеина. Используйте эту информацию для установления состава растворов. Рассчитайте, сколько миллиграммов каждого вещества содержится в миллилитре раствора.

	(1)	(2)
а)	18,72	23,60
б)	7,93	7,95
в)	0,00	16,77
г)	13,12	35,19
д)	13,33	26,65

33. Ряд растворов, возможно, содержит HCl, малеиновую кислоту и однозамещенный малеинат натрия (один компонент или в разумном сочетании). Ниже приведены объемы 0,0994 н. раствора NaOH, необходимые для титрования 25,00 мл каждого раствора до 1) перехода окраски бромкрезолового зеленого и 2) перехода окраски тимолфталеина. Используйте эту информацию для установления состава растворов. Рассчитайте, сколько миллиграммов каждого вещества содержится в миллилитре раствора.

	(1)	(2)
а)	0,00	27,67
б)	7,34	23,34
в)	7,34	14,68
г)	9,99	29,00
д)	12,70	12,70

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кольтгоф И. М., Стенгер В. А.* Объемный анализ, т. 2. — М. — Л.: Госхимиздат, 1950.
2. *Meites L.,* Handbook of Analytical Chemistry, New York, McGraw-Hill, Book Company, Inc., 1963, pp. 3—34.

ГЛАВА 12

Кислотно-основное титрование в неводных средах

В гл. 9 было показано, что кислоты или основания с константами диссоциации меньше чем $1 \cdot 10^{-8}$ оттитровать нельзя, поскольку реакция протекает не полностью и конечную точку трудно фиксировать, однако многие из этих соединений можно оттитровать в неводных растворителях, обладающих способностью усиливать кислотные или основные свойства. Неводные растворители с успехом применяются и для титрования многих веществ, плохо растворяющихся в воде. Методы кислотно-основного титрования в неводных растворах детально рассмотрены в ряде книг [1—4]*.

К сожалению, количественные данные, необходимые для построения кривых титрования в неводных растворителях, обычно отсутствуют, поэтому возможность титрования оценивается лишь качественно. В таких случаях весьма полезной оказывается теория Брёнстеда (см. стр. 18).

Растворители для неводного титрования

По свойствам растворители удобно разделить на три категории. *Амфипротные* растворители обладают и кислотными, и основными свойствами и подвергаются самоионизации, или *автопротолизу*. Хотя наиболее типичным амфипротным растворителем явля-

---

* Укажем дополнительно книги: *Денеш И.* Титрование в неводных средах. Пер. с англ. — М.: Мир, 1971; *Крешков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А.* Кислотно-основное титрование в неводных растворах. — М.: Химия, 1967. — *Прим. ред.*

Таблица 12-1

Константы автопротолиза некоторых наиболее употребительных растворителей при 25 °С

Растворитель	K_S	Диэлектрическая проницаемость
Вода	$1{,}01 \cdot 10^{-14}$	78,5
Метанол	$2 \cdot 10^{-17}$	32,6
Этанол	$8 \cdot 10^{-20}$	24,3
Муравьиная кислота	$6 \cdot 10^{-7}$	58,5
Уксусная кислота	$3{,}6 \cdot 10^{-15}$	6,2
Серная кислота	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	>84
Аммиак (—50 °С)	$1 \cdot 10^{-33}$	22
Этилендиамин	$5 \cdot 10^{-16}$	14,2

ется вода, аналогичное поведение проявляют и многие другие вещества. При этом протекают реакции:

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-,$$

$$2C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^-,$$

$$2HOAc \rightleftarrows H_2OAc^+ + OAc^-,$$

$$2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$$

или в общем виде

$$2SH \rightleftarrows SH_2^+ + S^-;$$

здесь SH — молекула амфипротного растворителя, SH_2^+ — сольватированный протон; S^- — основание. В табл. 12-1 приведены значения констант автопротолиза нескольких наиболее известных растворителей.

В отличие от воды и спиртов некоторые амфипротные растворители, такие, как уксусная, серная или муравьиная кислоты, проявляют значительно более ярко выраженные кислотные свойства, чем основные, и наоборот, такие растворители, как аммиак или этилендиамин, являются более сильными основаниями, чем кислотами.

Апротонные, или инертные, растворители не проявляют кислотного или основного характера и не подвергаются в заметной степени автопротолизу. К этой категории растворителей относятся бензол, четыреххлористый углерод, пентан.

Наконец, имеется ряд растворителей, таких, как кетоны, простые и сложные эфиры и производные пиридина, обладающие основными свойствами и практически не проявляющие кислотных свойств. Растворители этого типа не склонны к автопротолизу.

Кислотно-основные реакции в амфипротных растворителях

Замена растворителя часто оказывает глубокое влияние на полноту протекания кислотно-основной реакции. В данном разделе рассматривается влияние амфипротных растворителей на полноту кислотно-основной реакции.

Полнота кислотно-основных реакций. Реакцию, протекающую при титровании слабого основания B стандартным раствором сильной кислоты в воде, можно представить в виде

$$B + H_3O^+ \rightleftharpoons BH^+ + H_2O, \qquad (12\text{-}1)$$

и полноту протекания этой реакции можно охарактеризовать величиной константы равновесия:

$$K_p = \frac{[BH^+]}{[B]\,[H_3O^+]} = \frac{K_b}{K_w}. \qquad (12\text{-}2)$$

Заметим, что константа равновесия этой реакции равна отношению констант диссоциации основания B и ионного произведения воды.

Аналогично полноту протекания реакции между слабой кислотой HA и сильным основанием можно выразить константой равновесия

$$K_p = \frac{[A^-]}{[HA]\,[OH^-]} = \frac{K_a}{K_w}. \qquad (12\text{-}3)$$

Подобные соотношения можно вывести и для реакций в неводных растворителях. Например, если слабое основание B титруют сильной кислотой в безводной муравьиной кислоте, то мы можем написать, что

$$B + HCOOH_2^+ \rightleftharpoons BH^+ + HCOOH, \qquad (12\text{-}4)$$

где $HCOOH_2^+$ — сольватированный протон, аналогичный H_3O^+ в водных растворах. Константа равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{[BH^+]}{[B]\,[HCOOH_2^+]} = \frac{K_b'}{K_s}, \qquad (12\text{-}5)$$

где K_b' — константа диссоциации основания B *в муравьиной кислоте*, т. е.

$$B + HCOOH \rightleftharpoons BH^+ + HCOO^-; \quad K_b' = \frac{[BH^+]\,[HCOO^-]}{[B]}, \qquad (12\text{-}6)$$

а K_S — константа автопротолиза муравьиной кислоты:

$$2HCOOH \rightleftharpoons HCOOH_2^+ + HCOO^-, \quad K_s = [HCOOH_2^+]\,[HCOO^-]. \qquad (12\text{-}7)$$

Поскольку концентрация растворителя HCOOH существенно не меняется, то эта величина, как и в случае ионного произведения воды, включена в K_S.

Титрование слабой кислоты HA этилатом натрия в этаноле легко представить в виде

$$HA + C_2H_5O^- \rightleftarrows A^- + C_2H_5OH. \qquad (12\text{-}8)$$

Здесь стандартным раствором сильного основания служит раствор этилата натрия C_2H_5ONa в этаноле. Как и в предыдущих примерах, полноту реакции можно охарактеризовать константой равновесия

$$K_p = \frac{[A^-]}{[HA]\,[C_2H_5O^-]} = \frac{K'_a}{K_s}, \qquad (12\text{-}9)$$

где K'_a — константа диссоциации кислоты HA в этаноле:

$$HA + C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+ + A^-, \quad K'_a = \frac{[A^-]\,[C_2H_5OH_2^+]}{[HA]} \qquad (12\text{-}10)$$

и K_s — константа автопротолиза этанола:

$$2C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^-, \quad K_s = [C_2H_5OH_2^+]\,[C_2H_5O^-] \qquad (12\text{-}11)$$

Эти примеры показывают, что полнота реакции зависит как от константы диссоциации титруемого вещества, так и от константы автопротолиза растворителя. Наличие обеих констант диссоциации в уравнении можно, очевидно, легче понять, если рассмотреть каждую кислотно-основную реакцию как конкуренцию за протоны. Так, например, глубина протекания реакции (12-4) зависит от того, насколько успешно молекулы растворителя HCOOH конкурируют с молекулами основания B за ионы водорода H^+, число которых ограничено стехиометрией реакции. Эффективность каждого участника в этом соревновании определяется его константой диссоциации K_S и K'_b соответственно. Аналогично реакцию (12-8) можно представить как конкуренцию между ионами A^- и $C_2H_5O^-$ за ионы H^+; успех каждого из них определяется величинами K'_a и K_S.

Из этого обсуждения ясны преимущества кислотно-основного титрования в растворителях с низкими константами автопротолиза. Кроме того, кислотно-основные реакции протекают более полно в тех растворителях, в которых K'_a и K'_b имеют бо́льшую величину. Эти два соображения, которые не являются совершенно независимыми друг от друга, диктуют выбор амфипротного растворителя для неводного титрования.

Влияние кислотности или основности растворителей на поведение растворенного вещества. Ряд амфипротных растворителей, таких, как муравьиная, уксусная и серная кислоты, значительно легче отдают протон, чем присоединяют его, и поэтому рассматриваются как кислотные растворители. В таких растворителях усили-

ваются основные свойства растворенного вещества, тогда как кислотные свойства его уменьшаются. Так, например, анилин $C_6H_5NH_2$ нельзя оттитровать в водном растворе, поскольку константа основности его составляет всего 10^{-10}. В ледяной уксусной кислоте, однако, анилин является значительно более сильным основанием, так как его способность к взаимодействию с растворителем увеличивается. Например, константа равновесия K_b' для реакции

$$C_6H_5NH_2 + HOAc \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OAc^-$$

значительно выше, чем K_b для аналогичной реакции в воде:

$$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-.$$

В то время как кислые растворители способны увеличивать силу оснований, на кислоты они оказывают обратное действие, уменьшая их силу. Так, соляная кислота, являющаяся сильной кислотой в воде, лишь частично диссоциирует в ледяной уксусной кислоте; кислоты, являющиеся слабыми в воде, в кислом растворителе становятся еще более слабыми.

Такие растворители, как этилендиамин и жидкий аммиак, обладают сильным сродством к протону и относятся поэтому к основным растворителям. В их среде кислотные свойства растворенного вещества усиливаются. Например, фенол, имеющий константу диссоциации в воде порядка 10^{-10}, становится достаточно сильной кислотой в этилендиамине, и его можно оттитровать стандартным раствором щелочи. Сила оснований в растворителях этого типа, наоборот, уменьшается.

Вода и такие алифатические спирты, как метанол и этанол, служат примерами нейтральных амфипротных растворителей. Эти растворители обладают меньшей способностью отдавать и присоединять протоны, чем только что рассмотренные. Важно, однако, понимать, что это не означает точного равенства их кислотного и основного характера.

Влияние диэлектрической проницаемости на поведение растворенного вещества. Диэлектрическая проницаемость растворителя характеризует его способность разделять противоположно заряженные частицы. В растворителе с высокой диэлектрической проницаемостью, например в воде ($D_{H_2O}=78{,}5$), требуется минимальная работа для разделения положительно и отрицательно заряженного ионов, а для растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью, например уксусной кислоты ($D_{HOAc}=6{,}2$), чтобы вызвать процесс разделения, нужно затратить бóльшую энергию. Метанол и этанол имеют диэлектрические проницаемости 33 и 24 соответственно и по своему поведению занимают промежуточное положение. Значения диэлектрической проницаемости для некоторых растворителей приведены в табл. 12-1.

Диэлектрическая проницаемость растворителя оказывает большое влияние на силу растворенных кислот или оснований, поскольку в результате процесса диссоциации образуются противоположно заряженные ионы. Например, если незаряженная слабая кислота HA растворяется в амфипротном растворителе SH, процесс диссоциации требует разделения заряженных частиц:

$$HA + SH \rightleftharpoons SH_2^+ + A^-.$$

Аналогичная картина наблюдается при растворении незаряженного основания B:

$$B + SH \rightleftharpoons BH^+ + S^-.$$

Следует ожидать, что в таких растворителях, как вода, подобные реакции смещены вправо в большей степени, чем в таких растворителях, как метанол и этанол, так как для протекания реакции диссоциации требуется совершить меньшую работу. Этот эффект может быть очень заметным; например, константа диссоциации уксусной кислоты в воде порядка 10^{-5}, а в этаноле несколько меньше 10^{-10}. Аналогичным образом уменьшается сила и других подобных кислот.

Если реакция диссоциации не включает стадию разделения зарядов, сила кислот или оснований мало зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. Например, изменение диэлектрической проницаемости растворителя SH не будет влиять на равновесия:

$$BH^+ + SH \rightleftharpoons SH_2^+ + B,$$
$$A^- + SH \rightleftharpoons HA + S^-.$$

Выбор амфипротного растворителя для кислотно-основных титрований. Мы видели, что полнота протекания кислотно-основной реакции прямо пропорциональна величине константы диссоциации растворенной кислоты или основания и обратно пропорциональна константе автопротолиза растворителя. Более того, первая из этих величин — константа диссоциации — зависит от кислотных или основных свойств и диэлектрической проницаемости растворителя. Таким образом, для удачного выбора растворителя для данного титрования следует принимать во внимание три независимых фактора:

1. Константа автопротолиза растворителя. Желательно, чтобы она была мала.
2. Кислотно-основные свойства растворителя. Для титрования слабого основания подходит растворитель с выраженными протонодонорными свойствами (т. е. кислый растворитель); для определения слабых кислот желательно выбрать растворитель, обладающий хорошими протоноакцепторными свойствами.
3. Диэлектрическая проницаемость растворителя; лучше всего применять растворитель с высокой диэлектрической проницаемостью.

Кроме того, выбранный растворитель должен, конечно, хорошо растворять анализируемое вещество.

Для титрования очень слабых оснований в качестве растворителя часто выбирают ледяную уксусную кислоту, так как она обладает способностью быть донором протонов и увеличивает силу растворенных оснований. Выгодно также, что константа автопротолиза уксусной кислоты ($3{,}6 \cdot 10^{-15}$) несколько ниже, чем у воды. С другой стороны, в противовес этим преимуществам уксусная кислота обладает низкой диэлектрической проницаемостью. Два благоприятных свойства, однако, перевешивают единственный недостаток, и уксусная кислота является обычно лучшим растворителем для титрования слабых оснований. Ясно, что при титровании слабых кислот она будет уступать воде, поскольку обладает более слабыми протоноакцепторными свойствами.

Полезно рассмотреть возможность применения муравьиной кислоты в качестве кислотного растворителя. Подобно уксусной кислоте, она является более сильным донором протонов, чем вода; кроме того, в отличие от уксусной кислоты, муравьиная кислота по диэлектрической проницаемости сравнима с водой. Судя по этим двум качествам, муравьиная кислота, казалось бы, должна быть идеальным растворителем для титрования слабых оснований, но, к сожалению, константа автопротолиза муравьиной кислоты намного выше, чем у воды или уксусной кислоты. Вследствие этого, несмотря на наличие двух очень положительных качеств, муравьиная кислота обладает минимальными преимуществами в сравнении с водой.

Широкое применение в качестве растворителей для кислотно-основного титрования находят метанол и этанол. Оба они относятся к нейтральным растворителям, поскольку по своим донорно-акцепторным свойствам в отношении протона мало отличаются от воды. Их преимущество перед водой заключается в том, что они имеют более низкую константу автопротолиза. Но, с другой стороны, низкая диэлектрическая проницаемость часто сводит на нет это преимущество. Например, константы диссоциации большинства незаряженных кислот, например бензойной, в этаноле почти в 10^6 раз ниже, чем в воде; но в то же время константа автопротолиза почти во столько же раз ($8 \cdot 10^{-6}$) ниже, чем для воды. Поэтому отношение K_a'/K_s для этанола лишь незначительно выше, чем для воды, и выигрыш при фиксации конечной точки при использовании этого растворителя весьма скромен. Наоборот, при титровании заряженных кислот, например иона аммония, применение этанола дает ощутимую выгоду. В этом случае в процесс диссоциации не входит стадия разделения зарядов:

$$NH_4^+ + C_2H_5OH \rightleftharpoons NH_3 + C_2H_5OH_2^+.$$

В отличие от диссоциации бензойной кислоты диссоциация NH_4^+ в этаноле уменьшается незначительно. Реакция NH_4^+ с сильным основанием в этаноле протекает более полно, чем в воде, поскольку

ку константа автопротолиза этанола ниже, чем у воды. Поэтому NH_4^+ имеет смысл титровать в этаноле, а не в воде.

Пример. Рассчитайте, сколько процентов NH_4^+ не прореагирует по достижении точки эквивалентности при титровании 0,20 М NH_4^+ 1) 0,20 М раствором NaOH в воде и 2) 0,20 М раствором C_2H_5ONa в безводном этаноле.

Константы автопротолиза этих растворителей равны $1 \cdot 10^{-14}$ и $8 \cdot 10^{-20}$ соответственно; константа диссоциации NH_4^+ составляет приблизительно $6 \cdot 10^{-10}$ в воде и $1 \cdot 10^{-10}$ в этаноле.

При титровании в воде протекает реакция

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O,$$

описываемая константой равновесия

$$K_p = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]\,[OH^-]} = \frac{K_a}{K_w} = \frac{6 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-14}} = 6 \cdot 10^4.$$

Аналогично при титровании в этаноле

$$NH_4^+ + C_2H_5O^- \rightleftarrows NH_3 + C_2H_5OH,$$

$$K_p = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]\,[C_2H_5O^-]} = \frac{K_a'}{K_s} = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{8 \cdot 10^{-20}} = 1{,}2 \cdot 10^9.$$

В обоих случаях в точке эквивалентности общая концентрация NH_3 будет 0,10 М. При титровании в воде

$$[NH_4^+] = [OH^-],$$
$$[NH_3] = 0{,}10 - [NH_4^+],$$

тогда как в этаноле

$$[NH_4^+] = [C_2H_5O^-],$$
$$[NH_3] = 0{,}10 - [NH_4^+].$$

Если далее мы предположим, что в обоих случаях $[NH_4^+] \ll [NH_3]$, то получим

1) $$\frac{0{,}10}{[OH^-]^2} \cong 6 \cdot 10^4,$$

$$[OH^-] = [NH_4^+] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л};$$

2) $$\frac{0{,}10}{[OH^-]^2} \cong 1{,}2 \cdot 10^9,$$

$$[OH^-] = [NH_4^+] = 9 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л}.$$

Таким образом, при титровании в водном растворе в точке эквивалентности остается непрореагировавшим приблизительно 1% NH_4^+, а в безводном этаноле — только около 0,01% NH_4^+.

Для титрования очень слабых кислот находят применение несколько амфипротных растворителей. Наиболее ярко выраженными основными свойствами среди них обладает этилендиамин $NH_2CH_2CH_2NH_2$, поэтому он и является лучшим растворителем с точки зрения усиления кислотности растворенного вещества; кон-

станта автопротолиза этилендиамина около $5 \cdot 10^{-16}$. Частично достоинствам этого растворителя — явно выраженному основному характеру и низкой константе автопротолиза — противостоит низкая диэлектрическая проницаемость. Успешно применяется также диметилформамид $HCON(CH_3)_2$ — более слабое основание, чем этилендиамин, с диэлектрической проницаемостью, равной 27.

Кислотно-основные реакции в апротонных и смешанных растворителях

Растворители, не обладающие амфипротными свойствами, имеют то преимущество, что они не конкурируют за протоны с участниками реакции титрования; иначе говоря, константы автопротолиза этих растворителей приближаются к нулю. Поэтому при титровании в таких растворителях можно достичь большей полноты реакции.

Неорганические вещества обладают ограниченной растворимостью в апротонных растворителях, поэтому изучалось применение многих смесей апротонных растворителей с более полярными растворителями. В качестве примеров можно привести смеси бензол — метанол и этиленгликоль — углеводород. К сожалению, фундаментальные знания о свойствах и поведении кислот и оснований в этих системах скудны, поэтому вопрос о применимости смешанных растворителей в конкретном случае может быть решен только эмпирически.

Обнаружение конечной точки при титровании в неводных растворителях

Несомненно, наиболее популярным методом обнаружения конечной точки при титровании в неводных растворителях является измерение потенциала стеклянного электрода как функции концентрации сольватированного протона. Стеклянный электрод детально обсуждается в гл. 17.

Многие кислотно-основные индикаторы, применяемые при титровании в водных растворах, пригодны и в случае неводных растворителей. Конечно, поведение индикаторов в водной среде не может быть использовано для предсказания их свойств в неводных растворителях; ограниченная информация о свойствах индикаторов в неводных растворителях приводит к тому, что выбор индикатора проводится в большинстве случаев эмпирически.

Применение титрования в неводных растворителях

Кислотно-основное титрование в неводных растворителях применяется для решения широкого круга проблем [5—7]; в следующих разделах обсуждаются возможности этого метода.

Титрование в ледяной уксусной кислоте

Многие основания, являющиеся слишком слабыми для титрования в воде, легко определить в ледяной уксусной кислоте. Титрантом служит стандартный раствор хлорной кислоты, которая в данном растворителе является более сильной, чем соляная или серная кислота. В ледяной уксусной кислоте ацетат натрия — почти такое же сильное основание, как и гидроксид натрия в воде; поэтому при необходимости стандартный раствор ацетата натрия можно использовать для обратного титрования.

Коэффициент расширения растворов в ледяной уксусной кислоте. Подобно большинству органических растворителей, уксусная кислота имеет значительно более высокий коэффициент расширения, чем вода (0,11% на 1 °С по сравнению с 0,025% на 1 °С для воды). Следует поэтому более тщательно позаботиться об устранении ошибок вследствие флуктуаций температуры при измерении объемов. На практике обычно замечают температуру раствора хлорной кислоты во время его стандартизации, записывают температуру во время проведения титрования данным реагентом и измеренный объем приводят к температуре, при которой проводили стандартизацию, в соответствии с уравнением

$$V_{ст} = V\,[1 + 0{,}0011\,(T_{ст} - T)], \qquad (12\text{-}12)$$

где $T_{ст}$ — температура реагента во время стандартизации, T — температура во время выполнения анализа, V — измеренный объем реагента, $V_{ст}$ — исправленный объем реагента.

Влияние воды. В уксусной кислоте вода ведет себя как слабое основание и стремится конкурировать за протоны с растворителем. Поэтому присутствие воды приводит к менее резкому изменению pH вблизи точки эквивалентности и затрудняет фиксацию конечной точки при кислотно-основном титровании. Допустимое количество воды зависит от вида титрования; при титровании очень слабых кислот требуется практически полное отсутствие воды. Наоборот, при титровании оснований, являющихся относительно сильными в данном растворителе, не мешает присутствие даже 3% (по объему) воды.

Практически безводную уксусную кислоту можно получить введением уксусного ангидрида. Присутствующая в растворителе вода реагирует с уксусным ангидридом, образуя уксусную кислоту; избытка уксусного ангидрида обычно избегают, так как он может помешать титрованию.

Обнаружение конечной точки при титровании в уксусной кислоте. При титровании в уксусной кислоте пригодны два кислотно-основных индикатора — кристаллический фиолетовый и метило-

вый фиолетовый; оба обладают сложным переходом окраски. Например, окраска метилового фиолетового по мере подкисления раствора изменяется из фиолетовой через зеленую до желтой; исчезновение фиолетовой окраски указывает на достижение конечной точки. Изменение окраски метилового фиолетового не настолько четкое, как того хотелось бы, однако при титровании более сильных оснований ошибка снижается. При определении очень слабых оснований визуальная фиксация конечной точки нецелесообразна, в таком случае конечную точку следует фиксировать потенциометрически с помощью стеклянного электрода (гл. 17).

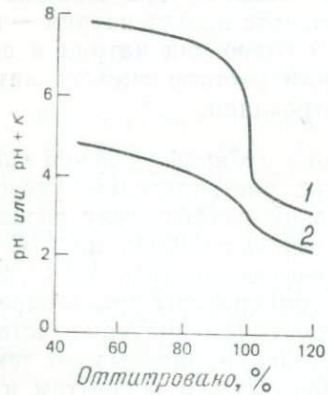


Рис. 12-1. Кривые титрования 0,075 М раствора ацетата натрия 0,100 н. раствором $HClO_4$.

1 — экспериментальная кривая титрования (титруемое вещество и титрант растворены в безводной уксусной кислоте), по ординате отложено (pH+*K*), где *K* — эмпирическая константа; *2* — теоретическая кривая для водных растворов, по ординате отложено значение pH.

Первичные стандарты для растворов хлорной кислоты. Для стандартизации уксуснокислых растворов хлорной кислоты первичным стандартом чаще всего служит бифталат калия. Свойства его обсуждены в гл. 11 в связи с применением для стандартизации водных растворов оснований. Следует отметить, что бифталат калия в уксусной кислоте является достаточно сильным основанием, и поэтому его можно применять для стандартизации растворов кислот. Протекающая при этом реакция соответствует образованию недиссоциированной кислоты.

Для стандартизации растворов хлорной кислоты в уксусной кислоте применяют также карбонат натрия.

Применение титрования в уксусной кислоте. Использование безводной уксусной кислоты позволяет определять многие неорганические и органические соединения, которые нельзя оттитровать в водных растворах. Например, титрованием в ледяной уксусной кислоте можно определять такие натриевые соли, как, например, хлорид, бромид, иодид, нитрат, хлорат и сульфат; титрантом служит стандартный раствор хлорной кислоты в уксусной кислоте или безводном диоксане. В данном растворителе можно также определять аммониевые соли и соли щелочных металлов с большинством карбоновых кислот, например бензоат аммония, салицилат натрия, ацетат натрия, тартрат калия, цитрат натрия. Кривая *1*

на рис. 12-1 представляет собой типичную кривую, соответствующую титрованию раствора ацетата натрия в безводной уксусной кислоте стандартным раствором хлорной кислоты в том же растворителе. Для определения величины (K+pH), где K — постоянная для данного титрования, применяли стеклянный электрод (см. гл. 17). Для сравнения приведена теоретическая кривая титрования ацетата натрия той же концентрации в воде (кривая *2*).

Безводная уксусная кислота особенно подходит в качестве растворителя для титрования органических соединений, содержащих амино- или амидную функциональную группу. Кроме того, в отличие от воды этот растворитель пригоден для прямого титрования большинства аминокислот стандартным раствором кислоты. Ранее отмечалось (гл. 10), что в водной среде эти соединения существуют преимущественно в виде биполярных ионов, являющихся недостаточно сильными кислотами или основаниями, чтобы их можно было оттитровать. В ледяной уксусной кислоте, однако, диссоциация карбоксильной группы практически полностью подавляется, что позволяет титровать аминогруппу хлорной кислотой.

Во многих приведенных выше примерах в качестве стандартного раствора при обратном титровании применялся раствор ацетата натрия в уксусной кислоте. Методики, приведенные в гл. 31 (опыты 14—16), иллюстрируют использование этого титранта.

Титрование в основных растворителях

Для определения кислот, слишком слабых для титрования в воде, применяют ряд основных растворителей. Примерами таких растворителей служат этилендиамин, пиридин, диметилформамид, ацетон, метилизобутилкетон, ацетонитрил и смесь этиленгликоля и изопропилового спирта (1 : 1). В качестве стандартов пригодны несколько сильных оснований, растворенных в этих растворителях. В качестве стандартного раствора для титрования слабых кислот пригоден раствор метилата натрия в смеси бензол — метанол [8]. Раствором аминоэтилата натрия в этилендиамине можно определять ряд фенолов, а также и наиболее слабые карбоновые кислоты [9]. Стандартными растворами оснований, пригодных для неводных титрований, могут служить растворы сильного основания гидроксида тетрабутиламмония $(C_4H_9)_4NOH$ в смеси бензол — метанол, изопропиловом спирте или этаноле.

В основных растворителях легко определяется большинство карбоновых кислот, а также многие фенолы. При титровании в этилендиамине или диметилформамиде ряда солей слабых оснований, например аммониевых солей, солей алифатических и ароматических аминов, наблюдается четкий скачок. В таких растворителях, обладающих более сильными основными свойствами, можно титровать также некоторые спирты и имиды.

На рис. 12-2 представлена экспериментальная кривая титрования смеси кислот в метилизобутилкетоне; титрантом служил 0,2 н. раствор гидроксида тетрабутиламмония в изопропиловом спирте. По ординате отложен потенциал стеклянного электрода (см. гл. 17), линейно изменяющийся с изменением pH. Заметим, что в данном растворителе хлорная кислота значительно сильнее соля-

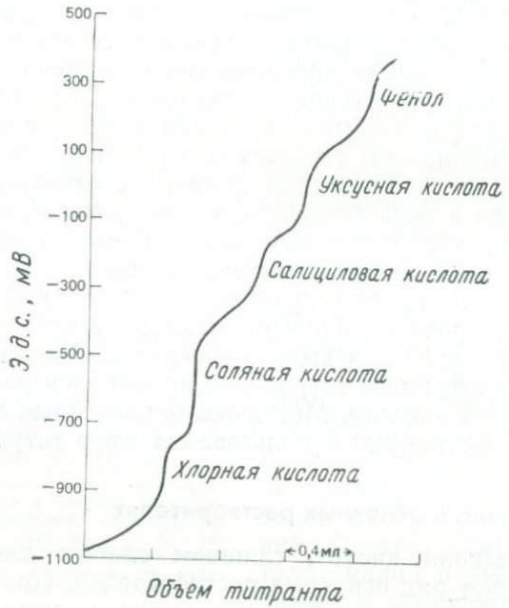


Рис. 12-2. Титрование смеси кислот в метилизобутилкетоне. Печатается с разрешения Американского химического общества из [11].

ной, и поэтому конечные точки титрования каждой из них фиксируются раздельно. Заметим также, что при титровании фенола, являющегося слишком слабой кислотой, чтобы его можно было оттитровать в воде, в неводной среде на кривой титрования наблюдается четко выраженный скачок.

Титрование в апротонных, или нейтральных, растворителях

Апротонные растворители сами по себе редко применяются для титрования, поскольку реагенты и титруемые вещества малорастворимы в них. Часто, однако, они находят применение в смеси с другими нейтральными растворителями. Например, смеси (1 : 1) этиленгликоля или пропиленгликоля с углеводородом или галогенпроизводным углеводорода служат прекрасными растворителями

для щелочных солей органических кислот. Для титрования этих солей используют стандартный раствор хлорной кислоты в тех же растворителях [10]. В метаноле и этаноле удобно также титровать слабые кислоты.

ЗАДАЧИ

1. Напишите реакцию автопротолиза и выражение для константы автопротолиза следующих растворителей:

* а) H_2O, г) CH_3OH,
б) C_2H_5OH, * д) $HCOOH$,
* в) H_2SO_4, е) $NH_2C_2H_4NH_2$.

2. Рассчитайте pH каждого из указанных в задаче 1 растворов, полагая, что $pH=-\lg[H_3O^+]$, $-\lg[C_2H_5OH_2^+]$ и т. д.

* 3. а) Постройте кривую титрования 50,0 мл 0,0500 н. раствора $HClO_4$ 0,100 н. раствором C_2H_5ONa, если оба реагента растворены в безводном этаноле. Считайте, что и кислота, и основание полностью диссоциированы в этом растворителе. Рассчитайте pH ($-\lg[C_2H_5OH_2^+]$) после добавления 0,00; 12,5; 24,00; 24,9; 25,0; 25,1; 26,0; 30,00 мл основания.

б) Сравните изменение pH в интервале от 49,9 до 50,1 мл при титровании, описанном в пункте (а) с изменением pH в том же интервале, если титрование проводят раствором NaOH в воде.

4. Проведите вычисления, необходимые в задаче 3, для титрования в безводном метаноле раствором $NaOCH_3$ в качестве основания.

* 5. Рассчитайте pH каждого из указанных ниже растворов в воде и этаноле ($pH=-\lg[C_2H_5OH_2^+]$). Константа диссоциации уксусной кислоты в безводном этаноле равна $5{,}6\cdot10^{-11}$.

а) 0,0500 М уксусная кислота,
б) 0,0500 М по уксусной кислоте и 0,0500 М по ацетату натрия,
в) 0,0500 М ацетат натрия.

6. Рассчитайте pH каждого из указанных ниже растворов в воде и в метаноле ($pH=-\lg[CH_3OH_2^+]$). Константа диссоциации уксусной кислоты в безводном CH_3OH равна $3{,}0\cdot10^{-10}$.

а) 0,200 М уксусная кислота,
б) 0,200 М по уксусной кислоте и 0,100 М по ацетату натрия,
в) 0,200 М ацетат натрия.

* 7. Рассчитайте pH каждого из указанных ниже растворов в воде и безводном этаноле ($pH=-\lg[C_2H_5OH_2^+]$); константа диссоциации анилина $C_6H_5NH_2$ в этаноле равна $4{,}0\cdot10^{-14}$.

а) 0,0100 М $C_6H_5NH_2$,
б) 0,0100 М $C_6H_5NH_3^+$ и 0,0200 М $C_6H_5NH_2$,
в) 0,0100 М $C_6H_5NH_3^+$.

8. Для титрования 50,0 мл 0,100 М этанольного раствора уксусной кислоты применили 0,100 М раствор этилата натрия C_2H_5ONa в безводном этаноле.

а) Постройте кривую титрования, рассчитав pH ($-\lg[C_2H_5OH_2^+]$) после добавления 0,0; 10,0; 25,0; 40,0; 49,0; 49,9; 50,0; 50,1; 51,0; 60,0 мл основания (необходимые константы см. в задаче 5).

б) Сравните полученные данные с аналогичными данными для титрования 0,100 н. водного раствора уксусной кислоты 0,100 н. водным NaOH.

* 9. Для титрования 50,0 мл 0,100 М этанольного раствора хлорида анилина $C_6H_5NH_3Cl$ применили 0,100 н. раствор этилата натрия C_2H_5ONa в безводном этаноле.

а) Постройте кривую титрования, рассчитав pH ($-\lg[C_2H_5OH_2^+]$) после добавления 0,0; 10,0; 25,0; 40,0; 49,0; 49,9; 50,0; 50,1; 51,0; 60,0 мл основания (необходимые константы см. в задаче 7).
б) Сравните полученные данные с аналогичными данными для титрования 0,100 н. водного раствора хлорида анилина 0,100 н. водным NaOH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kucharsky J., Safarik L.,* Titrations in Non-Aqueous Solvents, New York, American Elsevier Publishing Company, Inc., 1963.
2. *Fritz I. S., Hammond G. S.,* Quantitative Organic Analysis. ch. 3, New York, John Wiley and Sons, Inc., 1957.
3. *Laitinen H. A., Harris W. E.,* Chemical Analysis, 2d ed., New York, McGrow-Hill Book Company, 1975, pp. 55—92, 112—121.
4. *Huber W.,* Titrations in Nonaqueous Solvents, New York, Academic Press, Inc., 1967.
5. *Streuli C. A.,* Anal. Chem., **34**, 302 R (1962); **36**, 363 R (1964).
6. *Harlow G. A., Morman D. H.,* Anal. Chem., **38**, 485 R (1966); **40**, 418 R (1968).
7. *Logowski J. J.,* Anal. Chem., **42**, 305 R (1970); **44**, 524 R (1972); **46**; 460 R (1974).
8. *Fritz J. S., Lisicki N. M.,* Anal. Chem., **23**, 589 (1951).
9. *Moss M. L., Elliott J. H., Hall R. T.,* Anal. Chem., **20**, 784 (1948).
10. *Palit S. R.,* Anal. Chem., **18**, 246 (1949).
11. *Bruss D. B., Wyld G. E. A.,* Anal. Chem., **29**, 234 (1957).

ГЛАВА 13

Комплексометрическое титрование

Ионы многих металлов реагируют с донорами электронной пары, образуя координационные соединения, или комплексные ионы. Вещества, способные быть донорами (*лиганды*), должны иметь по меньшей мере одну неподеленную пару электронов для образования связи. Примерами обычных лигандов являются молекулы воды, аммиака и ионы галогенидов.

Хотя и существуют исключения, катион обычно образует максимум две, четыре или шесть координационных связей, причем его *координационное число* принимается равным этому максимуму. Образовавшиеся координационные соединения могут быть положительно заряженными, нейтральными или отрицательно заряженными. Так, например, медь(II) с координационным числом, равным четырем, образует катионный аммиачный комплекс $Cu(NH_3)_4^{2+}$, нейтральный глициновый комплекс $Cu(NH_2CH_2COO)_2$ и анионный комплекс с хлорид-ионами $CuCl_4^{2-}$.

Титриметрические методы, основанные на реакциях комплексообразования (иногда называемые *комплексометрическими** методами), используют уже почти целое столетие. Но поистине замечательный взлет применения реакций комплексообразования в аналитической химии произошел сравнительно недавно и обязан открытию особого класса координационных соединений, называемых *хелатами*. Хелат образуется в результате координирования ионом металла двух (или более) донорных групп одного лиганда, как, например, упомянутый ранее комплекс меди с глицином. Здесь медь связана как с атомом кислорода карбоксильной группы, так и с атомом азота аминогруппы. Хелатообразующий лиганд с двумя донорными группами, участвующими в образовании коор-

* В соответствии с рекомендацией Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) такие методы часто называют *комплексиметрическими*. Мы сохранили здесь термин *комплексометрические* как более отвечающий нормам русского языка. — *Прим. ред.*

динационных связей, называется *бидентатным,* лиганд с тремя донорными группами — *тридентатным.* Известны тетра-, пента- и гексадентатные лиганды.

Для титриметрического анализа преимущество хелатообразующих реагентов перед реагентами, образующими с ионом металла простые комплексы, состоит в том, что хелатообразование протекает практически в одну стадию, тогда как при образовании простого комплекса обычно получается одно или большее число промежуточных соединений. Рассмотрим, например, равновесие между ионом металла M с координационным числом, равным четырем, и тетрадентатным лигандом D (заряды M и D определяют заряд продукта реакции, но для последующего обсуждения это не имеет значения, поэтому заряды опущены):

$$M + D \rightleftarrows MD.$$

При установлении равновесия этого процесса

$$K = \frac{[MD]}{[M]\,[D]},$$

где K — *константа устойчивости.*

Аналогично равновесие между M и бидентатным лигандом B можно представить в виде

$$M + 2B \rightleftarrows MB_2.$$

Однако это уравнение, а следовательно, и соответствующая константа устойчивости, является результирующим для двухстадийного процесса, включающего образование промежуточного соединения MB:

$$M + B \rightleftarrows MB,$$
$$MB + B \rightleftarrows MB_2,$$

для которого

$$K_1 = \frac{[MB]}{[M]\,[B]} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{[MB_2]}{[MB]\,[B]}.$$

Произведение K_1 и K_2 дает выражение для константы равновесия суммарного процесса*

$$\beta_2 = K_1K_2 = \frac{[MB]}{[M]\,[B]} \cdot \frac{[MB_2]}{[MB]\,[B]} = \frac{[MB_2]}{[M]\,[B]^2}.$$

Подобным же образом реакцию между M и монодентатным лигандом A можно записать в виде суммарного равновесия

$$M + 4A \rightleftarrows MA_4,$$

* Символом β_i принято обозначать общую константу устойчивости. Например, $\beta_2 = K_1K_2$, $\beta_3 = K_1K_2K_3$, $\beta_4 = K_1K_2K_3K_4$ и т. д.

и константа равновесия β_4, соответствующая образованию MA_4 из M и A, численно равна произведению констант равновесия четырех индивидуальных стадий.

Каждая из представленных на рис. 13-1 кривых титрования соответствует реакции с общей константой равновесия 10^{20}. Кривая *1* построена для одностадийного процесса образования соединения MD, кривая *2* отражает двухстадийное образование MB_2 с соответствующими константами $K_1 = 10^{12}$ и $K_2 = 10^8$. Кривая *3* представляет образование MA_4; константы равновесия четырех индивидуальных стадий равны соответственно 10^8, 10^6, 10^4 и 10^2. Эти кривые иллюстрируют несомненное преимущество лигандов, реагирующих с ионом металла в отношении 1 : 1, поскольку для таких систем наблюдается наибольшее изменение pM в области точки эквивалентности. Таким образом, для титриметрического анализа больше всего подходят полидентатные лиганды, поскольку обычно для реакции их взаимодействия с ионами металла характерна простейшая стехиометрия.

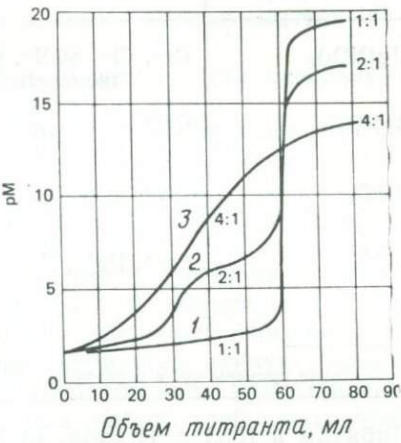


Рис. 13-1. Кривые комплексометрического титрования.

1 — титрование 60,0 мл 0,020 М раствора металла M 0,020 М раствором тетрадентатного лиганда D с образованием соединения MD; *2* — титрование 0,040 М раствором бидентатного лиганда B с образованием соединения MB_2; *3* — титрование 0,080 М раствором монодентатного лиганда A с образованием соединения MA_4. Общая константа устойчивости всех указанных соединений $1{,}0 \cdot 10^{20}$.

Независимо от типа реакции, используемой для титрования, ошибка титрования уменьшается с увеличением полноты ее протекания. С этой точки зрения полидентатные лиганды обладают несомненным преимуществом перед монодентатными, поскольку они образуют с ионами металлов более устойчивые комплексы.

Титрование неорганическими комплексообразующими реагентами

Комплексометрическое титрование является одним из старейших титриметрических методов [1]. Например, о титровании иодид-иона раствором ртути(II) по реакции

$$Hg^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$$

впервые сообщалось в 1834 г., метод определения цианид-иона, основанный на образовании комплексного иона $Ag(CN)^-$, описан

Таблица 13-1

Типичные примеры титрования с помощью неорганических комплексообразующих титрантов[a]

Титрант	Определяемое вещество	Примечания
$Hg(NO_3)_2$	Br^-, Cl^-, SCN^-, CN^-, тиомочевина	Образуются незаряженные комплексы ртути(II); используются различные индикаторы
$AgNO_3$	CN^-	Продукт реакции $Ag(CN)_2^-$; индикатор I^-; титруют до появления мути AgI
$NiSO_4$	CN^-	Продукт реакции $Ni(CN)_4^{2-}$; индикатор AgI; титруют до появления мути AgI
KCN	Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}	Продукты реакций $Cu(CN)_4^{2-}$, $Hg(CN)_4^{2-}$, $Ni(CN)_4^{2-}$; используются различные индикаторы

[a] Другие примеры см. в справочнике [2].

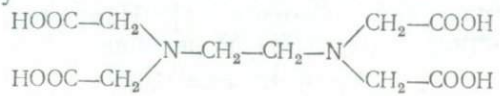
Либихом в 1851 г. В табл. 13-1 приведены типичные титранты, не образующие хелатов, а также некоторые примеры их применения.

Титрование аминополикарбоновыми кислотами

Некоторые третичные амины, содержащие карбоксильные кислотные группы, образуют исключительно устойчивые комплексы с ионами многих металлов. Возможность использования их в качестве аналитических реагентов впервые установлена Шварценбахом в 1945 г., и, начиная с этого времени, они широко изучались. Появление этих реагентов вызвало возрождение интереса к титриметрическим методам, основанным на реакциях комплексообразования. Этим реагентам посвящен ряд превосходных монографий, например [3—5].

Реагенты

Этилендиаминтетрауксусная кислота (называемая также этилендиаминтетраацетатом и часто сокращенно обозначаемая ЭДТА) имеет структуру



ЭДТА является наиболее часто используемой аминополикарбоновой кислотой. Это слабая четырехосновная кислота: $pK_1 = 2{,}0$,

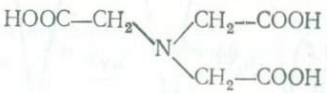
$pK_2 = 2{,}67$, $pK_3 = 6{,}16$, $pK_4 = 10{,}26$. Значения констант показывают, что отщепление первых двух протонов протекает значительно легче, чем отщепление двух оставшихся. Кроме четырех ионов водорода карбоксильной группы молекула ЭДТА содержит два атома азота, имеющие каждый по неподеленной паре электронов, и поэтому обладает потенциальной возможностью образовывать шесть связей с ионом металла и может рассматриваться как шестидентатный лиганд.

Для написания формулы ЭДТА и ее ионов часто используют сокращения H_4Y, H_3Y^-, H_2Y^{2-}, HY^{3-} и Y^{4-}.

Свободную кислоту H_4Y и дигидрат ее двунатриевой соли $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ можно получить в чистом виде. Свободную кислоту можно использовать в качестве первичного стандарта после высушивания в течение нескольких часов при 130—145 °С и растворения в минимальном количестве щелочи.

При нормальных атмосферных условиях дигидрат $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ содержит 0,3%-ный избыток влаги по отношению к стехиометрическому количеству. Поскольку указанный избыток влаги удовлетворительно воспроизводится, скорректированную навеску соли можно использовать для непосредственного приготовления первичного стандарта, за исключением работ, требующих чрезвычайно высокой точности. При необходимости чистый дигидрат можно получить высушиванием в течение нескольких дней при 80 °С и относительной влажности 50%.

Другим обычным реагентом является нитрилотриуксусная кислота (сокращенно НТА), имеющая формулу



Водные растворы этого тетрадентатного лиганда готовят по навеске чистой кислоты.

Были изучены и другие родственные соединения, но они не нашли столь широкого применения в титриметрическом анализе. Мы ограничимся обсуждением применения только ЭДТА.

Состав растворов ЭДТА как функция pH. В водном растворе могут существовать пять форм ЭДТА; относительное количество каждой формы в данном растворе зависит от pH. Эти соотношения удобно рассматривать в помощью графического изображения зависимости величин α (см. гл. 10) для различных форм как функции pH:

$$\alpha_0 = \frac{[H_4Y]}{C},$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_3Y^-]}{C} \text{ и т. д.}$$

Вспомним, что C — сумма равновесных концентраций всех форм. Таким образом, величины α представляют мольные доли каждой формы. На рис. 13-2 показано, каким образом α-величины различных форм ЭДТА связаны с pH раствора. Совершенно очевидно, что H_2Y^{2-} является доминирующей формой в умеренно кислой среде (pH 3—6). В интервале pH 6—10 доминирует HY^{3-}, и только при pH выше 10 начинает преобладать Y^{4-}.

Эти соотношения сильно влияют на равновесия, существующие в растворах, содержащих ЭДТА и различные катионы.

Комплексы ЭДТА с ионами металлов

Наиболее ценным свойством ЭДТА как титранта является его способность реагировать с ионами металла в отношении 1 : 1 независимо от заряда катиона. В умеренно кислых растворах эти реакции могут быть записаны в виде*

$$M^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{2-} + 2H^+,$$
$$M^{3+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{-} + 2H^+,$$
$$M^{4+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY + 2H^+.$$

Из рис. 13-2 видно, что реакции, протекающие в нейтральных и умеренно щелочных растворах, следует записывать в виде

$$M^{n+} + HY^{3-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} + H^+.$$

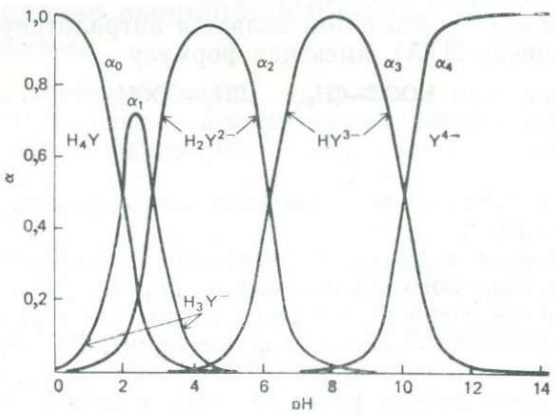


Рис. 13-2. Состав раствора ЭДТА как функция pH.

ЭДТА обладает замечательными свойствами как с точки зрения высокой устойчивости комплексов с металлами, так и с точки

* В этой и последующих главах будем пользоваться символом H^+ как удобным сокращенным обозначением H_3O^+; время от времени мы будем называть частицы, обозначенные H^+, ионами водорода.

зрения универсальности. В какой-то мере все катионы реагируют с ЭДТА; за исключением комплексов щелочных металлов, образующиеся комплексы достаточно устойчивы, и этот факт может быть положен в основу титриметрических методов. Высокая устойчивость комплексов несомненно обусловлена наличием в молекуле ЭДТА нескольких донорных групп, которые могут образовывать симметричную малонапряженную структуру. Одна из форм комплекса изображена на рис. 13-3. Обратите внимание на то, что все шесть донорных групп молекулы ЭДТА участвуют в образовании связей с ионом двухвалентного металла.

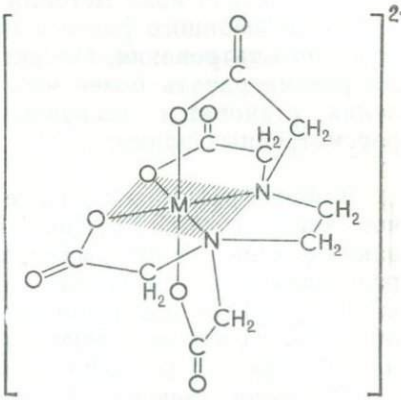


Рис. 13-3. Структура комплекса металла с ЭДТА.

В табл. 13-2 приведены значения констант устойчивости K_{MY} некоторых комплексов металлов с ЭДТА. Необходимо подчеркнуть, что все константы относятся к равновесию, описывающему взаимодействие ионов металлов с Y^{4-}:

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+}, \qquad K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]\,[Y^{4-}]}. \qquad (13\text{-}1)$$

Таблица 13-2

Константы устойчивости комплексов металлов с ЭДТА (значения констант даны при 20 °С и ионной силе 0,1)[а]

Катион	K_{MY}	$\lg K_{MY}$	Катион	K_{MY}	$\lg K_{MY}$
Ag^{+}	$2{,}1\cdot10^{7}$	7,32	Cu^{2+}	$6{,}3\cdot10^{18}$	18,80
Mg^{2+}	$4{,}9\cdot10^{8}$	8,69	Zn^{2+}	$3{,}2\cdot10^{16}$	16,50
Ca^{2+}	$5{,}0\cdot10^{10}$	10,70	Cd^{2+}	$2{,}9\cdot10^{16}$	16,46
Sr^{2+}	$4{,}3\cdot10^{8}$	8,63	Hg^{2+}	$6{,}3\cdot10^{21}$	21,80
Ba^{2+}	$5{,}8\cdot10^{7}$	7,76	Pb^{2+}	$1{,}1\cdot10^{18}$	18,04
Mn^{2+}	$6{,}2\cdot10^{13}$	13,79	Al^{3+}	$1{,}3\cdot10^{16}$	16,13
Fe^{2+}	$2{,}1\cdot10^{14}$	14,33	Fe^{3+}	$1{,}3\cdot10^{25}$	25,1
Co^{2+}	$2{,}0\cdot10^{16}$	16,31	V^{3+}	$7{,}9\cdot10^{25}$	25,9
Ni^{2+}	$4{,}2\cdot10^{18}$	18,62	Th^{4+}	$1{,}6\cdot10^{23}$	23,2

[а] Публикуется с разрешения из [6].

Построение кривых титрования

Общий подход к построению кривой титрования для реакции взаимодействия иона металла с ЭДТА существенно не отличается от использованного ранее в методах осадительного или кислотно-основного титрования. Однако в данном случае обычно необходимо рассматривать более чем одно равновесие, и поэтому вычисления становятся несколько более сложными, чем в ранее рассмотренных примерах.

Влияние pH. Рассмотрение равновесия в растворе, содержащем ион металла и ЭДТА, показывает, что степень комплексообразования зависит от pH раствора. Так, для титрования катионов, образующих малоустойчивые комплексы (например, кальция и магния), требуется щелочная среда. Наоборот, титрование катионов, образующих более устойчивые комплексы (например, цинка или никеля), можно успешно провести в умеренно кислой среде.

Учитывая зависимость от pH, титрование раствором ЭДТА обычно проводят в буферных растворах с постоянным подходящим значением pH. Соблюдение постоянства pH позволяет значительно упростить вычисления.

Для построения кривой титрования иона металла с помощью ЭДТА в буферном растворе удобно воспользоваться значением α_4:

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C}. \qquad (13\text{-}2)$$

В этом выражении C — общая концентрация *незакомплексованной* ЭДТА. Таким образом,

$$C = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y],$$

и α_4 обозначает долю незакомплексованного реагента, существующего в виде Y^{4-}.

Подобно тому как это сделано в гл. 10, можно показать, что α_4 зависит только от pH и констант диссоциации ЭДТА K_1, K_2, K_3 и K_4:

$$\alpha_4 = \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4}. \qquad (13\text{-}3)$$

В табл. 13-3 представлены рассчитанные по уравнению (13-3) величины α_4 для некоторых значений pH. Подстановка $\alpha_4 C$ вместо $[Y^{4-}]$ [уравнение (13-2)] в выражение для константы устойчивости [уравнение (13-1)] и преобразование приводят к выражению

$$K'_{MY} = \alpha_4 K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]\,C}, \qquad (13\text{-}4)$$

где K'_{MY} — *условная* (или *кажущаяся*) *константа устойчивости*, описывающая равновесие *только при том значении pH, для которого рассчитана величина* α_4.

Таблица 13-3

Величины α_4 для ЭДТА в растворах с различными значениями pH

pH	α_4	pH	α_4
2,0	$3{,}7\cdot10^{-14}$	7,0	$4{,}8\cdot10^{-4}$
3,0	$2{,}5\cdot10^{-11}$	8,0	$5{,}4\cdot10^{-3}$
4,0	$3{,}6\cdot10^{-9}$	9,0	$5{,}2\cdot10^{-2}$
5,0	$3{,}5\cdot10^{-7}$	10,0	$3{,}5\cdot10^{-1}$
6,0	$2{,}2\cdot10^{-5}$	11,0	$8{,}5\cdot10^{-1}$
		12,0	$9{,}8\cdot10^{-1}$

Условные константы позволяют легко рассчитывать равновесные концентрации иона металла и комплекса в любой точке кривой титрования. Заметим, что выражение для условной константы отличается от выражения для использовавшейся ранее константы устойчивости только тем, что равновесная концентрация полностью диссоциированного аниона $[Y^{4-}]$ заменена на величину C — общую концентрацию ЭДТА. Это, однако, очень важно, поскольку C легче определить из стехиометрии реакции, чем $[Y^{4-}]$.

Пример. Постройте кривую титрования 50,0 мл 0,0100 М Ca^{2+} 0,0100 М раствором ЭДТА в буферном растворе с pH 10,0.

Расчет условной константы. Величину условной константы устойчивости комплекса кальция с ЭДТА при pH 10 можно получить из константы устойчивости комплекса (табл. 13-2) и величины α_4 для ЭДТА при pH 10 (табл. 13-3):

$$K'_{CaY} = \alpha_4 K_{CaY} = 0{,}35\cdot5\cdot10^{10} = 1{,}75\cdot10^{10}.$$

Вычисление pCa до точки эквивалентности. До достижения точки эквивалентности общая концентрация Ca^{2+} равна сумме концентраций неоттитрованного избытка ионов Ca^{2+} и ионов Ca^{2+}, образующихся за счет диссоциации комплекса. Концентрация комплекса будет равна общей концентрации ЭДТА, т. е. C. Обычно вполне логично предположить, что величина C мала по сравнению с концентрацией незакомплексованного иона Ca^{2+}. Поэтому, например, после добавления 25,0 мл титранта

$$[Ca^{2+}] = \frac{50{,}0\cdot0{,}0100 - 25{,}0\cdot0{,}0100}{75{,}0} + C \cong 3{,}33\cdot10^{-3} \text{ г-ион/л}$$

и

$$pCa = 2{,}48.$$

Значение pCa в точке эквивалентности. В этот момент концентрация CaY^{2-} в растворе равна 0,00500 М, и диссоциация этого комплекса служит единствен-

ным источником ионов Ca^{2+}. Очевидно, что концентрация ионов Ca^{2+} будет также равна общей концентрации незакомплексованной ЭДТА, C:

$$[Ca^{2+}] = C_{ЭДТА},$$

$$[CaY^{2-}] = 0{,}00500 - [Ca^{2+}] \cong 0{,}00500 \text{ г-ион/л}.$$

Величина условной константы образования CaY^{2-} при pH 10,0 равна

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]\, C_{ЭДТА}} = 1{,}75 \cdot 10^{10},$$

поэтому после подстановки получаем

$$\frac{0{,}00500}{[Ca^{2+}]^2} = 1{,}75 \cdot 10^{10},$$

$$[Ca^{2+}] = 5{,}35 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л},$$

$$pCa = 6{,}27.$$

Вычисление pCa за точкой эквивалентности. За точкой эквивалентности общие концентрации CaY^{2-} и ЭДТА вычислить легко. Например, после добавления 60,0 мл титранта

$$C_{CaY^{2-}} = \frac{50{,}0 \cdot 0{,}0100}{110} = 4{,}55 \cdot 10^{-3} \text{ М},$$

$$C_{ЭДТА} = \frac{10{,}0 \cdot 0{,}0100}{110} = 9{,}1 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

В качестве приближения можно написать

$$[CaY^{2-}] = 4{,}55 \cdot 10^{-3} - [Ca^{2+}] \cong 4{,}55 \cdot 10^{-3} \text{ М},$$

$$C_{ЭДТА} = 9{,}1 \cdot 10^{-4} + [Ca^{2+}] \cong 9{,}1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

и

$$\frac{4{,}55 \cdot 10^{-3}}{[Ca^{2+}] \cdot 9{,}1 \cdot 10^{-4}} = 1{,}75 \cdot 10^{10} = K'_{CaY},$$

$$[Ca^{2+}] = 2{,}86 \cdot 10^{-10} \text{ г-ион/л},$$

$$pCa = 9{,}54.$$

На рис. 13-4 показаны кривые титрования иона кальция в буферных растворах с различными значениями pH. Из рисунка видно, что заметное изменение pCa достигается только при $pH \geqslant 8$. Однако, как следует из рис. 13-5, при титровании катионов, образующих более устойчивые комплексы, конечная точка четко фиксируется даже в кислых растворах. Кривая на рис. 13-6 показывает, при каком минимальном значении pH можно удовлетворительно фиксировать конечную точку титрования различных катионов в отсутствие конкурирующих комплексообразующих реагентов. Заметим, что катионы многих тяжелых двухвалентных металлов можно оттитровать в умеренно кислых растворах, а ионы железа(III) — в сильно кислой среде.

Влияние посторонних комплексообразующих реагентов на титрование раствором ЭДТА. Часто процесс титрования раствором

ЭДТА осложняется осаждением части определяемого иона в виде основных оксидов или гидроксидов при pH, необходимом для проведения титрования. Чтобы удержать ион металла в растворе, осо-

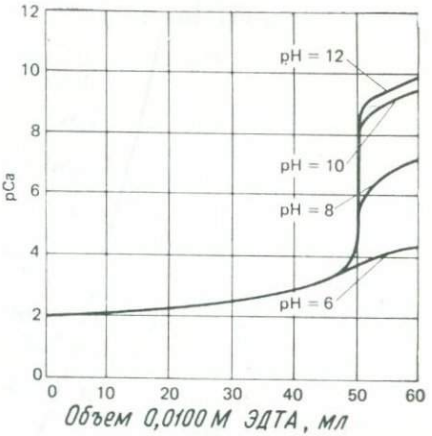


Рис. 13.4. Влияние pH на титрование 0,0100 М раствора Ca^{2+} 0,0100 М раствором ЭДТА.

бенно на начальных стадиях титрования, необходимо ввести вспомогательный комплексообразующий реагент. Например, цинк(II) титруют обычно в присутствии больших количеств аммиака и хло-

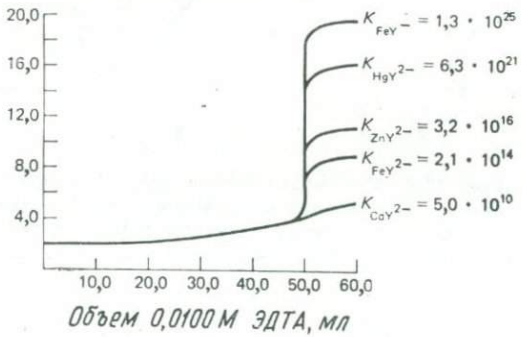


Рис. 13-5. Кривые титрования 50,0 мл 0,0100 М растворов катионов при pH 6,0.

рида аммония. Эта сопряженная кислотно-основная пара образует буферный раствор с приемлемым значением pH. Кроме того, аммиак предотвращает осаждение гидроксида цинка вследствие образования аммиачных комплексов. Таким образом, реакцию титрования цинка раствором ЭДТА следует записывать так:

$$Zn(NH_3)_4^{2+} + HY^{3-} \rightleftharpoons ZnY^{2-} + 3NH_3 + NH_4^+.$$

В подобных системах полнота протекания реакции, а следовательно, и качество фиксации конечной точки зависят не только от pH, но и от концентрации аммиака в растворе.

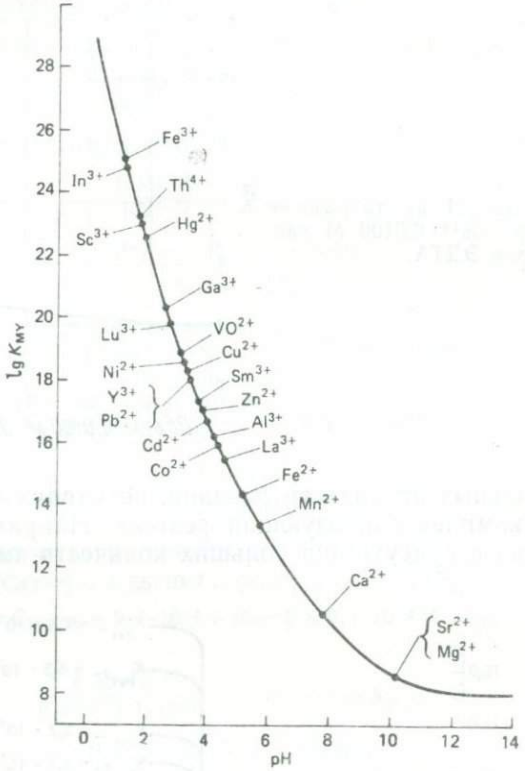


Рис. 13-6. Минимальное значение pH, необходимое для удовлетворительного титрования растворов различных катионов ЭДТА (с разрешения Американского химического общества из [7]).

Влияние постороннего комплексообразующего реагента на процесс титрования можно учесть практически так же, как это было сделано при учете влияния pH на концентрацию различных форм ЭДТА. Обозначим через β отношение:

$$\beta = \frac{[M^{n+}]}{C_M}. \qquad (13\text{-}5)$$

Здесь C_M — общая концентрация всех форм, содержащих ион титруемого металла, *за исключением* связанного в комплекс

с ЭДТА. Для раствора, содержащего ионы цинка(II) и аммиак, можно записать

$$C_M = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + [Zn(NH_3)_2^{2+}] + [Zn(NH_3)_3^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}]. \quad (13\text{-}6)$$

Численное значение β легко найти из концентрации аммиака и константы устойчивости образующихся комплексов. Например,

$$K_1 = \frac{[Zn(NH_3)^{2+}]}{[Zn^{2+}]\,[NH_3]},$$

и отсюда

$$[Zn(NH_3)^{2+}] = K_1\,[Zn^{2+}]\,[NH_3].$$

Подобным же образом легко показать, что

$$[Zn(NH_3)_2^{2+}] = K_1K_2\,[Zn^{2+}]\,[NH_3]^2$$

и т. д.

Подстановка найденных величин в уравнение (13-6) дает

$$C_M = [Zn^{2+}]\,(1 + K_1\,[NH_3] + K_1K_2\,[NH_3]^2 + K_1K_2K_3\,[NH_3]^3 + K_1K_2K_3K_4\,[NH_3]^4).$$

Решая это уравнение совместно с (13-5) и полагая, что $[M^{n+}] = [Zn^{2+}]$, находим

$$\beta = \frac{1}{1 + K_1\,[NH_3] + K_1K_2\,[NH_3]^2 + K_1K_2K_3\,[NH_3]^3 + K_1K_2K_3K_4\,[NH_3]^4}. \quad (13\text{-}7)$$

И наконец, решая совместно уравнения (13-5) и (13-4), находим условную константу равновесия реакции ЭДТА и цинка(II) в буферном растворе, содержащем аммиак и хлорид аммония

$$K''_{ZnY} = \alpha_4\beta K_{ZnY} = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_M C_{ЭДТА}}, \quad (13\text{-}8)$$

где K''_{ZnY} — новая условная константа, применяемая только при единственном значении pH и единственной концентрации аммиака. Рассматриваемый ниже пример показывает, каким образом эту условную константу используют при построении кривой титрования.

Пример. Рассчитайте pZn в растворах, полученных при смешивании 40,0; 50,0 и 60,0 мл 0,00100 М раствора ЭДТА с 50,0 мл 0,00100 М раствора Zn^{2+}. Полагаем, что и раствор Zn^{2+}, и раствор ЭДТА содержат 0,100 М NH_3 и 0,176 М NH_4Cl, и при этом создается постоянное значение pH, равное 9,0. Константы устойчивости аммиачных комплексов Zn^{2+} следующие: $K_1 = 1{,}9 \cdot 10^2$, $K_1K_2 = 4{,}4 \cdot 10^4$, $K_1K_2K_3 = 1{,}04 \cdot 10^7$ и $K_1K_2K_3K_4 = 1{,}14 \cdot 10^9$.

1) *Расчет условной константы.* Чтобы найти β, примем $[NH_3] = C_{NH_3}$ и подставим в уравнение (13-7) значения C_{NH_3} и ступенчатых констант устойчивости K_1, K_2, K_3 и K_4:

$$\beta = \frac{1}{1 + 19 + 420 + 1{,}04 \cdot 10^4 + 1{,}14 \cdot 10^5} = 8{,}0 \cdot 10^{-6}.$$

Подставляя в уравнение (13-8) значения K_{ZnY} (табл. 13-2) и α_4 при pH 9,0 (табл. 13-3), находим

$$K''_{ZnY} = 5{,}2 \cdot 10^{-2} \cdot 8{,}0 \cdot 10^{-6} \cdot 3{,}2 \cdot 10^{16} = 1{,}33 \cdot 10^{10}.$$

2) *Расчет pZn после добавления 40,0 мл ЭДТА.* Концентрация непрореагировавшего Zn^{2+} в этот момент с хорошим приближением равна

$$C_M \cong \frac{50{,}0 \cdot 0{,}00100 - 40{,}0 \cdot 0{,}00100}{90{,}0} = 1{,}11 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}.$$

Положим, что диссоциацией различных комплексов цинка можно пренебречь. Подставим в уравнение (13-5) общую концентрацию металла C_M, представляющую собой сумму равновесных концентраций всех комплексов цинка, не содержащих ЭДТА, и вычислим равновесную концентрацию иона цинка:

$$[Zn^{2+}] = C_M\beta = (1{,}11 \cdot 10^{-4})(8 \cdot 10^{-6}) = 8{,}9 \cdot 10^{-10} \text{ г-ион/л},$$

$$pZn = 9{,}05.$$

3) *Расчет pZn после добавления 50,0 мл ЭДТА.* В точке эквивалентности концентрация ZnY^{2-} составляет $5{,}00 \cdot 10^{-4}$ М. Сумма равновесных концентраций различных комплексов цинка, не содержащих ЭДТА, равна сумме равновесных концентраций незакомплексованных форм ЭДТА:

$$C_M = C_{ЭДТА}$$

и

$$[ZnY^{2-}] = 5{,}00 \cdot 10^{-4} - C_M \cong 5{,}00 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}.$$

Подставляя в уравнение (13-8) этот результат, получаем

$$K''_{ZnY} = 1{,}33 \cdot 10^{10} = \frac{5{,}00 \cdot 10^{-4}}{C_M^2},$$

$$C_M = 1{,}94 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л}.$$

Из уравнения (13-5) находим

$$[Zn^{2+}] = C_M\beta = (1{,}94 \cdot 10^{-7})(8 \cdot 10^{-6}) = 1{,}55 \cdot 10^{-12} \text{ г-ион/л},$$

$$pZn = 11{,}81.$$

4) *Расчет pZn после добавления 60,0 мл ЭДТА.* В этом случае в растворе содержится избыток ЭДТА:

$$C_{ЭДТА} = \frac{60{,}0 \cdot 0{,}00100 - 50{,}0 \cdot 0{,}00100}{110} = 9{,}1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

и

$$[ZnY^{2-}] = \frac{50{,}0 \cdot 0{,}00100}{110} = 4{,}55 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}.$$

Сделав подстановки в уравнение (13-8), находим

$$C_M = \frac{4{,}55 \cdot 10^{-4}}{(9{,}1 \cdot 10^{-5})(1{,}33 \cdot 10^{10})} = 3{,}76 \cdot 10^{-10} \text{ г-ион/л},$$

и

$$[Zn^{2+}] = C_M\beta = (3{,}76 \cdot 10^{-10})\,(8 \cdot 10^{-6}) = 3{,}01 \cdot 10^{-15}\ \text{г-ион/л}$$

$$pZn = 14{,}52.$$

На рис. 13-7 представлены две теоретические кривые титрования цинка(II) раствором ЭДТА при pH 9,00. Равновесная концентрация аммиака в одном случае составляла 0,100 М, в другом — 0,0100 М. Из рисунка следует, что аммиак вызывает уменьшение скачка на кривой титрования. Поэтому желательно, чтобы концентрация вспомогательного реагента не превышала минимальной концентрации, необходимой для предупреждения образования гидроксида. Заметим, что величина β не влияет на pZn за точкой эквивалентности, но, с другой стороны, величина α_4 (см. рис. 13-4) и, следовательно, pH играют важную роль в формировании этой области на кривой титрования.

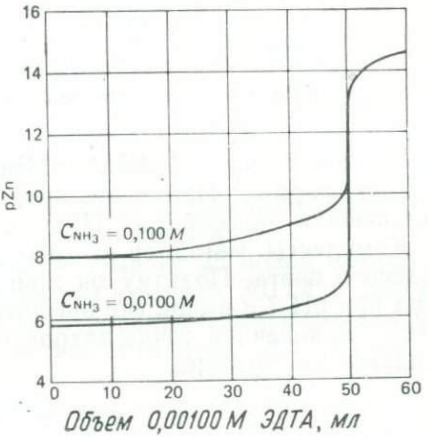


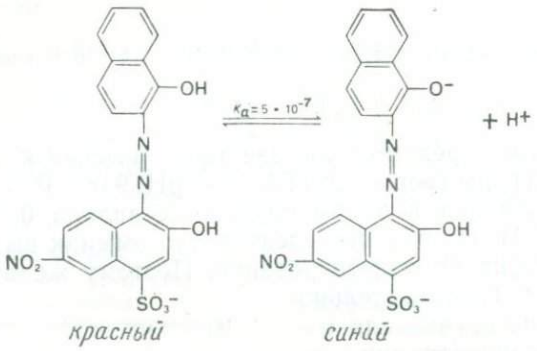
Рис. 13-7. Влияние концентрации аммиака на титрование 0,0010 М раствора Zn^{2+} 0,001000 М раствором ЭДТА. Оба титрования проведены в буферном растворе с pH 9,0.

Конечная точка при титровании ЭДТА

Металлоиндикаторы. Для титрования с помощью ЭДТА и других хелатообразующих реагентов предложен ряд металлоиндикаторов. Как правило, эти индикаторы представляют собой органические красители, образующие с ионами металла хелаты в интервале pM, зависящем от свойств катиона и индикатора. Часто комплексы настолько интенсивно окрашены, что окраска заметна в интервале 10^{-6} — 10^{-7} М.

Большинство металлоиндикаторов обладает способностью присоединять протоны и образовывать соединения, окрашенные почти так же, как и комплексы металлов. Поэтому они являются кислотно-основными индикаторами и пригодны в качестве металлоиндикаторов только в той области pH, где конкурирующая реакция с участием протонов отсутствует.

Такими свойствами обладает широко используемый индикатор *эриохромовый черный Т*. В кислых и умеренно щелочных средах в растворе индикатора доминирует равновесие:



или

$$H_2In^- \rightleftharpoons HIn^{2-} + H^+$$

красный синий

Каждая из частиц H_2In^- и HIn^2 существует в различных таутомерных формах. При очень высоких значениях pH наблюдается дальнейшая диссоциация HIn^{2-} с образованием оранжевого In^{3-}.

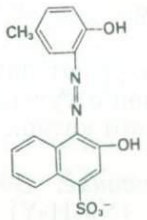
Комплексы металлов с эриохромовым черным *Т* в основном красного цвета. Поэтому он пригоден в качестве металлоиндикатора при pH 7 и выше, где преобладает голубая форма индикатора HIn^{2-}. В конечной точке титрования реакцию можно представить следующим образом:

$$\underset{\text{красный}}{MIn^-} + HY^{3-} \rightleftharpoons \underset{\text{голубой}}{HIn^{2-}} + MY^{2-}.$$

Эриохромовый черный *Т* образует комплексы красного цвета более чем с двадцатью ионами металлов, но только некоторые из этих комплексов обладают устойчивостью, пригодной для определения конечной точки. Индикатор для титрования раствором ЭДТА должен образовывать с ионом металла комплекс с константой устойчивости, в 10 раз меньшей, чем константа устойчивости комплекса металла с ЭДТА, иначе титрование закончится преждевременно. Наоборот, если различие в величинах констант устойчивости слишком мало, как, например, в случае иона кальция, конец титрования будет фиксироваться слишком поздно. Пригодность данного индикатора для титрования раствором ЭДТА можно определить по изменению pM вблизи точки эквивалентности, если константа устойчивости комплекса иона металла с индикатором известна. Принципы выбора индикатора в комплексометрическом титровании обсуждаются в [8].

Недостатком эриохромового черного *Т* является малая устойчивость его растворов во времени. Установлено, что этого недостатка лишены растворы кальмагита — индикатора практически

аналогичного поведения. Формула кальмагита подобна формуле эриохромового черного Т:



Для титрования ЭДТА было предложено много других металлоиндикаторов [4], большинство из которых характеризуется аналогичным поведением. В отличие от эриохромового черного Т некоторые индикаторы можно применять в сильно кислой среде.

Методы титрования раствором ЭДТА

В титриметрических методах с ЭДТА используются различные приемы. Наиболее употребляемые рассмотрены ниже.

Прямое титрование. Уэлчер [4] указывает 25 ионов металлов, которые можно определять прямым титрованием ЭДТА в присутствии металлоиндикатора. Прямое титрование применяют для определения ионов металлов, быстро реагирующих с ЭДТА, при условии, что существует подходящий индикатор для определения конечной точки. Если прямое титрование невозможно, анализ часто удается выполнить методом обратного или вытеснительного титрования.

Обратное титрование. Обратное титрование применяется для определения катионов, образующих с ЭДТА очень устойчивые комплексы, для титрования которых нельзя подобрать подходящего индикатора. В этом случае избыток ЭДТА определяют обратным титрованием стандартным раствором магния в присутствии эриохромового черного Т или кальмагита. Комплекс определяемого металла с ЭДТА должен быть устойчивее комплекса магния с ЭДТА, иначе при обратном титровании ион металла будет вытесняться из комплекса.

Такой прием удобен и для титрования металлов в присутствии анионов, способных в условиях прямого титрования образовывать с определяемым катионом малорастворимые соединения, поскольку ЭДТА препятствует их осаждению.

Вытеснительное титрование. При вытеснительном титровании в анализируемый раствор вводят избыток ЭДТА в виде комплекса с магнием или цинком. Если катион определяемого металла обра-

зует с ЭДТА более устойчивый комплекс, чем магний или цинк, протекает реакция

$$MgY^{2-} + M^{2+} \rightleftharpoons MY^{2-} + Mg^{2+}.$$

Высвободившийся магний титруют затем стандартным раствором ЭДТА. Этот прием удобен при отсутствии подходящего индикатора для титрования определяемого катиона.

Кислотно-основное титрование. В методе кислотно-основного титрования избыток ЭДТА (Na_2H_2Y) добавляют к нейтральному раствору иона металла:

$$M^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow MY^{2-} + 2H^+.$$

Высвободившиеся ионы водорода затем титруют стандартным раствором щелочи.

Область применения комплексометрического титрования

Комплексометрическое титрование с помощью ЭДТА описано для определения практически всех катионов. Поскольку ЭДТА может образовывать хелаты с большинством катионов, на первый взгляд кажется, что это малоизбирательный реагент. В действительности же, как и в случае других хелатообразующих реагентов, регулирование pH раствора позволяет в значительной мере контролировать поведение ЭДТА. Так, обычно при pH около 1 определению катионов трехвалентных металлов не мешают катионы двухвалентных металлов. В этих условиях менее устойчивые хелаты двухвалентных металлов практически не образуются, тогда как ионы трехвалентных металлов связываются количественно. Аналогично кадмий образует с ЭДТА более устойчивый хелат, чем магний, и его можно определять в присутствии магния в буферном растворе с pH 7. Для обнаружения конечной точки титрования кадмия в качестве индикатора применяют эриохромовый черный Т; магний не мешает определению, поскольку при данном pH не образует комплекса с индикатором. Наконец, мешающее влияние отдельных катионов можно иногда устранить введением подходящих *маскирующих реагентов* — вспомогательных соединений, избирательно связывающих мешающие катионы в очень прочные комплексы [9]. Например, цианид-ион часто служит маскирующим реагентом при титровании ионов магния и кальция в присутствии ионов таких металлов, как кадмий, кобальт, медь, никель и палладий. Последние образуют достаточно устойчивые цианидные комплексы и поэтому не реагируют с ЭДТА. Конкретные указания по приготовлению и использованию растворов ЭДТА даны в гл. 31, опыт 17.

ЗАДАЧИ

* 1. В 550 мл раствора цианида калия содержится 1,62 г KCN. Найдите для этого раствора

а) молярную концентрацию,

б) нормальность в соответствии с реакцией

$$Cu^{2+} + 4CN^- = Cu(CN)_4^{2-},$$

в) нормальность в соответствии с реакцией

$$Ag^+ + 2CN^- = Ag(CN)_2^-,$$

г) титр по Ag^+, мг/мл,

д) титр по Cu_2O, мг/мл.

2. Тиомочевину $(H_2N)_2CS$ (мол. масса 76,1) можно использовать для комплексометрического титрования ртути(II) по реакции

$$Hg^{2+} + 4tu \rightleftarrows Hg(tu)_4^{2+},$$

где tu — молекула тиомочевины. В 500 мл раствора содержится 1,91 г тиомочевины. Для этого раствора рассчитайте

а) молярность,

б) нормальность,

в) титр по Hg^{2+}, мг/мл,

г) титр по HgO, мг/мл.

* 3. Титр раствора ЭДТА по CaO равен 1,08 мг/мл. Рассчитайте для этого раствора

а) нормальность,

б) титр по MgO, мг/мл,

в) титр по Fe_2O_3, мг/мл.

4. Раствор ЭДТА приготовили растворением 8,64 г чистой H_4Y (мол. масса 292) в небольшом объеме гидроксида натрия и разбавлением точно до 500 мл. Рассчитайте для этого раствора

а) нормальность,

б) титр по Ca^{2+}, мг/мл,

в) титр по $MgCO_3$, мг/мл.

* 5. Раствор ЭДТА приготовили растворением 3,85 г очищенного и высушенного $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ в подходящем объеме воды и разбавлением точно до 1,000 л. Рассчитайте молярность полученного раствора, принимая, что растворенное вещество содержит 0,3% избытка влаги (см. стр. 303).

6. Раствор ЭДТА приготовили растворением около 3,0 г $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ примерно в 1 л воды. Рассчитайте нормальность этого раствора, если на титрование 50,0 мл стандартного 0,00451 М раствора Mg^{2+} в среднем затрачено 32,2 мл.

* 7. Рассчитайте концентрацию ЭДТА по следующим данным титрования:

	Отсчет по бюретке	
	Раствор ЭДТА	0,01470 М раствор Mg^{2+}
Конечный объем, мл	46,39	31,69
Начальный объем, мл	0,04	0,00

8. На титрование 50,0 мл раствора, содержащего железо(II) и железо(III), потребовалось 13,7 мл 0,0120 М раствора ЭДТА при pH 2,0 и 29,6 мл при pH 6,0. Выразите концентрацию раствора каждого из растворенных веществ в мг/мл.

* 9. Мочу, собранную в течение 24 ч, разбавили точно до 2,00 л. После буферирования раствора до pH 10 оттитровали 10 мл полученного раствора, затратив 26,8 мл 0,00347 М раствора ЭДТА. Из второй порции объемом 10,0 мл выделили кальций в виде CaC_2O_4 (тв.), растворили осадок в кислоте и оттитровали, затратив 11,6 мл раствора ЭДТА.

Принимая, что нормальное содержание магния составляет 15—300 мг, а кальция 50—400 мг, определите, попадает ли образец в эти интервалы.

10. Растворили около 4 г двунатриевой соли ЭДТА приблизительно в 1 л воды. На титрование 50,0 мл стандартного раствора, содержащего 0,768 г/л $MgCO_3$, в среднем израсходовано 42,3 мл приготовленного раствора.

На титрование 25,0 мл минеральной воды при pH 10 потребовалось 18,8 мл раствора ЭДТА.

К 50,0 мл раствора минеральной воды добавили щелочь до сильно щелочной реакции и осадили магний в виде $Mg(OH)_2$. На титрование в присутствии индикатора на ион кальция израсходовали 31,5 мл раствора ЭДТА. Рассчитайте

а) титр раствора ЭДТА по $MgCO_3$ и $CaCO_3$, мг/мл,

б) содержание $CaCO_3$ в минеральной воде, мг/л,

в) содержание $MgCO_3$ в воде, мг/л.

* **11.** Сульфат, содержащийся в 1,515 г пробы, осадили методом гомогенного осаждения, добавив 50,0 мл 0,0264 М раствора ВаЭДТА, и медленно подкислили для освобождения ионов Ba^{2+}. По окончании осаждения раствор забуферили до pH 10 и разбавили точно до 250 мл. На титрование 25,0 мл прозрачного раствора потребовалось 28,7 мл стандартного 0,0154 М раствора Mg^{2+}. Рассчитайте процентное содержание $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в пробе.

12. Каламин, применяемый для уменьшения раздражения кожи, представляет смесь оксидов цинка и железа. Образец высушенного каламина массой 1,022 г растворили в кислоте и разбавили точно до 250 мл. Для маскирования железа к 10,0 мл разбавленного раствора прибавили фторид калия и после установления подходящего pH оттитровали Zn^{2+}, израсходовав 38,7 мл 0,0129 М раствора ЭДТА. Во второй порции раствора объемом 50,0 мл установили нужное значение pH и оттитровали ее, затратив 2,40 мл 0,00272 М раствора ZnY^{2-}. Реакция:

$$Fe^{3+} + ZnY^{2-} = FeY^{-} + Zn^{2+}.$$

Рассчитайте процентное содержание ZnO и Fe_2O_3 в пробе.

* **13.** Пробу массой 3,65 г, содержащую бромат и бромид, растворили в достаточном количестве воды и разбавили точно до 250 мл. 25,0 мл раствора подкислили и прибавили нитрат серебра; осадок AgBr отфильтровали, промыли и затем растворили в аммиачном растворе $K_2Ni(CN)_4$. Реакция:

$$Ni(CN)_4^{2-} + 2AgBr\,(тв.) = 2Ag(CN)_2^{-} + Ni^{2+} + 2Br^{-}.$$

Выделившиеся ионы никеля оттитровали, затратив 26,7 мл 0,0208 М раствора ЭДТА.

Бромат, содержащийся в 10,00 мл раствора, восстановили до бромида мышьяком(III) до введения нитрата серебра; на титрование никеля, выделившегося по реакции с $K_2Ni(CN)_4$, израсходовали 21,9 мл раствора ЭДТА. Рассчитайте процентное содержание NaBr и $NaBrO_3$ в пробе.

14. Хром ($d = 7{,}10$ г/см^3), выделенный на поверхности площадью 9,75 см^2, растворили в соляной кислоте; раствор затем разбавили точно до 100 мл. 25,0 мл раствора забуферили до pH 5 и добавили 50,0 мл 0,00862 М раствора ЭДТА. На титрование избытка ЭДТА потребовалось 7,36 мл 0,01044 М раствора Zn^{2+}. Рассчитайте среднюю толщину хромового покрытия.

* **15.** Ионы серебра, содержащиеся в 25,0 мл пробы, превратили в цианидный комплекс, добавив 30,0 мл 0,0800 М раствора $Ni(CN)_4^{2-}$. Реакция:

$$Ni(CN)_4^{2-} + 2Ag^{+} = 2Ag(CN)_2^{-} + Ni^{2+}.$$

На титрование выделившихся ионов никеля израсходовали 43,7 мл 0,0240 М раствора ЭДТА. Рассчитайте концентрацию серебра в растворе.

16. Ионы калия из пробы минеральной воды объемом 250 мл осадили с помощью тетрафенилбората натрия:

$$K^+ + (C_6H_5)_4B^- \longrightarrow KB(C_6H_5)_4\,(\text{тв.}).$$

Осадок отфильтровали, промыли и растворили в органическом растворителе. Добавили избыток хелата ртути(II) с ЭДТА:

$$4HgY^{2-} + (C_6H_5)_4B^- + 4H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + 4C_6H_5Hg^+ + 4HY^{3-} + OH^-.$$

На титрование выделившейся ЭДТА израсходовали 29,64 мл 0,0558 М раствора Mg^{2+}. Рассчитайте содержание ионов калия в мг/л.

* **17.** К раствору пробы массой 0,408 г, содержащей свинец, магний и цинк, добавили цианид для связывания цинка в комплекс:

$$Zn^{2+} + 4CN^- = Zn(CN)_4^{2-}.$$

На титрование свинца и магния потребовалось 42,2 мл 0,0206 М раствора ЭДТА. Затем в этом растворе свинец замаскировали с помощью 2,3-димеркаптопропанола и выделившуюся ЭДТА оттитровали, затратив 19,3 мл 0,00765 М раствора магния. Наконец, для демаскирования цинка прибавили формальдегид

$$Zn(CN)_4^{2-} + 4HCOH + 4H_2O = Zn^{2+} + 4HOCH_2CN + 4OH^-$$

и затем выделившийся цинк оттитровали, израсходовав 28,6 мл 0,206 М раствора ЭДТА. Рассчитайте процентное содержание всех трех металлов в пробе.

18. Хромель — сплав, содержащий никель, железо и хром. Раствор 0,647 г сплава разбавили точно до 250 мл. 50,0 мл 0,0518 М раствора ЭДТА смешали с равным объемом разбавленного раствора пробы (при этом все три иона связались в комплекс с ЭДТА) и избыток ЭДТА оттитровали, затратив 5,11 мл 0,0624 М раствора меди(II). Во второй порции раствора объемом 50 мл хром замаскировали гексаметилентетраамином; на титрование железа и никеля потребовалось 36,2 мл 0,0518 М раствора ЭДТА. В третьей порции раствора объемом 50,0 мл железо и хром замаскировали пирофосфатом; на титрование никеля потребовалось 25,9 мл раствора ЭДТА. Рассчитайте процентное содержание никеля, хрома и железа в сплаве.

* **19.** 0,328 г латуни растворили в азотной кислоте. Осадок метаоловянной кислоты отфильтровали и объединенные промывные воды и фильтрат разбавили точно до 500 мл.

На титрование свинца, цинка и меди в 10,0 мл раствора поосле установления нужного значения pH израсходовали 37,5 мл 0,00250 М раствора ЭДТА.

В другой порции раствора объемом 25,0 мл замаскировали медь тиосульфатом; на титрование свинца и цинка израсходовали 27,6 мл раствора ЭДТА.

В третьей порции раствора объемом 100 мл замаскировали медь и цинк цианидом; на титрование свинца израсходовали 10,80 мл раствора ЭДТА.

Определите состав образца латуни, рассчитайте процентное содержание олова по разности.

* **20.** Рассчитайте условные константы устойчивости комплексов Mn^{2+} с ЭДТА при pH а) 6,0; б) 8,0; в) 10,0.

21. Рассчитайте условные константы устойчивости комплексов Sr^{2+} с ЭДТА при pH а) 7,0; б) 9,0; в) 11,0.

* **22.** Ступенчатые константы устойчивости аммиачных комплексов кадмия равны 320; 91; 20; 6,2 соответственно. Рассчитайте условные константы для реакции Ca^{2+} с Y^{4-}, если

а) общая концентрация NH_3 0,050 М и pH 9,0,
б) общая концентрация NH_3 0,050 М и pH 11,0,
в) общая концентрация NH_3 0,50 М и pH 9,0,
г) общая концентрация NH_3 0,50 М и pH 11,0.

23. Ступенчатые константы устойчивости комплексов никеля с этилендиамином (en) равны $4{,}6\cdot10^7$, $2{,}5\cdot10^6$ и $3{,}4\cdot10^4$. Рассчитайте условную константу для реакции Ni^{2+} с Y^{4-}, если

а) концентрация ед 0,025 М и pH 9,0,
б) концентрация ед 0,025 М и pH 11,0,
в) концентрация ед 0,25 М и pH 9,0,
г) концентрация ед 0,25 М и pH 11,0.

* **24.** Постройте кривую титрования 50,00 мл 0,01000 М раствора Sr^{2+} 0,02000 М раствором ЭДТА в буферном растворе с pH 11,0. Рассчитайте pSr после добавления 0,00; 10,0; 24,0; 24,90; 25,00; 25,10; 26,00; 30,00 мл титранта.

25. Постройте кривую титрования 50,00 мл 0,0150 М раствора Fe^{2+} 0,0300 М раствором ЭДТА в буферном растворе с pH 7,0. Рассчитайте pFe после добавления 0,00; 10,00; 24,00; 24,90; 25,00; 25,10; 26,00; 30,00 мл титранта.

* **26.** Постройте кривую титрования 25,0 мл 0,0400 М раствора Co^{2+} 0,0500 М раствором Na_2H_2Y, если поддерживать pH равным 9,00 с помощью NH_3 и NH_4^+. Полагая, что концентрация NH_3 постоянна и равна 0,0400 М, рассчитайте pCo после добавления 0,00; 5,00; 10,00; 18,00; 20,0; 22,0; 30,0 мл титранта.

27. Постройте кривую титрования 25,0 мл 0,0200 М раствора Ni^{2+} 0,0100 М раствором Na_2H_2Y, если поддерживать pH равным 10,0 с помощью NH_3 и NH_4^+. Полагая, что концентрация NH_3 постоянна и равна 0,100 М, рассчитайте pNi после добавления 0; 10,0; 25,0; 40,0; 45,0; 50,0; 55,0; 60,0 мл титранта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кольтгоф И. М., Стенгер В. А.* Объемный анализ, т. 2. — М. — Л.: Госхимиздат, 1950.
2. *Meites L.,* Handbook of Analytical Chemistry, New York, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963, p. 3—226.
3. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. — М. Химия, 1970.
4. *Welcher F. J.,* The Analytical Uses of Ethylenediaminetetraacetic Acid, Princeton, New York, D. Van Norstrand Co., Inc., 1958.
5. *Ringbom A.,* Complexation in Analytical Chemistry. New York, Interscience Publishers, Inc., 1963.
6. *Шварценбах Г.* Комплексометрия. — М.: Госхимиздат, 1958.
7. *Reilley C. N., Schmid R. W.,* Anal. Chem., **30**, 947 (1958).
8. *Reilley C. N., Schmid R. W.,* Anal. Chem., **31**, 887 (1959).
9. *Perrin D. D.,* Masking and Demasking of Chemical Reactions, New York, Wiley-Interscience, 1970.

ГЛАВА 14

Равновесия в окислительно-восстановительных системах

Окислительно-восстановительные, или *редокс,* процессы включают перенос электронов от одного реагирующего вещества к другому. Титриметрические методы, основанные на реакциях переноса электронов, наиболее многочисленны и разнообразны по сравнению с методами, основанными на реакциях любого другого типа.

В процессе *окисления* происходит отдача, а в процессе *восстановления* — присоединение электронов. В любой окислительно-восстановительной реакции молярное отношение между окисляющимся и восстанавливающимся веществом таково, что число электронов, отданных одним веществом, равно числу электронов, принятых другим веществом. Это всегда следует учитывать при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Окисляющие реагенты, или *окислители,* обладают сильным сродством к электронам и окисляют другие вещества, отнимая у них электроны. В результате окислитель принимает электроны и сам при этом восстанавливается. *Восстанавливающие реагенты,* или *восстановители,* имеют слабое сродство к электронам и легко отдают электроны, восстанавливая другие вещества. В результате переноса электронов происходит окисление восстановителя.

Для того чтобы указать, какое из веществ присоединяет электроны, а какое отдает, удобно разделить окислительно-восстановительную реакцию на две части (т. е. на две *полуреакции*). Так, суммарная реакция

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

получается при объединении полуреакции окисления железа(II)

$$5Fe^{2+} \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + 5e$$

с полуреакцией восстановления перманганата

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Заметим, что для сокращения электронов в суммарной реакции первую полуреакцию необходимо было умножить на 5.

Правила составления полуреакций те же, что для обычных реакций: число атомов каждого элемента, а также их суммарный заряд в обеих частях уравнения должны быть одинаковы.

Окислительно-восстановительные реакции могут происходить вследствие прямого переноса электронов от донора к акцептору. Так, при погружении цинковой пластинки в раствор сульфата

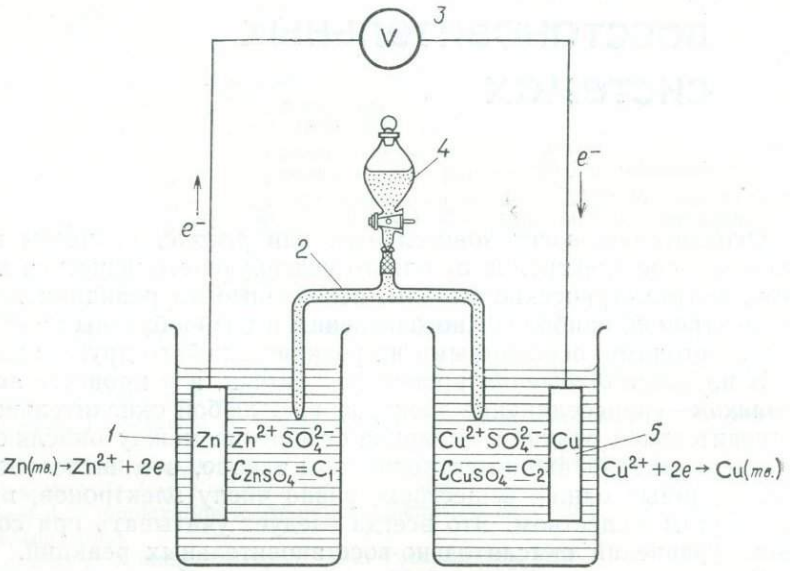


Рис. 14-1. Схематическое изображение гальванического элемента.
1 — цинковый анод; *2* — солевой мостик; *3* — устройство для измерения напряжения; *4* — насыщенный KCl; *5* — медный катод.

меди(II) ионы меди(II) мигрируют к поверхности цинковой пластинки и восстанавливаются на ней:

$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu\ (тв.),$$

а химически эквивалентное количество цинка окисляется:

$$Zn\ (тв.) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e.$$

Общий процесс описывается суммой этих полуреакций. Отличительная особенность окислительно-восстановительных полуреакций состоит в том, что перенос электронов, а следовательно, и общая реакция могут идти даже в тех случаях, если донор и акцептор отделены друг от друга. В установке, изображенной на рис. 14-1, цинковую пластинку отделяют от ионов меди(II) *солевым мостиком,* представляющим U-образную трубку, заполненную насыщенным раствором хлорида калия. Несмотря на то что реагирующие вещества разделены, электроны переносятся от металлического

цинка к ионам меди(II). Этот перенос осуществляется с помощью внешнего металлического проводника. Можно ожидать, что окислительно-восстановительная реакция будет продолжаться до тех пор, пока концентрации ионов меди(II) и цинка не достигнут уровня, соответствующего равновесию:

$$Zn\,(тв.) + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu\,(тв.)$$

При достижении этого условия поток электронов прекращается. *Важно отметить, что суммарная реакция и положение равновесия не зависят от того, какими путями осуществляется процесс.*

Основные понятия электрохимии

На рис. 14-1 изображена *электрохимическая ячейка.* Она представляет собой источник электрической энергии, возникающей вследствие того, что реагирующие вещества участвуют в переносе электронов и тем самым способствуют достижению состояния равновесия. Потенциал, устанавливающийся между цинковым и медным электродами, служит мерой движущей силы реакции и его легко измерить подходящим измерительным прибором *V*, включенным в цепь, как показано на рисунке. Мы увидим, что потенциал электрохимической ячейки непосредственно определяется константой равновесия данного окислительно-восстановительного процесса, а также степенью отличия концентраций реагирующих частиц от равновесных величин. Измерение потенциалов — важный источник получения данных для расчета констант равновесия окислительно-восстановительных реакций. Желательно поэтому изучить более подробно устройство и поведение электрохимических ячеек, а также способы измерения возникающих в них потенциалов.

Ячейки

Ячейка состоит из пары проводников, или электродов, обычно металлических, каждый из которых погружен в раствор электролита. Если электроды расположены так, как показано на рис. 14-1, и по проводнику течет ток, то на поверхности одного электрода происходит окисление, а на поверхности другого — восстановление.

Гальваническим, или *вольтовым,* элементом называется ячейка, являющаяся источником электрической энергии. Для работы *электролитической* ячейки, напротив, требуется внешний источник энергии. Ячейка, изображенная на рис. 14-1, обеспечивает самопроизвольный перенос электронов от цинкового электрода к медному при помощи внешнего проводника, следовательно, это гальванический элемент.

Этот же элемент может действовать и как электролитическая ячейка, если во внешнюю цепь подключить сухой элемент или дру-

гой источник тока, чтобы электроны двигались через ячейку в противоположном направлении. В этих условиях возможно растворение меди и выделение цинка. На протекание этих процессов расходовалась бы энергия сухого элемента.

Обратимые и необратимые ячейки. Часто, как, например, в случае ячейки, показанной на рис. 14-1, изменение направления тока приводит просто к изменению направления химических реакций, протекающих на электродах. Такую ячейку называют электрохимически *обратимой.* Для других ячеек реверсирование тока вызывает протекание совершенно иных реакций на одном или на обоих электродах. Такие ячейки называют *необратимыми.*

Прохождение тока через ячейку. В различных частях ячейки, изображенной на рис. 14-1, электрический ток переносится тремя совершенно различными способами. В электродах и внешнем проводнике переносчиками тока служат электроны, движущиеся от цинка к меди. В растворах ток переносится за счет миграции и положительно, и отрицательно заряженных ионов. Таким образом, ионы цинка, водорода и другие положительно заряженные частицы мигрируют от цинкового электрода по мере того, как он окисляется; аналогично отрицательно заряженные ионы притягиваются к этому электроду избытком положительно заряженных ионов, образующихся в результате электрохимического процесса. В солевом мостике ток переносится главным образом ионами калия, движущимися в направлении медного электрода, и хлорид-ионами, движущимися в направлении цинкового электрода.

Третий способ переноса тока осуществляется на поверхности обоих электродов. В этом случае окислительная или восстановительная реакция приводит к тому, что сочетание ионной проводимости раствора с электронной проводимостью электродов образует замкнутую цепь, по которой может протекать ток.

Электродные процессы

Далее рассмотрим ячейки, составленные из двух *полуэлементов,* каждый из которых связан с процессом, протекающим на одном из электродов. Следует, однако, подчеркнуть, что работа одного из полуэлементов независимо от другого невозможна, так же как невозможно и измерение потенциала индивидуального полуэлемента.

Анод и катод. В *любой* электрохимической ячейке *электрод, на котором происходит окисление,* называют *анодом,* а *электрод, на котором происходит восстановление, — катодом.*

Обычные катодные реакции иллюстрируются следующими уравнениями:

$$Ag^+ + e \longrightarrow Ag\,(\text{тв.}),$$
$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2\,(\text{газ}),$$
$$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+},$$
$$NO_3^- + 10H^+ + 8e \longrightarrow NH_4^+ + 3H_2O.$$

Все приведенные реакции могут происходить на поверхности инертного катода, например платинового. Из растворов, не содержащих других легко восстанавливающихся веществ, часто выделяется водород.

Типичные примеры анодных реакций:

$$Cd\,(\text{тв.}) \longrightarrow Cd^{2+} + e,$$
$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2\,(\text{газ}) + 2e,$$
$$Fe^{2+} \longrightarrow F^{3+} + e,$$
$$2H_2O \longrightarrow O_2\,(\text{газ}) + 4H^+ + 4e.$$

Последняя реакция часто наблюдается в растворах, не содержащих других легко окисляющихся веществ.

Знаки электродов. Чтобы указать направление потока электронов во время работы ячейки, электродам часто приписывают положительные или отрицательные знаки. Это приводит к неоднозначности, особенно при отнесении знаков к анодным или катодным процессам. В гальваническом элементе отрицательным будет тот электрод, от которого во внешней цепи течет поток электронов (см. рис. 14-1). В электролитической ячейке отрицательным будет электрод, притягивающий электроны от внешнего источника. Так, в ячейке, применяемой для электролитического выделения цинка, отрицательным будет тот электрод, на котором выделяется цинк, т. е. *катод*. Ясно, что знак, приписываемый, скажем, аноду, зависит от того, имеем ли мы дело с электролитической ячейкой или с гальваническим элементом. Но независимо от знака, анод — это электрод, на котором происходит окисление, а катод — электрод, на котором происходит восстановление. Для исключения неопределенности при описании электродных функций предпочтительно использовать именно эти термины, а не положительные или отрицательные знаки.

Электродный потенциал

Возвращаясь вновь к гальваническому элементу, изображенному на рис. 14-1, видим, что движущая сила реакции

$$Zn\,(\text{тв.}) + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu\,(\text{тв.}) + Zn^{2+}$$

проявляется как электродвижущая сила, или напряжение между двумя электродами. Эта сила есть сумма двух потенциалов, называемых *потенциалами полуреакций* или просто электродными потенциалами; один из них связан с полуреакцией, протекающей на аноде, а другой — с полуреакцией на катоде.

Нетрудно показать, каким образом можно получить информацию об *относительных* величинах потенциалов полуреакций. Например, если бы мы в ячейке, изображенной на рис. 14-1, поместили слева кадмиевый электрод, погруженный в раствор сульфата кадмия, показания вольтметра были бы приблизительно на 0,4 В меньше, чем для первоначальной ячейки. Поскольку медный электрод не изменился, логично приписать уменьшение напряжения изменению анодной реакции и заключить, что потенциал полуреакции окисления кадмия приблизительно на 0,4 В меньше потенциала полуреакции окисления цинка. Аналогичным образом, заменяя левый полуэлемент, можно сравнить движущие силы и других полуреакций относительно медного электрода.

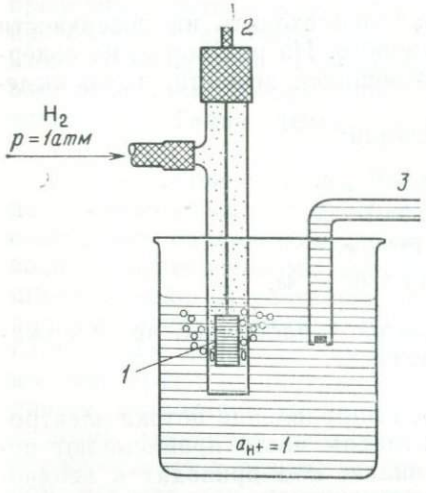


Рис. 14-2. Стандартный водородный электрод (СВЭ)

1 — платиновый электрод, покрытый платиновой чернью; *2* — электрический проводник; *3* — солевой мостик.

Такой способ не позволяет получить абсолютные величины потенциалов полуреакций. Действительно, способа определения таких величин не существует, поскольку все измерительные устройства определяют только *разность* потенциалов. Чтобы измерить эту разность, один провод измерительного устройства присоединяют к изучаемому электроду; чтобы замкнуть цепь, второй провод следует привести в соприкосновение с раствором. Это неизбежно приводит к возникновению границы раздела электрод — раствор, действующей как второй полуэлемент, в *котором при протекании тока, необходимого для измерения потенциала, также должна идти химическая реакция.* Таким образом, мы измеряем не абсолютное значение потенциала, а скорее сумму искомого потенциала и потенциала полуэлемента, являющегося контактом между измерительным устройством и раствором.

Невозможность измерения абсолютных значений потенциалов полуреакций не является серьезной помехой, поскольку ценны как

раз относительные потенциалы полуреакций. Зная относительные потенциалы полуреакций, можно рассчитать потенциал элемента; кроме того, они применяются при вычислении констант равновесия.

Стандартный водородный электрод. Для получения сопоставимых относительных потенциалов полуреакций необходимо сравнить все электродные потенциалы с общим стандартом. Электрод сравнения должен иметь относительно простую конструкцию, быть обратимым и обладать постоянным и воспроизводимым потенциалом для данного набора экспериментальных условий.

Таким требованиям отвечает стандартный водородный электрод (СВЭ), изображенный на рис. 14-2, применяемый обычно в качестве универсального стандарта. Это — типичный *газовый электрод.*

Водородный электрод состоит из кусочка платиновой фольги (покрытого, или *платинированного,* тонко измельченной платиной для увеличения поверхности), погруженного в раствор кислоты с постоянной активностью ионов водорода и обтекаемого током водорода при постоянном давлении. Платина не принимает участия в электрохимической реакции и служит только для переноса электронов. Полуреакцию, ответственную за перенос тока через поверхность раздела, можно записать в виде

$$H_2\,(\text{газ}) \rightleftharpoons 2H^+ + 2e.$$

В качестве предварительной стадии процесс, несомненно, включает растворение молекулярного водорода; общее равновесие, таким образом, складывается из двух последовательных равновесных стадий:

$$H_2\,(\text{газ}) \rightleftharpoons H_2\,(\text{нас. раствор}),$$
$$H_2\,(\text{нас. раствор}) \rightleftharpoons 2H^+ + 2e.$$

Непрерывное пропускание газа при постоянном давлении обеспечивает получение раствора с постоянной концентрацией молекулярного водорода.

Водородный электрод может служить либо анодом, либо катодом в зависимости от того, какой полуэлемент находится в паре с ним. В первом случае водород окисляется до ионов водорода; в последнем имеет место обратная реакция. Следовательно, в соответствующих условиях водородный электрод электрохимически обратим.

Потенциал водородного электрода зависит от температуры, концентрации ионов водорода (более правильно — активности) в растворе и давления водорода на поверхности электрода. Эти параметры следует определять с особой тщательностью, чтобы данная полуреакция служила в качестве эталона. Для *стандартного* (его называют также *нормальным*) *водородного* электрода необходимо, чтобы активность ионов водорода была равна единице, а парциаль-

ное давление водорода — одной атмосфере. *Для удобства потенциал стандартного водородного электрода принимают равным точно нулю вольт при любой температуре.*

Широкое применение находят и некоторые другие электроды сравнения, более удобные для серийных измерений. Некоторые из них описаны в гл. 17.

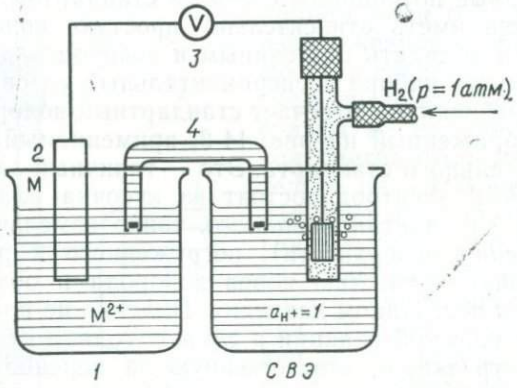


Рис. 14-3. Схематическое изображение установки для измерения потенциалов электродов относительно стандартного водородного электрода (СВЭ).
1 — раствор соли М; *2* — металлический электрод М; *3* — устройство для измерения напряжения; *4* — солевой мостик; *5* — СВЭ.

Измерение электродных потенциалов. Ячейку, подобную изображенной на рис. 14-3, можно использовать для измерения относительного потенциала полуреакции. В ней один полуэлемент состоит из стандартного водородного электрода, другой — из электрода, потенциал которого должен быть определен. Соединяя оба полуэлемента солевым мостиком, замыкаем цепь; солевой мостик предотвращает прямое взаимодействие содержимого обоих полуэлементов. Влияние солевого мостика на потенциал ячейки обычно пренебрежимо мало.

Левый полуэлемент ячейки на рис. 14-3 состоит из чистого металла, находящегося в контакте с раствором его ионов. Электродную реакцию можно представить уравнением

$$M\,(тв.) \rightleftharpoons M^2 + 2e$$

или обратным. Для металлического кадмия, погруженного приблизительно в одномолярный раствор ионов кадмия, потенциал, измеряемый прибором V, составит около 0,4 В. Кроме того, поскольку кадмий служит анодом, во внешней цепи поток электронов будет направлен от этого электрода к водородному. Полуреак-

ции, протекающие в гальваническом элементе, можно записать так:

$$Cd\ (тв.) \rightleftarrows Cd^{2+} + 2e \quad \text{на аноде,}$$
$$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2\ (газ) \quad \text{на катоде,}$$

а суммарную реакцию:

$$Cd\ (тв.) + 2H^+ \rightleftarrows Cd^{2+} + H_2\ (газ).$$

Если кадмиевый электрод заменить цинковым, погруженным в одномолярный раствор ионов цинка, наблюдаемый потенциал будет чуть меньше 0,8 В. Металлический электрод вновь станет анодом. Бóльшая величина потенциала отражает более высокую способность цинка к окислению. Разность между этим потенциалом и потенциалом кадмиевого электрода является количественной мерой относительной восстановительной способности этих двух металлов.

Поскольку потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю, потенциалы обеих полуреакций равны соответственно 0,4 и 0,8 В относительно данного электрода сравнения. Эти величины в действительности являются потенциалами электрохимических ячеек, в которых стандартный водородный электрод служит общим эталоном.

Если полуэлемент на рис. 14-3 состоит из медного электрода, погруженного в одномолярный раствор ионов меди(II), возникает потенциал, равный примерно 0,3 В. Однако в отличие от двух предыдущих примеров медь способна выделяться на электроде, и поэтому поток электронов во внешней цепи при ее замыкании будет направлен от водородного электрода к медному электроду. Самопроизвольная реакция в такой ячейке протекает в противоположном направлении по сравнению с ячейками, рассмотренными ранее:

$$Cu^{2+} + H_2\ (газ) \rightleftarrows Cu\ (тв.) + 2H^+.$$

Таким образом, металлическая медь является более слабым восстановителем, чем цинк, или кадмий, или *ион водорода*. Как и прежде, наблюдаемый потенциал является количественной мерой восстановительной способности.

Чтобы сравнить потенциал медного электрода с потенциалами цинкового и кадмиевого электродов, необходимо указать направление полуреакции относительно электрода сравнения. Для этого приписывают потенциалу положительный или отрицательный знак, чтобы потенциал медного электрода имел знак, противоположный знакам двух других электродных потенциалов. *Выбор знаков* электродных потенциалов делается *чисто произвольно,* однако следует все же условиться относительно выбора знаков.

Соглашение о знаках электродных потенциалов. Не удивительно, что произвольный выбор знаков привел к появлению противоречий и путаницы в процессе развития электрохимии. В 1953 г. в Стокгольме Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) попытался разрешить эти противоречия. Соглашение о знаках, принятое на этом конгрессе, иногда называют соглашением ИЮПАК или Стокгольмским; появилась надежда, что в будущем оно станет общепринятым. Мы всегда будем придерживаться этого соглашения.

Любое соглашение о знаках должно быть основано на выборе единственного способа записи полуреакции — либо в форме окисления, либо в форме восстановления. Согласно соглашению ИЮПАК, термин *электродный потенциал* (или, более правильно, *относительный электродный потенциал*) относится исключительно к полуреакциям, записанным в форме восстановления. Нет возражений против применения термина *окислительный потенциал* к процессам, протекающим на электроде в противоположном направлении, но в этом случае окислительный потенциал не следует называть электродным.

За знак электродного потенциала принимают действительный знак изучаемого электрода относительно стандартного водородного электрода. Так, цинковый и кадмиевый электроды ведут себя как аноды, от которых поток электронов во внешней цепи направлен к стандартному водородному электроду. Эти металлические электроды служат, таким образом, отрицательными полюсами гальванических элементов, и их электродным потенциалам *приписывают* отрицательные знаки. Таким образом,

$$Zn^{2+} + 2e \longrightarrow Zn\,(\text{тв.}), \quad E = -0{,}8\,\text{В};$$
$$Cd^{2+} + 2e \longrightarrow Cd\,(\text{тв.}), \quad E = -0{,}4\,\text{В}.$$

Потенциалу медного электрода, наоборот, приписывают положительный знак, поскольку он является катодом в гальваническом элементе, составленном из этого электрода и водородного электрода; электроны во внешней цепи направлены к медному электроду. Он является, таким образом, положительным полюсом гальванического элемента:

$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu\,(\text{тв.}), \quad E = +0{,}3\,\text{В}.$$

Важно отметить, что в любом случае полуреакцию, соответствующую данному потенциалу, *записывают в форме реакции восстановления.* Для первых двух, однако, самопроизвольными реакциями являются реакции окисления. Поэтому очевидно, что *знак электродного потенциала указывает, будет ли процесс восстановления протекать самопроизвольно относительно стандартного водородного электрода.* Так, положительный знак медного электрода означает, что реакция

$$Cu^{2+} + H_2 \rightleftharpoons Cu\,(\text{тв.}) + 2H^+$$

при обычных условиях протекает слева направо. С другой стороны, отрицательный знак электродного потенциала цинка означает, что аналогичная реакция

$$Zn^{2+} + H_2 \rightleftarrows 2H^+ + Zn\ (тв.)$$

не протекает, так как ее равновесие смещено в сторону образования продуктов, указанных слева.

Хотя соглашение ИЮПАК было принято еще в 1953 г., во многих учебниках и справочниках приводятся электродные потенциалы, не соответствующие этому соглашению. Например, в превосходных таблицах окислительно-восстановительных потенциалов Латимера [1] находим:

$$Zn\ (тв.) \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e, \quad E = +0{,}76\ В;$$
$$Cu\ (тв.) \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e, \quad E = -0{,}34\ В.$$

Для того чтобы превратить эти окислительные потенциалы в электродные потенциалы в соответствии с рекомендациями ИЮПАК, нужно мысленно 1) выразить полуреакции в форме реакций восстановления и 2) изменить знаки потенциалов.

В таблицах стандартных потенциалов не всегда указано, использовано ли соглашение о знаках. Это легко определить, однако, рассмотрев какую-либо знакомую полуреакцию и обратив внимание на ее направление и знак потенциала. Если необходимо, табличные данные изменяют, чтобы привести их в соответствие с соглашением ИЮПАК. Например, все должны помнить, что по соглашению ИЮПАК такие сильные окислители, как хлор, имеют высокие положительные электродные потенциалы. Следовательно, реакция

$$Cl_2\ (газ) + 2e \rightleftarrows 2Cl^-, \quad E = +1{,}36\ В$$

протекает самопроизвольно по отношению к стандартному водородному электроду. Знак потенциала и направление этой полуреакции в таблице могут служить указанием, следует ли делать изменения, чтобы привести данные таблицы в соответствие с соглашением ИЮПАК.

Влияние концентрации на электродные потенциалы. Электродный потенциал зависит от концентрации, поскольку он является мерой движущей силы полуреакции. Так, в концентрированных растворах ионы меди(II) восстанавливаются до элементного состояния значительно легче, чем в разбавленных. Поэтому с повышением концентрации раствора электродный потенциал этого процесса будет также возрастать. В общем случае концентрации реагирующих веществ и продуктов полуреакции оказывают заметное влияние на величину электродного потенциала; теперь следует обсудить количественный аспект влияния.

Рассмотрим обобщенную обратимую полуреакцию

$$aA + bB + \ldots + ne \rightleftarrows cC + dD + \ldots,$$

где прописными латинскими буквами обозначены реагирующие вещества (заряженные или незаряженные); e — электроны; курсивными латинскими буквами выделено число молей каждого вещества, участвующего в реакции. Теоретически, а также экспериментально можно показать, что потенциал E для этого процесса определяется отношением

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}, \qquad (14\text{-}1)$$

где E^0 — константа, называемая *стандартным электродным потенциалом,* характеризующая каждую отдельную полуреакцию; R — газовая постоянная, равная 8,314 В·Кл·К$^{-1}$·моль$^{-1}$; T — абсолютная температура; n — число электронов, участвующих в полуреакции; F — фарадей (96500 Кл); ln — натуральный логарифм, равный 2,303 $\lg_{10}$.

После подстановки численных значений констант и перехода к десятичным логарифмам уравнение (14-1) принимает вид (при 25 °С)

$$E = E^0 - \frac{0{,}0591}{n} \lg \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}. \qquad (14\text{-}2)$$

Здесь a — активность веществ, участвующих в полуреакции. Во многих случаях замена активности концентрацией не приводит к существенной ошибке. Таким образом, если вещество растворимо,

$$a \cong \text{концентрация в моль/л}.$$

Если реагирующее вещество газообразное,

$$a \cong \text{парциальное давление газа в атм}.$$

Если одна из форм реагирующего вещества является чистой твердой фазой или чистой жидкостью, то по определению

$$a = 1.$$

В основу последнего утверждения положен приведенный выше закон — активность чистого твердого вещества (или чистой жидкости) постоянна, поэтому влияние твердого вещества постоянно и его можно учесть константой E^0. Поскольку концентрация воды, служащей растворителем, значительно выше концентраций других участников реакции, практически во всех случаях можно полагать, что активность воды остается постоянной, хотя вода и участвует

в полуреакции. Ее влияние обычно учитывается величиной E^0. Поэтому если вода входит в уравнение (14-2), то

$$a_{H_2O} = 1.$$

Уравнение (14-1) называется *уравнением Нернста* в честь электрохимика девятнадцатого столетия. Применение уравнения Нернста иллюстрируется следующими примерами:

1) $$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn\,(тв.),$$

$$E = E^0 - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{1}{a_{Zn^{2+}}}.$$

Активность элементного цинка по определению равна единице, и поэтому электродный потенциал обратно пропорционален логарифму активности ионов цинка в растворе.

2) $$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+},$$

$$E = E^0 - \frac{0{,}0591}{1} \lg \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}.$$

Этот электродный потенциал можно измерить, погрузив инертный металлический электрод в раствор, содержащий железо(II) и железо(III). Потенциал зависит от отношения активностей этих ионов.

3) $$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2\,(газ),$$

$$E = E^0 - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{p_{H_2}}{a^2_{H^+}}.$$

Здесь p_{H_2} — парциальное давление водорода (в атм) на поверхности электрода. Обычно p_{H_2} очень близко к атмосферному давлению.

4) $$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O,$$

$$E = E^0 - \frac{0{,}0591}{6} \lg \frac{a^2_{Cr^{3+}}}{a_{Cr_2O_7^{2-}}\, a^{14}_{H^+}}.$$

В данном случае потенциал зависит не только от активностей ионов хрома(III) и бихромат-ионов, но и от активности ионов водорода.

5) $$AgCl\,(тв.) + e \rightleftarrows Ag\,(тв.) + Cl^-,$$

$$E = E^0 - \frac{0{,}0591}{1} \lg \frac{a_{Cl^-}}{1}.$$

Эта полуреакция, описывающая поведение серебряного электрода, погруженного в раствор хлорид-ионов, *насыщенный* хлоридом серебра, является суммой двух реакций:

$$AgCl\,(тв.) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-,$$

$$Ag^+ + e \rightleftarrows Ag\,(тв.)$$

В данном случае активности и металлического серебра, и хлорида серебра равны единице по определению. Потенциал серебряного электрода будет зависеть только от активности хлорид-ионов.

Необходимо сделать одно дополнительное замечание по поводу применения уравнения Нернста. Хотя это и не вытекает из уравнения Нернста, отношение под знаком логарифма является величиной безразмерной. Каждый член частного является фактически отношением активности соединения к активности его в стандартном состоянии, которую мы произвольно приравняли единице (см. гл. 3). Так, для полуреакции в третьем примере

$$E = E^0 - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{p_{H_2}/(p_{H_2})_0}{a^2_{H^+}/(a_{H^+})^2_0} = E^0 - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{p_{H_2}/1{,}00}{a^2_{H^+}/(1{,}00)^2}.$$

Здесь $(p_{H_2})_0$ — парциальное давление водорода в стандартном состоянии, равное 1,00 атм; $(a_{H^+})_0$ — активность ионов водорода в стандартном состоянии, 1,00 моль/л. Поэтому они сокращаются.

Стандартный электродный потенциал. Рассмотрение уравнений (14-1) или (14-2) показывает, что константа E^0 равна потенциалу полуреакции, если логарифмический член равен нулю. Это условие выполняется всякий раз, когда активности под знаком логарифма равны единице; один из таких случаев реализуется тогда, когда активности всех реагирующих веществ и продуктов равны. Таким образом, *стандартный потенциал — это электродный потенциал полуреакции (относительно СВЭ) при условии, что активности всех реагентов и продуктов равны единице.*

Стандартный электродный потенциал — важная физическая константа, являющаяся количественной мерой относительной движущей силы полуреакции. Следует помнить несколько фактов, относящихся к этой константе. Во-первых, электродный потенциал зависит от температуры; если это имеет значение, то должна быть указана температура, при которой определяют потенциал. Во-вторых, стандартный электродный потенциал — относительная величина в том смысле, что он фактически является потенциалом электрохимической ячейки, в которой анодом служит раз и навсегда выбранный электрод сравнения, т. е. стандартный водородный электрод, потенциал которого принят равным нулю вольт. В-третьих, стандартному электродному потенциалу приписывают знак проводника, находящегося в контакте с изучаемым полуэлементом при конкретных активностях и при условии, что эта ячейка функционирует как гальванический элемент. Наконец, стандартный потенциал есть мера движущей силы полуреакции. По существу, он не зависит от формы записи, используемой для выражения процесса, соответствующего данной полуреакции. Для процесса

$$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag\,(тв.) \qquad E^0 = +0{,}799\,В$$

потенциал определяется *активностью* ионов серебра независимо от того, записана ли полуреакция так, как это сделано выше, или, например, так:

$$100Ag^+ + 100e \rightleftarrows 100Ag\,(тв.), \quad E^0 = +0{,}799\,В.$$

Конечно, уравнение Нернста должно быть согласовано с записью полуреакции. Для первой из них уравнение Нернста следует записать в виде

$$E = 0{,}799 - \frac{0{,}0591}{1} \lg \frac{1}{a_{Ag^+}},$$

а для второй

$$E = 0{,}799 - \frac{0{,}0591}{100} \lg \frac{1}{a_{Ag^+}^{100}}.$$

Известны стандартные потенциалы для очень большого числа полуреакций. Многие из них определены непосредственно по э. д. с. ячеек, в которых в качестве второго электрода служил стандартный водородный электрод. Однако E^0 можно рассчитать из данных изучения равновесий окислительно-восстановительных систем и из термодинамических данных, относящихся к этим реакциям. Многие литературные данные получены именно так. Имеются два авторитетных справочника по стандартным потенциалам [1, 2].

Таблица 14-1

Стандартные электродные потенциалы[a]

Полуреакция	E^0 при 25°С, В
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
Cl_2(газ) $+ 2e \rightleftarrows 2Cl^-$	+1,359
$Ag^+ + e \rightleftarrows Ag$(тв.)	+0,799
$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$	+0,771
$I_3^- + 2e \rightleftarrows 3I^-$	+0,536
$AgCl$(тв.) $+ e \rightleftarrows Ag$(тв.) $+ Cl^-$	+0,222
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e \rightleftarrows Ag$(тв.) $+ 2S_2O_3^{2-}$	+0,010
$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$(газ)	0,000
$Cd^{2+} + 2e \rightleftarrows Cd$(тв.)	−0,403
$Cr^{3+} + e \rightleftarrows Cr^{2+}$	−0,41
$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$(тв.)	−0,763

[a] Более подробный список дан в приложении 2.

В табл. 14-1 приведено несколько стандартных электродных потенциалов; более полный их перечень дан в приложении 2. В этих таблицах в верхней части левого столбца расположены наиболее легко восстанавливающиеся вещества, на что указывают высокие положительные значения E^0. Эти вещества являются, таким образом, наиболее сильными окислителями. При движении сверху вниз каждое последующее вещество является менее сильным акцептором электронов, чем предыдущее. Полуреакции, расположенные внизу таблицы, характеризуются минимальной способностью протекать в указанном направлении; напротив, они стремятся идти в противоположном направлении, т. е. в сторону окисления. Наиболее сильными восстановителями, таким образом, являются вещества, расположенные в нижнем правом углу таблицы стандартных потенциалов.

По величинам стандартных потенциалов химик может качественно оценить глубину протекания и направление окислительно-восстановительной реакции между табулированными веществами. Из табл. 14-1 ясно, например, что цинк окисляется легче, чем кадмий, и на пластинке цинка, погруженной в раствор ионов кадмия, будет выделяться металлический кадмий. Наоборот, кадмий не способен восстанавливать ионы цинка. Из табл. 14-1 видно также, что железо(III) является более сильным окислителем, чем триодид-ион, и можно поэтому предсказать, что в растворе, содержащем равновесную смесь железа(III), иодида, железа(II) и триодид-ионов, будут преобладать последние два.

Вычисление потенциалов полуреакций из величин E^0. Следующие примеры иллюстрируют применение уравнения Нернста для вычисления потенциалов полуреакций.

Пример. Чему равен потенциал кадмиевого электрода, погруженного в 0,0100 М раствор Cd^{2+}?

В табл. 14-1 находим

$$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd\,(\text{тв.}), \qquad E^0 = -0{,}403\ \text{В},$$

поэтому

$$E = E^0 - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{1}{a_{Cd^{2+}}}.$$

Заменив активность ионов Cd^{2+} концентрацией, получим

$$E = -0{,}403 - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{1}{0{,}0100} = -0{,}403 - \frac{0{,}0591}{2}(+2{,}0) = -0{,}462\ \text{В}.$$

Знак потенциала определяет направление полуреакции в элементе, составленном из кадмиевого и стандартного водородного электродов. Отрицательный знак потенциала указывает, что самопроизвольно протекает обратная реакция:

$$Cd\,(\text{тв.}) + 2H^+ \rightleftharpoons H_2\,(\text{газ}) + Cd^{2+}.$$

Заметим, что найденный потенциал более отрицателен, чем стандартный потенциал данной полуреакции. Из закона действия масс следует, что при понижении концентрации ионов кадмия протекание полуреакции затрудняется.

Пример. Рассчитайте потенциал платинового электрода, погруженного в 0,0100 М раствор KBr, насыщенный Br_2.

Рассмотрим полуреакцию

$$Br_2\,(ж.) + 2e \rightleftarrows 2Br^-, \quad E^0 = 1{,}065\ В.$$

Обозначение «ж» в уравнении указывает на то, что водный раствор содержит избыток *жидкого* Br_2. Таким образом, суммарный процесс складывается из двух равновесий:

$$Br_2\,(ж.) \rightleftarrows Br_2\,(нас.\ водн.\ раствор),$$

$$Br_2\,(нас.\ водн.\ раствор) + 2e \rightleftarrows 2Br^-.$$

Запишем уравнение Нернста для суммарного процесса:

$$E = 1{,}065 - \frac{0{,}0591}{2}\lg\frac{a^2_{Br^-}}{1{,}00},$$

Активность жидкого Br_2 постоянна и по определению равна 1,00, поэтому

$$E = 1{,}065 - \frac{0{,}0591}{2}\lg(0{,}0100)^2 = 1{,}065 - \frac{0{,}0591}{2}(-4{,}00) = 1{,}183\ В.$$

Пример. Рассчитайте потенциал платинового электрода, погруженного в раствор, содержащий 0,0100 KBr и $1{,}00\cdot10^{-3}$ М Br_2.

В данном случае полуреакция, использованная в предыдущем примере, неприменима, *поскольку раствор не насыщен* Br_2. В приложении 2 находим полуреакцию

$$Br_2\,(водн.) + 2e \rightleftarrows 2Br^-, \quad E^0 = 1{,}087\ В.$$

Обозначение (водн.) указывает, что весь Br_2 находится в растворе. Таким образом, 1,087 В есть электродный потенциал полуреакции, когда активности Br^- и *раствора* Br_2 равны 1,00 моль/л. Однако растворимость Br_2 в воде при 25 °С составляет всего 0,18 моль/л. Таким образом, потенциал 1,087 В характеризует *гипотетическую систему,* которую нельзя получить экспериментально. Тем не менее этот потенциал полезен в том отношении, что он позволяет найти потенциал в случае ненасыщенного раствора Br_2:

$$E = 1{,}087 - \frac{0{,}0591}{2}\lg\frac{(1{,}00\cdot10^{-2})^2}{1{,}00\cdot10^{-3}} = 1{,}087 - \frac{0{,}0591}{2}\lg 0{,}100 = 1{,}117\ В.$$

Здесь активность Br_2 $(1{,}00\cdot10^{-3})$ меньше, чем в насыщенном растворе Br_2 (1,00).

Электродные потенциалы в присутствии реагентов, образующих малорастворимые или комплексные соединения. Реагенты, взаимодействующие с участниками электродного процесса, оказывают заметное влияние на величину потенциала. Например, стандартный электродный потенциал полуреакции $Ag^+ + e \rightleftarrows Ag$ (тв.) равен +0,799 В. Этот потенциал соответствует э. д. с. элемента, составленного из серебряного электрода, погруженного в раствор ионов

серебра с активностью, равной единице, и стандартного водородного электрода. Добавление к раствору ионов серебра хлорид-ионов приведет к изменению концентрации ионов серебра и соответственно к изменению электродного потенциала. Для иллюстрации рассмотрим следующий пример.

Пример. Рассчитайте потенциал серебряного электрода в растворе, насыщенном хлоридом серебра, с активностью хлорид-ионов, равной точно 1,00:

$$Ag^+ + e \rightleftarrows Ag\,(тв.), \quad E^0 = +0{,}799\ В.$$

$$E = +0{,}799 - 0{,}0591 \lg \frac{1}{a_{Ag^+}}.$$

По произведению растворимости AgCl можно рассчитать a_{Ag^+}:

$$a_{Ag^+} = \frac{ПР}{a_{Cl^-}}.$$

Подставляя последнее в уравнение Нернста, получаем

$$E = +0{,}799 - \frac{0{,}0591}{1} \lg \frac{a_{Cl^-}}{ПР}$$

Это уравнение можно переписать в виде

$$E = +0{,}799 + 0{,}0591 \lg ПР - 0{,}0591 \lg a_{Cl^-}. \qquad (14\text{-}3)$$

Подставив $a_{Cl^-} = 1{,}00$ и $ПР = 1{,}75 \cdot 10^{-10}$ для AgCl при 25,0 °С, находим

$$E = +0{,}222\ В.$$

Рассмотренный пример показывает, что потенциал полуреакции восстановления ионов серебра в присутствии хлорид-ионов уменьшается. Это вполне закономерно, поскольку способность ионов серебра к восстановлению уменьшается с понижением их концентрации.

Уравнение (14-3) описывает зависимость потенциала серебряного электрода от активности хлорид-ионов в растворе, насыщенном хлоридом серебра. *Если активность хлорид-ионов равна единице,* потенциал равен сумме двух констант и может рассматриваться как стандартный потенциал полуреакции

$$AgCl\,(тв.) + e \rightleftarrows Ag\,(тв.) + Cl^-, \quad E^0 = +0{,}222\ В,$$

где

$$E^0 = +0{,}799 + 0{,}0591 \lg ПР.$$

Уравнение Нернста для серебряного электрода в растворе, насыщенном хлоридом серебра, можно записать в виде

$$E = E^0 - 0{,}0591 \lg a_{Cl^-} = 0{,}222 - 0{,}0591 \lg a_{Cl^-}.$$

Таким образом, потенциал серебряного электрода, погруженного в *насыщенный раствор хлорида серебра,* можно описать *либо* с помощью уравнения для активности ионов серебра (используя стандартный электродный потенциал полуреакции ион серебра — серебро), *либо* с помощью уравнения для активности хлорид-ионов (используя стандартный электродный потенциал полуреакции хлорид серебра — серебро).

Аналогичным способом можно выразить потенциал серебряного электрода в растворе, содержащем ион, который образует с ионом серебра растворимый комплекс. Например, в растворе, содержащем тиосульфат-ион, протекает полуреакция

$$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e \rightleftharpoons Ag\,(тв.) + 2S_2O_3^{2-}.$$

Стандартный электродный потенциал этой полуреакции равен электродному потенциалу при условии, что активности комплекса и лиганда равны единице. Поступая аналогично тому, как было сделано в предыдущем примере, находим

$$E^0 = +0{,}799 + 0{,}0591 \lg \frac{1}{K},$$

где K — константа устойчивости комплекса.

В приложении 2 приведены данные для потенциала серебряного электрода в присутствии некоторых ионов. Подобная информация имеется и для других электродных систем. Эти данные часто упрощают вычисления потенциалов полуреакций.

Ячейки и потенциалы ячеек

Схематическое изображение ячеек. Для записи электрохимических ячеек химики часто прибегают к сокращениям. Например, ячейку, изображенную на рис. 14-1, можно представить в виде

$$Zn \mid ZnSO_4\,(C_1) \parallel CuSO_4\,(C_2) \mid Cu,$$

где C_1 и C_2 — концентрации обеих солей. Анод обычно записывают слева. Одной вертикальной чертой обозначают границу раздела фаз в ячейке. Возникающая между ними разность потенциалов включается в измеряемый потенциал ячейки. Двойной вертикальной чертой обозначена граница двух фаз, существующая на любом конце солевого мостика. Одна из них разделяет раствор $ZnSO_4$ и насыщенный KCl, другая — растворы KCl и $CuSO_4$. На каждой из этих границ возникает так называемый *потенциал жидкостного соединения,* обусловленный различием скоростей диффузии ионов через границу. Этот потенциал может достигать нескольких сотых долей вольта. Потенциалы на обеих внутренних поверхностях солевого мостика стремятся скомпенсировать друг друга, так что суммарное значение потенциала жидкостного соединения составляет несколько милливольт или меньше. Для решения задач в этой главе потенциалом жидкостного соединения можно пренебречь, не допуская при этом заметных ошибок.

Расчет потенциалов ячеек. Одно из важнейших применений стандартных электродных потенциалов заключается в использовании их для расчета потенциала гальванического элемента или потенциала, необходимого для работы электролитической ячейки. Эти

рассчитанные потенциалы (иногда называемые *термодинамическими потенциалами*) являются теоретическими в том смысле, что они относятся к ячейкам, в которых ток практически не протекает; если ток протекает, следует принимать во внимание дополнительные факторы.

Потенциал гальванического элемента, равный электродвижущей силе ячейки, можно получить из потенциалов полуэлементов:

$$E_{\text{яч}} = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}},$$

где $E_{\text{анод}}$ и $E_{\text{катод}}$ — *электродные потенциалы* двух полуреакций, составляющих ячейку.

Рассмотрим ячейку

$$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4\,(a_{\text{Zn}^{2+}} = 1{,}00) \parallel \text{CuSO}_4\,(a_{\text{Cu}^{2+}} = 1{,}00) \mid \text{Cu}.$$

Суммарный процесс в ячейке заключается в окислении элементного цинка до ионов цинка и восстановлении ионов меди(II) до металла. Поскольку активности обоих ионов равны единице, стандартные потенциалы полуреакций равны электродным потенциалам. Из схемы ячейки следует также, что цинковый электрод служит анодом. Используя значения E^0 из табл. 14-1, находим

$$E_{\text{яч}} = +0{,}337 - (-0{,}763) = +1{,}100\ \text{В}.$$

Положительный знак потенциала ячейки указывает, что реакция

$$\text{Zn (тв.)} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu (тв.)}$$

протекает самопроизвольно, и эта ячейка является гальваническим элементом.

Если рассматриваемую ячейку представить в виде

$$\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}\,(a_{\text{Cu}^{2+}} = 1{,}00) \parallel \text{Zn}^{2+}\,(a_{\text{Zn}^{2+}} = 1{,}00) \mid \text{Zn},$$

то это означает, что медный электрод теперь служит анодом. Таким образом,

$$E_{\text{яч}} = -0{,}763 - (+0{,}337) = -1{,}100\ \text{В}.$$

Отрицательный знак указывает на невозможность протекания самопроизвольной реакции

$$\text{Cu (тв.)} + \text{Zn}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn (тв.)}.$$

Для того чтобы эта реакция протекала, требуется внешнее напряжение $>1{,}100$ В.

Пример. Рассчитайте теоретический потенциал ячейки

$$\text{Pt},\ \text{H}_2\,(0{,}80\ \text{атм}) \mid \text{HCl}\,(0{,}20\ \text{М}),\ \text{AgCl (нас.)} \mid \text{Ag}.$$

Запишем соответствующие полуреакции и их стандартные потенциалы:

$$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\ (\text{газ}), \quad E^0 = 0{,}000\ \text{В},$$

$$\text{AgCl (тв.)} + e \rightleftharpoons \text{Ag (тв.)} + \text{Cl}^-, \quad E^0 = +0{,}222\ \text{В}$$

Если предположить, что активности всех веществ равны их концентрациям, то для водородного электрода

$$E = 0{,}000 - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{0{,}80}{(0{,}20)^2} = -0{,}038\ \text{В},$$

и для хлорсеребряного электрода

$$E = +0{,}222 - 0{,}0591 \lg 0{,}20 = +0{,}263\ \text{В}.$$

Из схемы ячейки следует, что водородный электрод служит анодом, а хлорсеребряный — катодом, поэтому

$$E_{\text{яч}} = +0{,}263 - (-0{,}038) = +0{,}301\ \text{В}.$$

Положительный знак потенциала указывает, что реакция

$$H_2\,(\text{газ}) + 2AgCl\,(\text{тв.}) \longrightarrow 2H^+ + 2Ag\,(\text{тв.}) + 2Cl^-$$

протекает при разряде ячейки.

Пример. Рассчитайте потенциал, необходимый для выделения металлической меди из 0,010 М раствора $CuSO_4$, содержащего серную кислоту в количестве, создающем концентрацию ионов водорода $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.

Выделение меди происходит на катоде. Поскольку в растворе нет легко окисляющихся веществ, на аноде происходит реакция окисления H_2O с образованием O_2. Из таблицы стандартных потенциалов находим

$$Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu\,(\text{тв.}) \qquad E^0 = +0{,}337\ \text{В};$$

$$\frac{1}{2} O_2\,(\text{газ}) + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2O, \qquad E^0 = +1{,}23\ \text{В}.$$

Следовательно, для медного электрода

$$E = +0{,}337 - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{1}{0{,}010} = +0{,}278\ \text{В}.$$

Полагая, что давление O_2 равно 1,00 атм, находим, что потенциал кислородного электрода

$$E = +1{,}23 - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{1}{(1{,}0 \cdot 10^{-4})^2\,(1{,}00)^{1/2}} = +0{,}99\ \text{В}.$$

Поэтому

$$E_{\text{яч}} = +0{,}278 - 0{,}99 = -0{,}71\ \text{В}.$$

Таким образом, для протекания реакции

$$Cu^{2+} + H_2O \longrightarrow \frac{1}{2} O_2\,(\text{газ}) + 2H^+ + Cu\,(\text{тв.})$$

необходимо внешнее напряжение $>0{,}71$ В.

Расчет констант равновесий по стандартным электродным потенциалам

Изменение потенциала в процессе разряда элемента. Вновь рассмотрим гальванический элемент, в основе работы которого лежит реакция

$$Zn\,(\text{тв.}) + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu\,(\text{тв.})$$

Потенциал элемента всегда определяется уравнением

$$E_{эл} = E_{катод} - E_{анод},$$

Однако при протекании тока концентрация ионов цинка увеличивается, а концентрация ионов меди(II) уменьшается. Это приводит к смещению потенциала цинкового электрода к менее отрицательным значениям, а потенциала медного электрода — к менее положительным. Суммарный эффект состоит в уменьшении потенциала элемента. В конце концов концентрации достигнут таких величин, при которых будет невозможен перенос электронов. Потенциал элемента станет поэтому равным нулю, и система достигнет равновесия. При равновесии

$$E_{эл} = E_{катод} - E_{анод} = 0$$

или

$$E_{катод} = E_{анод}.$$

Это уравнение является основополагающим: *для окислительно-восстановительных систем при химическом равновесии электродные потенциалы (т. е. потенциалы восстановления) обеих полуреакций равны.*

Расчет констант равновесий. Рассмотрим окислительно-восстановительное равновесие

$$a\mathrm{A}_{red} + b\mathrm{B}_{ox} \rightleftarrows a\mathrm{A}_{ox} + b\mathrm{B}_{red},$$

для которого можно записать полуреакции

$$a\mathrm{A}_{ox} + ne \rightleftarrows a\mathrm{A}_{red},$$
$$b\mathrm{B}_{ox} + ne \rightleftarrows b\mathrm{B}_{red}.$$

Если компоненты этой системы находятся в химическом равновесии, то

$$E_A = E_B,$$

где E_A и E_B — электродные потенциалы обеих полуреакций. Выразим эти величины из уравнения Нернста; тогда *при равновесии*

$$E^0_A - \frac{0{,}0591}{n} \lg \frac{a^a_{A_{red}}}{a^a_{A_{ox}}} = E^0_B - \frac{0{,}0591}{n} \lg \frac{a^b_{B_{red}}}{a^b_{B_{ox}}}$$

После преобразования и объединения логарифмических членов получим

$$E^0_B - E^0_A = \frac{0{,}0591}{n} \lg \frac{a^a_{A_{ox}} a^b_{B_{red}}}{a^a_{A_{red}} a^b_{B_{ox}}}.$$

Это соотношение получено для *состояния равновесия,* и, следовательно, под знаком логарифма стоят активности при достижении

равновесия, т. е. *выведенное отношение есть константа равновесия:*

$$\lg K_p = \frac{n\left(E_B^0 - E_A^0\right)}{0{,}0591}. \qquad (14\text{-}4)$$

Пример. Рассчитайте константу равновесия реакции

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O.$$

Из таблицы стандартных потенциалов (приложение 2) находим

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O. \quad E^0_{MnO_4^-} = +1{,}51 \text{ В},$$

$$5Fe^{3+} + 5e \rightleftarrows 5Fe^{2+}, \quad E^0_{Fe^{3+}} = +0{,}771 \text{ В}.$$

Отметим, что в полуреакциях должно быть записано то же самое число молей реагирующих веществ, что и в уравненной суммарной реакции. В данном случае вторую полуреакцию необходимо было умножить на 5.

Так как при равновесии

$$E_{Fe^{3+}} = E_{MnO_4^-},$$

то

$$E^0_{Fe^{3+}} - \frac{0{,}0591}{5} \lg \frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5} = E^0_{MnO_4^-} - \frac{0{,}0591}{5} \lg \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}.$$

После преобразований получим

$$\frac{0{,}0591}{5} \lg \frac{[Mn^{2+}]\,[Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-]\,[Fe^{2+}]^5\,[H^+]^8} = E^0_{MnO_4^-} - E^0_{Fe^{3+}}$$

или

$$\lg K_p = \frac{5\,(1{,}51 - 0{,}77)}{0{,}0591} = 62{,}7$$

$$K_p = 10^{62{,}7} = 10^{0{,}7} \cdot 10^{62} = 5 \cdot 10^{62}.$$

Пример. Медную пластинку погрузили в 0,050 М раствор $AgNO_3$. Каков состав раствора при равновесии?

Составим уравнение реакции

$$Cu\,(тв.) + 2Ag^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + 2Ag\,(тв.).$$

Сначала рассчитаем константу равновесия этой реакции, а затем используем ее для определения состава раствора. Из таблицы стандартных потенциалов находим:

$$2Ag^+ + 2e \rightleftarrows 2Ag\,(тв.), \quad E^0_{Ag^+} = +0{,}799 \text{ В};$$

$$Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu\,(тв.), \quad E^0_{Cu^{2+}} = +0{,}337 \text{ В}.$$

Поскольку при равновесии

$$E_{Cu^{2+}} = E_{Ag^+},$$

то

$$E^0_{Cu^{2+}} - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{1}{[Cu^{2+}]} = E^0_{Ag^+} - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{1}{[Ag^+]^2},$$

$$\lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \frac{2\left(E^0_{Ag^+} - E^0_{Cu^{2+}}\right)}{0{,}0591} = 15{,}63$$

и

$$\frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = K_р = 4{,}3 \cdot 10^{15}.$$

Величина константы равновесия показывает, что выделились практически все ионы Ag^+. Концентрацию Cu^{2+} находим из уравнения

$$[Cu^{2+}] = \frac{1}{2}(0{,}050 - [Ag^+]).$$

Поскольку реакция протекает почти количественно, можно предположить, что $[Ag^+]$ мала, поэтому

$$[Cu^{2+}] \cong \frac{1}{2}(0{,}050) = 0{,}025 \text{ г-ион/л}.$$

Подставляя найденную величину в выражение для константы равновесия

$$\frac{0{,}025}{[Ag^+]^2} = 4{,}3 \cdot 10^{15},$$

находим, что

$$[Ag^+] = 2{,}4 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/л}$$

и

$$[Cu^{2+}] = \frac{1}{2}(0{,}050 - 2{,}4 \cdot 10^{-9}) \cong 0{,}025 \text{ г-ион/л}.$$

Потенциометрическое определение констант диссоциации, произведений растворимости и констант устойчивости комплексов

Было показано, что потенциал электрода определяется концентрациями веществ, участвующих в электродной реакции; таким образом, измерение потенциала полуреакции часто является удобным способом определения концентраций. Одно из важнейших достоинств этого метода состоит в том, что проведение измерений не оказывает заметного влияния на равновесия, существующие в растворе. Например, потенциал серебряного электрода, погруженного в раствор цианидного комплекса серебра, зависит только от активности ионов серебра. Специальный прибор позволяет измерить потенциал практически в отсутствие тока. Таким образом, в процессе измерения концентрация ионов серебра почти не изменится и состояние равновесия

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$$

также не нарушится.

Пример. Произведение растворимости малорастворимого соединения CuX_2 можно определить, насыщая 0,0100 М раствор NaX твердым CuX_2. После достижения равновесия этот раствор служит частью ячейки

$$Cu \mid CuX_2 \text{ (нас.)}, \quad NaX \text{ (0,0100 М)} \parallel \text{СВЭ}$$

Положим, что потенциал этой ячейки, измеренный с помощью медного электрода, служащего, как видно из схемы, анодом, равен 0,0103 В. Далее запишем

$$E_{яч} = E_{катод} - E_{анод},$$

$$0{,}0103 = 0{,}000 - \left(E^0_{Cu^{2+}} - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{1}{[Cu^{2+}]}\right),$$

$$0{,}0103 = -0{,}337 - \frac{0{,}0591}{2} \lg [Cu^{2+}].$$

Решив это уравнение, получим

$$[Cu^{2+}] = 1{,}7 \cdot 10^{-12} \text{ г-ион/л}.$$

Поскольку концентрация X^- равна 0,0100 г-ион/л, то

$$ПР = (1{,}7 \cdot 10^{-12})\,(0{,}0100)^2 = 1{,}7 \cdot 10^{-16}.$$

Любую электродную систему, чувствительную к концентрации ионов водорода в растворе, можно, по крайней мере теоретически, применять для определения констант диссоциации кислот и оснований. К этой категории относятся все полуэлементы, в которых участвуют ионы водорода. Однако для решения этой задачи были использованы только некоторые из них.

Пример. Рассчитайте константу диссоциации кислоты HP, если потенциал ячейки

$$Pt,\ H_2\,(1\text{ атм}) \mid HP\,(0{,}010\text{ М}),\quad NaP\,(0{,}030\text{ М}) \parallel СВЭ$$

равен 0,295 В.

Из схемы следует, что катодом служит стандартный водородный электрод, т. е. $E_{катод} = 0{,}000$ В. Для другой половины ячейки можно написать

$$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2\,(газ),$$

$$E_{анод} = 0{,}000 - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2}$$

и

$$E_{яч} = E_{катод} - E_{анод}.$$

$$0{,}295 = 0{,}000 - \left(0{,}000 - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2}\right) =$$

$$= \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{1{,}00}{[H^+]^2} = -\frac{2 \cdot 0{,}0591}{2} \lg [H^+].$$

После преобразования получим

$$[H^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л},$$

$$K_a = \frac{[H^+]\,[P^-]}{[HP]}.$$

Поскольку HP присутствует в основном в недиссоциированном виде,

$$K_a \cong \frac{(1{,}0 \cdot 10^{-5})\,(0{,}030)}{0{,}010} = 3{,}0 \cdot 10^{-5}.$$

Аналогичным способом можно определить константы устойчивости комплексных ионов. Так, для вычисления константы для комплекса $Ag(CN)_2^-$ надо измерить потенциал ячейки:

$$Ag \mid Ag(CN)_2^- (C_1), \quad CN^- (C_2) \parallel \text{СВЭ}$$

Концентрации C_1 и C_2 должны быть известны из условия приготовления ячейки. Затем эти величины вместе с измеренным потенциалом подставляют в уравнение Нернста для серебряного электрода и после преобразования находят искомую константу.

Некоторые ограничения применения стандартных электродных потенциалов

Примеры, рассмотренные в предыдущих параграфах, иллюстрируют применение уравнения Нернста для решения важных для химиков-аналитиков задач. Однако между вычисленными и экспериментально найденными потенциалами часто наблюдается заметное расхождение; для разумного применения расчетных потенциалов необходимо выявить источники ошибок и оценить степень их влияния на результаты расчетов.

Использование концентраций вместо активностей. Обычно в уравнении Нернста целесообразно заменять активности равновесными концентрациями, несмотря на то что с увеличением ионной силы расхождение между этими величинами возрастает (гл. 5). Типичная электрохимическая ячейка обладает высокой ионной силой, и в результате потенциалы, рассчитанные с учетом равновесных концентраций, несколько отличаются от экспериментально найденных.

Влияние других равновесий. Применение стандартных электродных потенциалов для многих систем осложняется, кроме того, сольволизом, диссоциацией, ассоциацией и равновесиями комплексообразования с участием веществ, входящих в уравнение Нернста. Влияние этих факторов можно учесть только в тех случаях, когда установлено их наличие и имеются соответствующие константы равновесия. Часто такая информация отсутствует, и химику приходится надеяться, что пренебрежение влиянием этих факторов не приведет к серьезным ошибкам в расчетах.

Формальный потенциал. Для того чтобы частично скомпенсировать влияние активности и ошибки за счет протекания побочных реакций, Свифт [3] предложил применять так называемые *формальные потенциалы* вместо стандартных электродных потенциалов. Формальный потенциал системы есть потенциал полуэлемента относительно стандартного водородного электрода при условии,

что концентрации каждого реагирующего вещества и продукта равны одному молю и концентрации любых других компонентов раствора точно известны. Формальные потенциалы для многих систем приведены в приложении 2. Например, формальный потенциал полуреакции восстановления железа(III) до железа(II) равен +0,731 В в одномолярной хлорной кислоте и +0,700 В в одномолярной соляной кислоте, тогда как стандартный потенциал этой полуреакции +0,771 В. В присутствии хлорной кислоты формальный потенциал снижается вследствие того, что при высокой ионной силе коэффициент активности железа(III) меньше, чем коэффициент активности железа(II). Более сильное влияние соляной кислоты обусловлено большей устойчивостью хлоридных комплексов железа(III) по сравнению с устойчивостью комплексов железа(II).

Если в уравнение Нернста вместо стандартных электродных потенциалов подставить формальные потенциалы, то наблюдается лучшее соответствие рассчитанных и экспериментально найденных величин потенциалов при условии, что концентрация раствора электролита приблизительно равна той концентрации, при которой измерен формальный потенциал. Необходимо сказать, что применение формальных потенциалов для систем, сильно отличающихся как по составу, так и по концентрации электролита, может привести даже к бóльшим ошибкам, чем в случае применения стандартных потенциалов. Впредь мы будем использовать те потенциалы, которые в данных условиях являются наиболее подходящими.

Скорость реакции. С помощью стандартных потенциалов можно рассчитать, достаточно ли полно протекает окислительно-восстановительная реакция, чтобы ее можно было применить в аналитических целях. К сожалению, эти вычисления не дают информации о скорости достижения состояния равновесия. Часто реакция, чрезвычайно привлекательная при рассмотрении ее с точки зрения равновесия, может оказаться вообще непригодной из кинетических соображений, как, например, в случае окисления мышьяка(III) раствором церия(IV) в разбавленной серной кислоте:

$$H_2AsO_3^- + 2Ce^{4+} + H_2O \rightleftharpoons H_2AsO_4^- + 2Ce^{3+} + 2H^+$$

Формальные потенциалы соответствующих полуреакций равны

$$2Ce^{4+} + 2e \rightleftharpoons 2Ce^{3+}, \quad E^{\Phi} = +1{,}4\,\text{В},$$

$$H_2AsO_4^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2AsO_3^- + H_2O, \quad E^{\Phi} = +0{,}56\,\text{В},$$

и из этих данных можно найти константу равновесия реакции — величину порядка 10^{28}. Несмотря на столь высокое значение константы равновесия, раствор мышьяка(III) нельзя оттитровать церием(IV) в отсутствие катализатора, поскольку для достижения равновесия требуется несколько часов.

ЗАДАЧИ

* **1.** Допишите и уравняйте следующие реакции, добавив при необходимости H^+, OH^- или H_2O:

а) $Tl^{3+} + Ag(тв.) + Br^- \rightleftarrows TlBr(тв.) + AgBr(тв.)$,

б) $Fe^{2+} + UO_2^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + U^{4+}$,

в) $N_2(газ) + H_2(газ) \rightleftarrows N_2H_5^+$,

г) $Cr_2O_7^{2-} + I^- \rightleftarrows Cr^{3+} + I_3^-$,

д) $Ce^{3+} + O_2(газ) \rightleftarrows Ce^{4+} + H_2O_2$,

е) $IO_3^- + I^- \rightleftarrows I_2(тв.)$.

2. Допишите и уравняйте следующие реакции, добавив при необходимости H^+, OH^- или H_2O:

а) $CuI(тв.) + I_3^- \rightleftarrows Cu^{2+} + I^-$,

б) $I_3^- + S_2O_3^{2-} \rightleftarrows I^- + S_4O_6^{2-}$,

в) $MnO_4^- + H_2SO_3 \rightleftarrows Mn^{2+} + SO_4^{2-}$,

г) $MnO_2(тв.) \rightleftarrows MnO_4^- + Mn^{2+}$,

д) $IO_3^- + H_3AsO_3 + Cl^- \rightleftarrows ICl_2^- + H_3AsO_4$,

е) $SO_4^{2-} + MnO_4^- \rightleftarrows S_2O_8^{2-} + Mn^{2+}$.

* **3.** Укажите окислитель и восстановитель в левой части каждого из уравнений, приведенных в задаче 1; напишите и уравняйте обе соответствующие полуреакции.

4. Укажите окислитель и восстановитель в левой части каждого из уравнений, приведенных в задаче 2; напишите и уравняйте обе соответствующие полуреакции.

* **5.** Рассчитайте константы равновесия для каждой из указанных в задаче 1 реакций. (Для реакции $Tl^{3+} + Br^- + 2e \rightleftarrows TlBr(тв.)$ имеем $E^0 = 1{,}44$ В.)

6. Рассчитайте константы равновесия для каждой из указанных в задаче 2 реакций.

* **7.** Рассчитайте потенциал ртутного электрода, погруженного в

а) 0,0400 М раствор $Hg(NO_3)_2$,

б) 0,0400 М раствор $Hg_2(NO_3)_2$,

в) 0,0400 М раствор KCl, насыщенный Hg_2Cl_2,

г) 0,0400 М раствор $Hg(SCN)_2$ ($Hg^{2+} + 2SCN^- \rightleftarrows Hg(SCN)_2$, $K = 1{,}8 \cdot 10^{17}$).

8. Рассчитайте потенциал медного электрода, погруженного в

а) 0,0200 М раствор Cu^{2+},

б) 0,0200 М раствор Cu^+,

в) 0,0300 М раствор KI, насыщенный CuI,

г) 0,001 М раствор NaOH, насыщенный $Cu(OH)_2$.

* **9.** Рассчитайте потенциал платинового электрода, погруженного в раствор, содержащий

а) 0,075 М $Fe_2(SO_4)_3$ и 0,060 М $FeSO_4$,

б) 0,244 М V^{3+}, 0,414 М VO^{2+} и $1{,}00 \cdot 10^{-5}$ М NaOH,

в) 0,111 М KI и 0,200 М KI_3,

г) 0,117 М $K_4Fe(CN)_6$ и 0,333 М $K_3Fe(CN)_6$,

д) 0,0731 М $SbONO_3$, 0,0100 М HNO_3 и насыщенный Sb_2O_5,

е) 0,0731 М $SbONO_3$, $1{,}00 \cdot 10^{-5}$ М HNO_3 и насыщенный Sb_2O_5.

10. Рассчитайте потенциал платинового электрода, погруженного в раствор, содержащий

а) 0,313 М $Tl_2(SO_4)_3$ и 0,209 М Tl_2SO_4,

б) раствор, насыщенный водородом при давлении 1,00 атм и pH 3,50,

в) 0,0774 М UO_2^{2+}, 0,0507 М U^{4+} и $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ М $HClO_4$,

г) 0,0627 М $S_2O_3^{2-}$ и 0,0714 М $S_4O_6^{2-}$,

д) 0,0540 М $Cr_2O_7^{2-}$, 0,149 М Cr^{3+} и 0,100 М $HClO_4$.

* **11.** Укажите, какой из названных ниже полуэлементов будет анодом, а какой катодом в паре со стандартным водородным электродом. Рассчитайте потенциал элемента.

а) $Pb|Pb^{2+}$ $(0{,}200\cdot10^{-3}$ М),
б) $Pt|Sn^{4+}$ (0,200 М), Sn^{2+} (0,100 М),
в) $Pt|Sn^{4+}$ $(1{,}0\cdot10^{-6}$ М), Sn^{2+} (0,50 М),
г) $Pt|Ti^{3+}$ (0,300 М), TiO^{2+} (0,100 М), H^+ (0,200 М),
д) $Ag|AgBr$ (нас.), KBr $(1{,}00\cdot10^{-4}$ М),
е) $Ag|AgNO_3$ (0,0100 М), KBr (0,400 М).

12. Укажите, какой из названных ниже полуэлементов будет анодом, а какой катодом в паре со стандартным водородным электродом. Рассчитайте потенциал элемента.

а) $Pt|V^{3+}$ (0,50 М), V^{2+} $(1{,}00\cdot10^{-6}$ М),
б) $Ag|AgNO_3$ (0,0100 М), $Na_2S_2O_3$ (0,0200 М),
в) $Ag|AgNO_3$ (0,100 М), $Na_2S_2O_3$ (0,200 М),
г) $Bi|BiCl_4^-$ (0,010 М), Cl^- (0,500 М),
д) $Ag|Ag(CN)_2^-$ (0,200 М), CN^- $(1{,}00\cdot10^{-6}$ М).

* **13.** Укажите направление реакций, приведенных в задаче 1, если исходная активность всех участвующих в них веществ равна единице. (Для $Tl^{3+}+Br^-+2e \rightleftarrows TlBr$ (тв.) имеем $E^0=1{,}44$ В.)

14. Укажите направление реакций, приведенных в задаче 2, если исходная активность всех участвующих в них веществ равна единице.

* **15.** Рассчитайте теоретический потенциал каждой из указанных ячеек. Какие из них являются гальваническими элементами, а какие электролитическими ячейками?

а) $Pb\,|\,PbSO_4$ (нас.), SO_4^{2-} (0,200 М) $\|$ Sn^{2+} (0,150 М), Sn^{4+} (0,250 М) $|$ Pt,
б) $Pt\,|\,Fe^{3+}$ (0,0100 М), Fe^{2+} (0,00100 М) $\|$ Ag^+ (0,0350 М) $|$ Ag,
в) $Cu\,|\,CuI$ (нас.), KI (0,0100 М) $\|$ KI (0,200 М), CuI (нас.) $|$ Cu,
г) $Pt\,|\,UO_2^{2+}$ (0,100 М), U^{4+} (0,0100 М), H^+ $(1{,}00\cdot10^{-6}$ М) $\|$ AgCl (нас.), KCl $(1{,}00\cdot10^{-4}$ М) $|$ Ag,
д) $Hg\,|\,Hg_2Cl_2$ (нас.), Cl^- (0,0500 М) $\|$ V^{2+} (0,200 М), V^{3+} (0,300 М) $|$ Pt,
е) $Pt\,|\,VO^{2+}$ (0,250 М), V^{3+} (0,100 М), H^+ $(1{,}00\cdot10^{-3}$ М) $\|$ Tl^{3+} (0,100 М); Tl^+ (0,0500 М) $|$ Pt.

16. Рассчитайте теоретический потенциал для каждой из указанных ячеек. Какие из них являются гальваническими элементами, а какие электролитическими ячейками?

а) $Ag\,|\,AgBr$ (нас.), Br^- (0,0400 М) $\|$ H^+ $(1{,}00\cdot10^{-4}$ М), H_2 (0,90 атм) $|$ Pt,
б) $Pt\,|\,Cr^{3+}$ (0,0500 М), Cr^{2+} (0,0250 М) $\|$ Ni^{2+} (0,0100 М) $|$ Ni,
в) $Ag\,|\,Ag(CN)_2^-$ (0,240 М), CN^- (0,100 М) $\|$ Br_2 $(1{,}00\cdot10^{-3}$ М), KBr (0,200 М) $|$ Pt,
г) $Ag\,|\,AgCl$ (нас.), HCl $(5{,}00\cdot10^{-3}$ М) $\|$ H_2 (0,300 атм), Pt
д) $Hg\,|\,Hg_2Cl_2$ (нас.), HCl (0,0050 М) $\|$ HCl (1,50 М), Hg_2Cl_2 (нас.) $|$ Hg,
е) $Pt\,|\,TiO_2^{2+}$ (0,200 М), Ti^{3+} (0,100 М), H^+ $(2{,}00\cdot10^{-3}$ М) $\|$ SO_4^{2-} (0,200 М), $PbSO_4$ (нас.) $|$ Pb.

* **17.** Произведение растворимости Ag_2SO_3 равно $1{,}5\cdot10^{-14}$. Рассчитайте E^0 полуреакции

$$Ag_2SO_3\ (тв.) + 2e \longrightarrow 2Ag\ (тв.) + SO_3^{2-}.$$

18. Произведение растворимости $Ni_2P_2O_7$ равно $1{,}7\cdot10^{-13}$. Рассчитайте E^0 полуреакции

$$Ni_2P_2O_7\ (тв.) + 4e \longrightarrow 2Ni\ (тв.) + P_2O_7^{4-}.$$

* **19.** Рассчитайте произведение растворимости Hg_2SO_4 из стандартных потенциалов полуреакций

$$Hg_2SO_4\ (тв.) + 2e \rightleftarrows 2Hg\ (ж.) + SO_4^{2-}, \quad E^0 = 0{,}615\ В;$$
$$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg\ (ж.) \quad E^0 = 0{,}789\ В$$

20. Рассчитайте произведение растворимости Ag_2MoO_4 из стандартных потенциалов полуреакций

$$Ag_2MoO_4\,(тв.) + 2e \rightleftarrows 2Ag\,(тв.) + MoO_4^{2-}, \quad E^0 = 0{,}486\ В,$$

$$Ag^+ + e \rightleftarrows Ag\,(тв.), \quad E^0 = 0{,}799\ В.$$

*** 21.** Рассчитайте E^0 полуреакции

$$ZnY^{2-} + 2e \rightleftarrows Zn\,(тв.) + Y^{4-},$$

где Y^{4-} — полностью депротонированный анион ЭДТА. Константа устойчивости ZnY^{2-} равна $3{,}2 \cdot 10^{16}$.

22. Рассчитайте E^0 полуреакции

$$VY^- + e \rightleftarrows VY^{2-},$$

если константа устойчивости комплекса ЭДТА с V^{2+} равна $5{,}0 \cdot 10^{12}$, а с V^{3+} $7{,}9 \cdot 10^{25}$.

*** 23.** Серебряный электрод погружен в $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ М раствор Na_2SeO_3, насыщенный Ag_2SeO_3, и в паре со стандартным водородным электродом служит катодом. Рассчитайте ПР Ag_2SeO_3, если потенциал ячейки равен 0,450 В.

24. Свинцовый электрод, погруженный в $2{,}00 \cdot 10^{-3}$ М раствор KBr (pH 8,00), насыщенный PbOHBr, в паре со стандартным водородным электродом является анодом. Рассчитайте ПР PbOHBr, если потенциал этой ячейки равен 0,303 В.

*** 25.** Найдено, что потенциал ячейки

$$СВЭ \,\|\, Hg(OAc)_2 (2{,}50 \cdot 10^{-3}\ М), \quad OAc^- (0{,}0500\ М) \,|\, Hg,$$

где $Hg(OAc)_2$ — нейтральный ацетатный комплекс Hg^{2+} — равен 0,605 В. Рассчитайте константу устойчивости комплекса ртути.

26. Потенциал ячейки

$$Zn \,|\, X^- (0{,}150\ М), \quad ZnX_4^{2-} (6{,}00 \cdot 10^{-2}\ М) \,\|\, СВЭ$$

равен 1,072 В. Рассчитайте константу устойчивости ZnX_4^{2-}.

*** 27.** Для определения константы устойчивости цитратного (Cit^{3-}) комплекса Cu(II) применили ячейку

$$Cu \,|\, CuCit^- (0{,}0400\ М), \quad Na_3Cit\,(0{,}100\ М), \quad H^+ (1{,}00 \cdot 10^{-6}\ М) \,\|\, СВЭ$$

(заметим, что Cit^{3-} — основание, сопряженное с $HCit^{2-}$, H_2Cit^- и H_3Cit). Найдено, что потенциал этой ячейки равен 0,091 В. Рассчитайте константу устойчивости $CuCit^-$.

28. Для определения константы устойчивости комплекса ЭДТА (MY^{2-}) 25,0 мл 0,100 М раствора MCl_2 смешали с 25,0 мл 0,200 М раствора Na_2H_2Y. Раствор разбавили до 100 мл буферным раствором с pH 9,00. Электрод М в паре со стандартным водородным электродом служит катодом в этом растворе. Потенциал катода равен 0,373 В. Рассчитайте константу устойчивости MY^{2-} ($E^0_M = 0{,}889$ В).

*** 29.** Для определения константы диссоциации слабой кислоты HA применили ячейку

$$Pt,\ H_2\,(1{,}00\ атм) \,|\, NaA\,(0{,}250\ М), \quad HA\,(0{,}150\ М) \,\|\, СВЭ.$$

Потенциал ячейки 0,310 В. Рассчитайте K_a.

30. Для определения константы диссоциации амина RNH_2 применили ячейку

$$Pt,\ H_2\,(1{,}00\ атм) \,|\, RNH_2\,(0{,}0540\ М), \quad RNH_3Cl\,(0{,}0750\ М) \,\|\, СВЭ,$$

где RNH_3Cl — хлорид амина. Потенциал ячейки равен 0,481 В. Рассчитайте K_b.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Латимер В. М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. — М.: ИЛ, 1954.
2. *Meites L.,* Handbook of Analytical Chemistry, New York, McGraw-Hill Book Company, 1963, pp. 5—6 to 5—14.
3. *Swift E. H.,* A Sistem of Chemical Analysis, San Francisco, W. H. Freeman and Company, 1939, p. 50.

ГЛАВА 15

Теория окислительно-восстановительного титрования

Для успешного применения окислительно-восстановительных реакций в титриметрическом анализе, кроме всего прочего, необходимо подобрать соответствующий способ обнаружения точки эквивалентности. Мы должны поэтому рассмотреть изменения, наблюдающиеся в процессе окислительно-восстановительного титрования, и особое внимание уделить изменениям, наиболее явно выраженным в области точки эквивалентности.

Кривые титрования

Кривые титрования, рассматриваемые в предыдущих главах, изображали зависимость отрицательного логарифма концентрации одного из реагирующих веществ (p-функции) от объема добавленного реагента. В каждом отдельном случае для построения кривой выбирали вещество, для которого имелся индикатор, чувствительный к изменению его концентрации. В большинстве случаев индикаторы окислительно-восстановительного титрования сами по себе являются окислителями или восстановителями, чувствительными скорее к изменению потенциала системы, а не к изменению концентрации одного из реагентов или продуктов реакции. Поэтому обычно при построении кривой окислительно-восстановительного титрования по оси ординат откладывают потенциал системы, а не p-функцию реагирующего вещества.

Для того чтобы было ясно, что означает термин «электродный потенциал системы», рассмотрим реакцию, протекающую при титровании железа(II) церием(IV):

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}.$$

После каждого добавления титранта устанавливается равновесие, и, следовательно, после добавления первой порции титранта количества всех четырех частиц, присутствующих в растворе, будут

определяться константой равновесия реакции. Вспомним теперь (гл. 14), что при равновесии электродные потенциалы обеих полуреакций равны, т. е. в любой момент титрования

$$E_{Ce^{4+}} = E_{Fe^{3+}} = E_{сист},$$

и именно этот потенциал мы назовем потенциалом системы. Если в растворе присутствует обратимый окислительно-восстановительный индикатор, его потенциал также должен быть равен потенциалу системы. Иными словами, отношение между окисленной и восстановленной формами индикатора изменяется до тех пор, пока

$$E_{In} = E_{Ce^{4+}} = E_{Fe^{3+}} = E_{сист}.$$

Потенциал системы можно найти экспериментально, определив э. д. с. подходящей ячейки. Так, при титровании железа(II) церием(IV) анализируемый раствор можно сделать частью ячейки:

$$СВЭ \| Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt.$$

В данном случае потенциал платинового электрода (относительно стандартного водородного электрода) определяется способностью Fe^{3+} и Ce^{4+} принимать электроны:

$$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+},$$
$$Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{3+}.$$

В состоянии равновесия концентрационные соотношения окисленной и восстановленной форм каждой частицы таковы, что сродство к электрону обоих участников полуреакций (а потому и электродных потенциалов) идентично. Заметим, что в процессе титрования соотношение концентраций обеих частиц непрерывно изменяется и поэтому $E_{сист}$ также должен изменяться. Изменение этого параметра служит характеристикой системы и дает способ обнаружения конечной точки.

При построении кривой титрования для расчета $E_{сист}$ можно использовать и $E_{Ce^{4+}}$ и $E_{Fe^{3+}}$. В каждом отдельном случае выбирают то, что более удобно. Вблизи точки эквивалентности концентрации железа(II), железа(III) и церия(III) легко вычислить, исходя из количества добавленного титранта; концентрация церия(IV) при этом будет пренебрежимо мала. Поэтому применение уравнения Нернста для пары железо(III) — железо(II) позволяет найти непосредственно потенциал системы. Составив соответствующее уравнение для пары церий(IV) — церий(III), мы получили бы тот же самый ответ, но в этом случае сначала потребовалось бы рассчитать константу равновесия реакции, чтобы найти величину концентрации церия(IV). Иная ситуация возникает после добавления избытка титранта: концентрацию церия(IV), церия(III) и железа(III) вычислить легко, тогда как для нахождения концентрации

железа(II) требуется предварительно рассчитать константу равновесия. Поэтому потенциал системы удобнее рассчитать прямо из потенциала пары церий(IV) — церий(III).

Потенциал в точке эквивалентности

С точки зрения выбора индикатора особую важность представляет потенциал окислительно-восстановительной системы в точке эквивалентности. Особенность расчета потенциала в этой точке обусловлена тем, что недостаточная информация по стехиометрии не позволяет использовать уравнение Нернста в отношении каждой полуреакции. Используя в качестве примера титрование железа(II) раствором церия(IV), можно легко рассчитать общие концентрации церия(III) и железа(III) в точке эквивалентности. Но, с другой стороны, мы знаем лишь то, что концентрации церия(IV) и железа(II) малы и численно равны между собой. Как и прежде, концентрацию компонента, присутствующего в недостатке, можно найти из выражения для константы равновесия. Можно поступить иначе — записать, что, как и в любой другой точке титрования, потенциал системы в точке эквивалентности $E_{т.э}$ определяется уравнениями

$$E_{т.э} = E^0_{Ce^{4+}} - 0{,}0591 \lg \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

и

$$E_{т.э} = E^0_{Fe^{3+}} - 0{,}0591 \lg \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}.$$

Сложив эти два уравнения, получим

$$2E_{т.э} = E^0_{Ce^{4+}} + E^0_{Fe^{3+}} - 0{,}0591 \lg \frac{[Ce^{3+}]\,[Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}]\,[Fe^{3+}]}.$$

Следует заметить, что отношение концентраций в этом уравнении не является константой равновесия. Из стехиометрических рассмотрений мы знаем, что в *точке эквивалентности*

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}],$$
$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}].$$

Поэтому

$$2E_{т.э} = E^0_{Ce^{4+}} + E^0_{Fe^{3+}} - 0{,}0591 \lg \frac{[Ce^{3+}]\,[Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}]\,[Fe^{3+}]},$$

$$E_{т.э} = \frac{E^0_{Ce^{4+}} + E^0_{Fe^{3+}}}{2}.$$

Равновесные концентрации реагирующих веществ можно легко рассчитать, зная потенциал системы в точке эквивалентности.

Пример. Рассчитайте концентрации реагентов и продуктов реакции в точке эквивалентности при титровании 0,100 н. раствора Fe^{2+} 0,100 н. раствором Ce^{4+} при 25 °С, если оба раствора являются 1,0 М по H_2SO_4.

В данном случае для вычисления потенциала в точке эквивалентности удобно воспользоваться формальными потенциалами (стр. 346):

$$E_{т.э} = \frac{+1,44 + 0,68}{2} = 1,06 \text{ В}.$$

Молярное отношение Fe^{2+} и Fe^{3+} в точке эквивалентности можно найти по уравнению Нернста:

$$+1,06 = +0,68 - 0,0591 \lg \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]},$$

$$\lg \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = -\frac{0,38}{0,0591} = -6,4,$$

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 4 \cdot 10^{-7}.$$

Ясно, что в точке эквивалентности большая часть Fe^{2+} превращена в Fe^{3+}. С учетом разбавления можно сказать, что концентрация Fe^{3+} практически равна половине исходной концентрации Fe^{2+}:

$$[Fe^{3+}] = \frac{0,100}{2} - [Fe^{2+}] \cong 0,050 \text{ г-ион/л}.$$

Таким образом,

$$[Fe^{2+}] = 4 \cdot 10^{-7} \cdot 0,050 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/л}.$$

Аналогичные результаты были бы получены, если уравнение Нернста применить для системы церий(IV) — церий(III).

Пример. Выведите уравнение для расчета потенциала в точке эквивалентности несколько более сложной реакции:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftarrows 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Соответствующие полуреакции можно представить в виде

$$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+},$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Потенциал этой системы можно вычислить по уравнению

$$E = E^0_{Fe^{3+}} - \frac{0,0591}{1} \lg \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

или

$$E = E^0_{MnO_4^-} - \frac{0,0591}{5} \lg \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}.$$

Для того чтобы при объединении выражений, стоящих под знаком логарифма, концентрации различных частиц сократились, уравнение полуреакции для перманганата необходимо умножить на 5:

$$5E_{т.э} = 5E^0_{MnO_4^-} - 0,0591 \lg \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}.$$

После сложения находим

$$6E_{т.э.} = E^0_{Fe^{3+}} + 5E^0_{MnO_4^-} - 0{,}0591 \lg \frac{[Fe^{2+}]\,[Mn^{2+}]}{[Fe^{3+}]\,[MnO_4^-]\,[H^+]^8}.$$

Стехиометрия реакции в точке эквивалентности требует, чтобы

$$[Fe^{3+}] = 5\,[Mn^{2+}],$$
$$[Fe^{2+}] = 5[MnO_4^-].$$

Подстановка найденных соотношений и преобразование дают

$$E_{т.э} = \frac{E^0_{Fe^{3+}} + 5E^0_{MnO_4^-}}{6} - \frac{0{,}0591}{6} \lg \frac{\cancel{5}[\cancel{MnO_4^-}]\,[Mn^{2+}]}{\cancel{5}[Mn^{2+}]\,[\cancel{MnO_4^-}]\,[H^+]^8} =$$
$$= \frac{E^0_{Fe^{3+}} + 5E^0_{MnO_4^-}}{6} - \frac{0{,}0591}{6} \lg \frac{1}{[H^+]^8}.$$

Обратите внимание на то, что для данного титрования потенциал в точке эквивалентности зависит от pH.

Пример. Выведите уравнение для расчета потенциала в точке эквивалентности реакции

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightleftarrows 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Поступая, как и в предыдущем примере, мы приходим к выражению

$$7E_{т.э.} = E^0_{Fe^{3+}} + 6E^0_{Cr_2O_7^{2-}} - 0{,}0591 \lg \frac{[Fe^{2+}]\,[Cr^{3+}]^2}{[Fe^{3+}]\,[Cr_2O_7^{2-}]\,[H^+]^{14}}.$$

В точке эквивалентности

$$[Fe^{2+}] = 6\,[Cr_2O_7^{2-}]$$
$$[Fe^{3+}] = 3\,[Cr^{3+}]$$

Подстановка этих соотношений в предыдущее выражение дает

$$E_{т.э.} = \frac{E^0_{Fe^{3+}} + 6E^0_{Cr_2O_7^{2-}}}{7} - \frac{0{,}0591}{7} \lg \frac{2\,[Cr^{3+}]}{[H^+]^{14}}.$$

Заметьте, что в последнем примере потенциал в точке эквивалентности зависит не только от концентрации ионов водорода, но и от концентрации продукта реакции. В общем случае потенциал в точке эквивалентности зависит от концентрации одного из участников реакции всякий раз, когда молярное отношение частиц, содержащих его в качестве реагента и продукта реакции, отличается от единицы.

Зависимость потенциала от объема реагента

Форма кривой окислительно-восстановительного титрования зависит от природы рассматриваемой системы. Влияние некоторых важнейших факторов будет рассмотрено при построении типичных кривых титрования.

Пример. Постройте кривую титрования 50,00 мл 0,0500 н. раствора железа(II) 0,1000 н. раствором церия(IV), полагая, что оба раствора являются 1,0 М по H_2SO_4.

В данном случае мы будем пользоваться формальными, а не стандартными потенциалами.

1) Исходное значение потенциала. Раствор не содержит ионов церия. Вследствие окисления железа(II) кислородом воздуха в растворе содержится небольшое неизвестное количество железа(III), поэтому, не зная этой величины, мы не можем рассчитать исходное значение потенциала.

2) После добавления 5,00 мл церия(IV). После добавления данного объема окислителя в растворе появляются в ощутимых количествах три участника реакции; концентрация четвертого — церия(IV) — очень низка.

Равновесная концентрация церия(III) равна общей его концентрации за вычетом концентрации непрореагировавшего церия(IV):

$$[Ce^{3+}] = \frac{5{,}00 \cdot 0{,}1000}{55{,}00} - [Ce^{4+}] \cong \frac{0{,}500}{55{,}00}.$$

Такое приближение вполне допустимо, поскольку константа равновесия реакции имеет большую величину. Аналогично

$$[Fe^{3+}] = \frac{5{,}00 \cdot 0{,}1000}{55{,}00} - [Ce^{4+}] \cong \frac{0{,}500}{55{,}00},$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{50{,}00 \cdot 0{,}0500 - 5{,}00 \cdot 0{,}100}{55{,}00} + [Ce^{4+}] \cong \frac{2{,}00}{55{,}00}.$$

Таблица 15-1

Изменение электродных потенциалов в процессе титрования 50 мл 0,0500 н. растворов железа(II)[а]

Объем 0,100 н. раствора реагента, мл	Потенциал относительно стандартного водородного электрода, В при	
	титровании раствором Ce^{4+}	титровании раствором MnO_4^-
5,00	0,64	0,64
15,00	0,69	0,69
20,00	0,72	0,72
24,00	0,76	0,76
24,90	0,82	0,82
25,00	1,06 ← Точка эквивалентности →	1,37
25,10	1,30	1,48
26,00	1,36	1,49
30,00	1,40	1,50

[а] В процессе титрования концентрация H_2SO_4 равна 1 М.

Как мы уже видели, потенциал системы можно рассчитать с помощью *любого из двух уравнений:*

$$E = E^0_{Ce^{4+}} - 0{,}0591 \lg \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = E^0_{Fe^{3+}} - 0{,}0591 \lg \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}.$$

Второе уравнение в данном случае более удобно, поскольку входящие в него концентрации с приемлемым приближением известны. Подставляя в это уравнение равновесные концентрации железа(II) и железа(III), получаем

$$E = +0{,}68 - 0{,}0591 \lg \frac{2{,}00/\cancel{55{,}00}}{0{,}500/\cancel{55{,}00}} =$$
$$= +0{,}64 \text{ В}.$$

При использовании формального потенциала системы церий(IV) — церий(III) и равновесных концентраций этих ионов мы получили бы то же значение потенциала.

Таким же образом можно получить значения потенциалов, необходимые для построения кривой вплоть до точки эквивалентности. Ряд этих данных приведен в табл. 15-1. Студент должен проверить одно или два значения потенциала, чтобы быть уверенным, что он понимает, как они получены.

3) Потенциал в точке эквивалентности. Мы уже видели, что для данного титрования потенциал в точке эквивалентности равен 1,06 В.

4) После добавления 25,10 мл реагента. Теперь раствор кроме эквивалентных количеств железа(III) и церия(III) содержит избыток церия(IV). Концентрация железа(II) будет очень мала, поэтому

$$[Fe^{3+}] = \frac{25{,}00 \cdot 0{,}1000}{75{,}10} - [Fe^{2+}] \cong \frac{2{,}500}{75{,}10},$$

$$[Ce^{3+}] = \frac{25{,}00 \cdot 0{,}1000}{75{,}10} - [Fe^{2+}] \cong \frac{2{,}500}{75{,}10},$$

$$[Ce^{4+}] = \frac{25{,}10 \cdot 0{,}1000 - 50{,}00 \cdot 0{,}0500}{75{,}10} + [Fe^{2+}] \cong \frac{0{,}010}{75{,}10}.$$

С точки зрения величины константы равновесия эти приближения вполне допустимы. Как и прежде, значение потенциала можно рассчитать по уравнению для системы железо(III) — железо(II). Однако на этой стадии удобнее использовать потенциал системы церий(IV) — церий(III), поскольку известны равновесные концентрации этих ионов. Поэтому

$$E = +1{,}44 - 0{,}0591 \lg \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} =$$
$$= +1{,}44 - 0{,}0591 \lg \frac{2{,}500/\cancel{75{,}10}}{0{,}010/\cancel{75{,}10}} =$$
$$= +1{,}30 \text{ В}.$$

Аналогично рассчитаны значения потенциалов после точки эквивалентности, приведенные в табл. 15-1.

Процесс титрования железа(II) церием(IV) представлен кривой *1* на рис. 15-1. Ее форма сходна с формой кривых в методе кислотно-основного, осадительного и комплексометрического титрования. На приближение точки эквивалентности указывает резкое изменение функции по оси ординат. Титрование 0,01 М раство-

рами реагентов описывается кривой, идентичной практически во всех отношениях только что построенной, поскольку электродный потенциал от разбавления не зависит.

Рассмотренная кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности, так как молярное соотношение концентра-

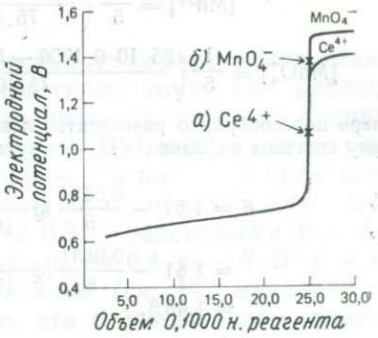


Рис. 15-1. Кривые титрования 50,00 мл 0,0500 н. раствора Fe(II) 0,1000 н. раствором Ce(IV) (кривая *1*) и 0,1000 н. раствором $KMnO_4$ (кривая *2*).

а) точка эквивалентности при титровании раствором Ce^{4+}; б) точка эквивалентности при титровании раствором $KMnO_4$.

ций окислителя и восстановителя равно единице. Из приведенного ниже примера ясно, что кривая титрования будет асимметричной, если это отношение отличается от единицы.

Пример. Постройте кривую титрования 50,00 мл 0,0500 н. раствора железа(II) 0,1000 н. раствором $KMnO_4$. Для удобства предположим, что оба раствора являются 1,0 М по H_2SO_4.

Поскольку формальный потенциал системы Mn(VII)—Mn(II) неизвестен, будем использовать стандартный потенциал, равный 1,51 В.

При титровании протекает реакция

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Следует заметить, что в уравнение Нернста входят молярные концентрации, а не нормальности растворов. В рассматриваемой реакции для частиц, содержащих марганец, молярность равна одной пятой нормальности раствора.

1) Потенциалы до точки эквивалентности. До точки эквивалентности потенциалы легко рассчитать, зная равновесные концентрации железа(II) и железа(III) в растворе.

2) Потенциал в точке эквивалентности. В точке эквивалентности потенциал для данной реакции рассчитывают по уравнению

$$E_{т.э} = \frac{E^0_{Fe^{3+}} + 5E^0_{MnO_4^-}}{6} - \frac{0,0591}{6} \lg \frac{1}{[H^+]^8}.$$

Вычисления (см. стр. 248) показывают, что в 1 М H_2SO_4

$$[H^+] \cong 1,0 \text{ г-ион/л},$$

следовательно,

$$E_{т.э} = \frac{0,68 + 5\ (+1,51)}{6} - \frac{0,0591}{6} \lg \frac{1}{(1,0)^8} = 1,37 \text{ В}.$$

3) Потенциалы за точкой эквивалентности. Если добавлено 25,10 мл 0,1000 н. раствора $KMnO_4$, то равновесные концентрации с учетом стехиометрии реакции равны:

$$[Fe^{3+}] = \frac{50{,}00 \cdot 0{,}0500}{75{,}10} - [Fe^{2+}] \cong \frac{2{,}500}{75{,}10},$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{1}{5}\left(\frac{50{,}00 \cdot 0{,}0500}{75{,}10} - [Fe^{2+}]\right) \cong \frac{0{,}500}{75{,}10},$$

$$[MnO_4^-] = \frac{1}{5}\left(\frac{25{,}10 \cdot 0{,}1000 - 50{,}00 \cdot 0{,}0500}{75{,}10} + [Fe^{2+}]\right) \cong \frac{2{,}0 \cdot 10^{-3}}{75{,}10}.$$

Теперь целесообразно рассчитать электродный потенциал по стандартному потенциалу системы марганец(VII) — марганец(II):

$$E = 1{,}51 - \frac{0{,}0591}{5} \lg \frac{[Mn^{2+}]}{[H^+]^8[MnO_4^-]} =$$

$$= 1{,}51 - \frac{0{,}0591}{5} \lg \frac{0{,}500/\cancel{75{,}10}}{(1{,}0)^8(2{,}0 \cdot 10^{-3})/\cancel{75{,}10}} =$$

$$= 1.48\,В.$$

Дополнительные данные, полученные тем же способом, приведены в табл. 15-1.

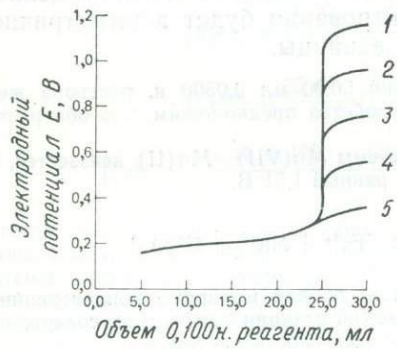


Рис. 15-2. Титрование 50,00 мл 0,0500 н. раствора гипотетического вещества А.

Предполагается, что $E_A^0 = 0{,}200$ В. Для реагентов *1 — 5* E_R^0 соответственно 1,20; 1,00; 0,80; 060; 0,40 В. Предполагается, что и анализируемое вещество и реагент подвергаются одноэлектронному превращению

	$E_R^0 - E_A^0$, В	K
1	1,00	$8{,}9 \cdot 10^{16}$
2	0,80	$3{,}6 \cdot 10^{13}$
3	0,60	$1{,}5 \cdot 10^{10}$
4	0,40	$6{,}0 \cdot 10^{6}$
5	0,20	$2{,}4 \cdot 10^{3}$

На рис. 15-1 представлены кривые титрования железа(II) растворами перманганата и церия(IV). Обратите внимание на то, что обе кривые аналогичны до тех пор, пока не оттитровано 99,9% железа(III), однако потенциалы в точках эквивалентности совершенно различны. Более того, кривая титрования перманганатом в заметной степени асимметрична, причем за точкой эквивалентности потенциал увеличивается незначительно. Наконец, скачок потенциала на кривой титрования перманганатом несколько больше вследствие более высокого значения константы равновесия этой реакции.

Влияние концентрации на кривые окислительно-восстановительного титрования. Важно отметить, что функция, откладываемая по

ординате $E_{сист}$, в предыдущих вычислениях обычно определялась логарифмом *отношения* концентрации, и, следовательно, эта функция в значительном интервале* *не зависит* от разбавления. Вследствие этого кривые окислительно-восстановительного титрования заметно отличаются от кривых титрования в реакциях других типов тем, что не зависят от концентрации определяемого вещества и реагента.

Влияние полноты протекания реакции на кривые окислительно-восстановительного титрования. Аналогично тому, что наблюдалось и в реакциях других типов, изменение функции по ординате вблизи точки эквивалентности становится заметнее, поскольку увеличивается полнота протекания реакции. На рис. 15-2 представлены результаты титрования гипотетического определяемого вещества А со стандартным потенциалом 0,2 В различными реагентами, имеющими стандартные потенциалы от 0,4 до 1,2 В; соответствующие константы равновесия реакции (гл. 14) изменяются в интервале от $2 \cdot 10^3$ до $9 \cdot 10^{16}$. Ясно, что с увеличением полноты протекания реакции электродный потенциал системы увеличивается.

Кривые на рис. 15-2 построены в предположении, что и окислитель, и восстановитель подвергаются одноэлектронному изменению; если бы оба реагента подвергались двухэлектронному превращению, изменение потенциала в интервале от 24,9 до 25,1 мл было бы больше примерно на 0,14 В.

Титрование смесей

На кривых титрования раствора, содержащего два окислителя или два восстановителя, наблюдаются два скачка, если между стандартными потенциалами титруемых веществ имеется достаточно большое различие. Если оно составляет более 0,2 В, конечные точки отчетливо различимы, что позволяет определить каждый компонент. Это напоминает титрование двух кислот с различающимися константами диссоциации или двух ионов, образующих с одним и тем же реагентом осадки различной растворимости.

Кроме того, поведение ряда окислительно-восстановительных систем аналогично поведению многоосновных кислот или оснований. Для примера рассмотрим две полуреакции:

$$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O, \quad E^0 = +0{,}361\ В;$$

$$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + 3H_2O, \quad E^0 = +1{,}00\ В.$$

* Если раствор разбавлен настолько, что реакция протекает не полностью, $E_{сист}$ будет, естественно, изменяться при дальнейшем разбавлении.

На кривой титрования V^{3+} таким сильным окислителем, как перманганат, наблюдаются два перегиба: первый соответствует окислению V^{3+} до VO^{2+}, а второй — окислению VO^{2+} до $V(OH)_4^+$. Другим типичным примером может служить ступенчатое окисление молибдена (+3) сначала до степени окисления +5, а затем до +6. В этом случае на кривой титрования вновь будут наблюдаться отчетливые перегибы, поскольку разность потенциалов между соответствующими полуреакциями составляет около 0,4 В.

Построение кривых титрования для любых смесей не представляет сложностей, если между стандартными потенциалами существует достаточно большое различие. Примером может служить титрование перманганатом раствора, содержащего железо(II) и титан(III). Стандартные потенциалы этих систем равны соответственно

$$TiO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftarrows Ti^{3+} + H_2O, \quad E^0 = +0{,}1\ \text{В};$$

$$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}, \quad E^0 = +0{,}77\ \text{В}.$$

Первые порции добавленного перманганата расходуются на реакцию с более легко окисляющимся ионом титана(III); до тех пор пока в растворе имеется значительная концентрация этих частиц, потенциал системы не может достичь настолько высокого значения, чтобы в заметной степени изменить концентрацию ионов железа(II). Таким образом, первую часть кривой титрования можно определить стехиометрическим соотношением концентраций титана(III) и титана(IV) по уравнению

$$E = +0{,}1 - 0{,}0591 \lg \frac{[Ti^{3+}]}{[TiO^{2+}][H^+]^2}.$$

Поэтому первая часть кривой практически идентична кривой титрования индивидуального раствора титана(III). За первой точкой эквивалентности раствор содержит значительные количества ионов железа(II) и железа(III), и значения потенциалов для построения кривой титрования удобнее вычислять по уравнению

$$E = +0{,}77 - 0{,}0591 \lg \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}.$$

Во всей этой области и за второй точкой эквивалентности кривая практически идентична кривой титрования индивидуального раствора иона железа(II) (см. рис. 15-1). Таким образом, не определен только потенциал в первой точке эквивалентности. Для его определения удобно сложить уравнения Нернста для потенциалов железа(II) и титана(III). Поскольку потенциалы окислительно-восстановительных систем при равновесии равны, можно написать

$$2E = +0{,}1 + 0{,}77 - 0{,}0591 \lg \frac{[Ti^{3+}][Fe^{2+}]}{[TiO^{2+}][Fe^{3+}][H^+]^2}.$$

Основным источником ионов железа(III) в растворе в этой точке является реакция

$$2H^+ + TiO^{2+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ti^{3+} + H_2O.$$

Следовательно, мы можем записать

$$[Fe^{3+}] \cong [Ti^{3+}].$$

Подстановка этого соотношения в предыдущее уравнение для потенциала дает

$$E = \frac{+0,87}{2} - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{[Fe^{2+}]}{[TiO^{2+}][H^+]^2}.$$

И наконец, положив, что $[TiO^{2+}]$ и $[Fe^{2+}]$ практически равны их общим концентрациям, можно вычислить потенциал в точке эквивалентности.

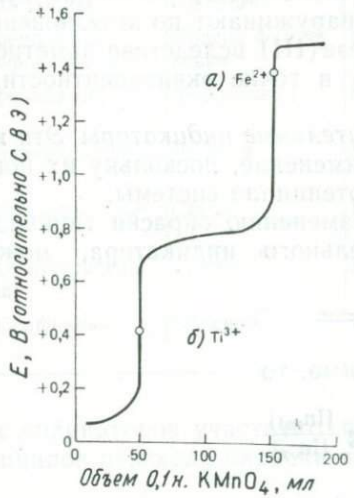


Рис. 15-3. Кривые титрования 50,0 мл раствора, содержащего 0,100 М Ti^{3+} и 0,200 М Fe^{2+}, 0,100 н. раствором MnO^-. Предполагается, что в процессе титрования концентрация ионов водорода равна 1,00 г-ион/л.
а) точка эквивалентности для Fe^{2+};
б) точка эквивалентности для Ti^{3+}.

Кривая титрования смеси железа(II) и титана(III) представлена на рис. 15-3.

Окислительно-восстановительные индикаторы

Мы видели, что в точке эквивалентности окислительно-восстановительного титрования происходит существенное изменение электродного потенциала системы. Существует несколько способов обнаружения этого изменения потенциала, пригодных для определения конечной точки титрования.

Химические индикаторы

Известны два типа индикаторов для окислительно-восстановительного титрования: *специфические индикаторы* — вещества, вступающие в химическую реакцию с одним из участников титрования, и *истинные окислительно-восстановительные* индикаторы, реагирующие на изменение потенциала системы, а не на появление или исчезновение отдельных веществ в процессе титрования.

Специфические индикаторы. Пожалуй, наиболее известным специфическим индикатором является крахмал, образующий с триодид-ионами комплекс темно-синего цвета. Образование этого комплекса указывает на достижение конечной точки титрования, когда иод либо выделяется в результате реакции, либо расходуется. Другой специфический индикатор — роданид калия; в его присутствии можно, например, оттитровать железо(III) раствором сульфата титана(III). Конечную точку обнаруживают по исчезновению окраски роданидного комплекса железа(III) вследствие заметного изменения концентрации железа(III) в точке эквивалентности.

Истинные окислительно-восстановительные индикаторы. Эти индикаторы находят более широкое применение, поскольку их поведение зависит только от изменения потенциала системы.

Полуреакцию, соответствующую изменению окраски типичного истинного окислительно-восстановительного индикатора, можно представить в виде

$$In_{ox} + ne \rightleftarrows In_{red}$$

Если индикаторная реакция обратима, то

$$E = E^0 - \frac{0{,}0591}{n} \lg \frac{[In_{red}]}{[In_{ox}]}.$$

Обычно изменение окраски окисленной формы индикатора до окраски восстановленной формы сопровождается изменением отношения концентраций в 100 раз, т. е. отношение

$$\frac{[In_{red}]}{[In_{ox}]} \geqslant \frac{1}{10}$$

меняется до

$$\frac{[In_{red}]}{[In_{ox}]} \leqslant 10.$$

Подставив эти величины в уравнение Нернста, можно найти условие, необходимое для полного изменения окраски типичного индикатора. (Следует заметить, что в процессе восстановления некото-

Таблица 15-2

Список избранных окислительно-восстановительных индикаторов [1]

Индикатор	Окраска		Потенциал перехода, В	Условия
	окисленной формы	восстановленной формы		
5-Нитро-1,10-фенантролинат железа(II)	Бледно-голубая	Красно-фиолетовая	+1,25	1 М H_2SO_4
2,3″-Дифениламинодикарбоновая кислота	Сине-фиолетовая	Бесцветная	+1,12	7—10 М H_2SO_4
1,10-Фенантролинат железа(II)	Бледно-голубая	Красная	+1,11	1 М H_2SO_4
Эриоглюцин А	Красная	Желто-зеленая	+0,98	0,5 М H_2SO_4
Дифениламиносульфокислота	Красно-фиолетовая	Бесцветная	+0,85	Разбавленная кислота
Дифениламин	Фиолетовая	Бесцветная	+0,76	Разбавленная кислота
п-Этоксихризоидин	Желтая	Красная	+0,76	Разбавленная кислота
Метиленовый синий	Синяя	Бесцветная	+0,53	1 М кислота
Индиготетрасульфонат	Синяя	Бесцветная	+0,36	1 М кислота
Феносафранин	Красная	Бесцветная	+0,28	1 М кислота

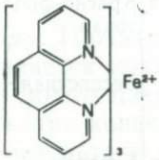
рых индикаторов участвуют протоны; в этом случае интервал потенциалов перехода окраски зависит от pH.)

$$E = E^0 \pm \frac{0{,}0591}{n}. \qquad (15\text{-}1)$$

Из уравнения (15-1) следует, что заметное изменение окраски типичного индикатора наблюдается в том случае, когда титрант вызывает сдвиг потенциала системы на величину, равную примерно (0,118/n) В. Для многих индикаторов $n=2$, поэтому достаточно, чтобы потенциал изменился на 0,059 В.

Потенциал, при котором наблюдается изменение окраски, зависит от стандартного потенциала данной индикаторной системы. В табл. 15-2 представлены индикаторы, которые можно применять в интервале потенциалов вплоть до +1,25 В. Формулы и реакции некоторых из этих индикаторов рассматриваются в следующих разделах.

Комплексы железа(II) с 1,10-фенантролином. Класс органических соединений, известных под названием 1,10-фенантролинов (или *орто*-фенантролинов), образует устойчивые комплексы с железом(II) и некоторыми другими ионами. Исходное соединение содержит два атома азота, причем каждый из них может образовать ковалентную связь с ионом железа(II). Каждый ион железа координирует три молекулы 1,10-фенантролина, образуя комплекс



Этот комплекс иногда называют ферроином, его формулу удобно записывать в виде $(Ph)_3Fe^{2+}$.

Ион железа в ферроине подвергается обратимой окислительно-восстановительной реакции, которую можно записать в виде

$$\underset{\text{бледно-голубой}}{(Ph)_3Fe^{3+}} + e \rightleftharpoons \underset{\text{красный}}{(Ph)_3Fe^{2+}}, \qquad E^0 = +1{,}06\ \text{В}.$$

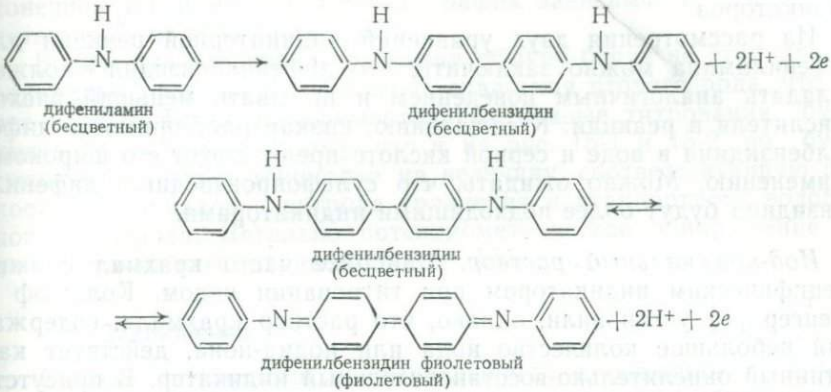
Комплекс железа(III) имеет бледно-голубой цвет; в результате восстановления его окраска из почти бесцветной переходит в красную. Поскольку переход окраски очень заметен, конечная точка обычно фиксируется, когда около 10% индикатора находится в виде комплекса железа(II). Потенциал перехода окраски составляет приблизительно +1,11 В в 1 М серной кислоте.

Из всех окислительно-восстановительных индикаторов лишь один ферроин обладает почти идеальными свойствами: резким переходом окраски, легкостью приготовления его растворов и их устойчивостью. В отличие от окисленных форм многих индикаторов окисленная форма ферроина исключительно устойчива к действию сильных окислителей. Индикатор реагирует быстро и обратимо. При температуре выше 60 °С ферроин разлагается.

Были изучены индикаторные свойства комплексов ряда производных 1,10-фенантролина и установлено, что некоторые из них обладают такими же хорошими свойствами, как и исходное соединение. Среди них заслуживают внимания 5-нитро- и 5-метилпроизводные с потенциалами перехода окраски +1,25 и +1,02 В соответственно.

Дифениламин и его производные. Одним из первых известных истинных окислительно-восстановительных индикаторов был дифениламин $C_{12}H_{11}N$. Это соединение было предложено Кнопом в 1924 г. для титрования железа(II) бихроматом.

Полагают, что в присутствии сильного окислителя дифениламин подвергается следующим превращениям:

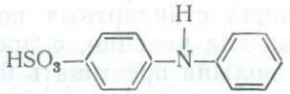


Первая реакция, соответствующая образованию бесцветного дифенилбензидина, необратима; вторая, протекающая с образованием фиолетового продукта, может быть обратимой и представляет истинную индикаторную реакцию.

Окислительно-восстановительный потенциал для второй реакции равен примерно +0,76 В. Несмотря на то что в результате реакции выделяются ионы водорода, изменение кислотности мало влияет на величину потенциала, что можно объяснить ассоциацией ионов водорода с окрашенным продуктом реакции.

Дифениламин как индикатор имеет некоторые недостатки. Например, поскольку растворимость его в воде мала, реагент необходимо готовить в довольно концентрированных растворах серной кислоты. Продукт окисления дифениламина образует малорастворимые осадки с вольфрамат-ионами, что мешает применению индикатора в присутствии этого элемента. Наконец, индикаторная реакция замедляется ионами ртути(II).

Этих недостатков лишена дифениламиносульфокислота — производное дифениламина:



Для приготовления водных растворов индикатора можно использовать бариевую или натриевую соль этой кислоты, которая ведет себя практически так же, как и исходное соединение. Переход окраски соли выражен несколько более резко и соответствует ее изменению от бесцветной через зеленую в темно-фиолетовую. Потенциал перехода окраски лежит около +0,8 В и не зависит от

концентрации кислоты. Сульфопроизводные в настоящее время широко применяются в качестве окислительно-восстановительных индикаторов.

Из рассмотрения двух уравнений индикаторной реакции для дифениламина можно заключить, что дифенилбензидин должен обладать аналогичным поведением и вызывать меньший расход окислителя в реакции. К сожалению, низкая растворимость дифенилбензидина в воде и серной кислоте препятствует его широкому применению. Можно ожидать, что сульфопроизводные дифенилбензидина будут более подходящими индикаторами.

Иод-крахмальный раствор. Наиболее часто крахмал служит специфическим индикатором при титровании иодом. Кольтгоф и Стенгер [1] установили, однако, что раствор крахмала, содержащий небольшое количество иода или иодид-иона, действует как истинный окислительно-восстановительный индикатор. В присутствии сильного окислителя отношение концентраций иод — иодид велико, и наблюдается синяя окраска иод-крахмального комплекса. Наоборот, в присутствии сильного восстановителя преобладают иодид-ионы и синяя окраска исчезает. Таким образом, при титровании многих сильных восстановителей различными сильными окислителями индикаторная система изменяет окраску из бесцветной до синей. Изменение окраски почти не зависит от химического состава реагентов, а определяется только потенциалом системы в точке эквивалентности.

Выбор химических индикаторов

Возвращаясь к рис. 15-2, мы видим, что все индикаторы, указанные в табл. 15-2, за исключением первого и последнего, пригодны для титрования реагентом *1*. С другой стороны, в случае реагента *4* можно применять только индиготетрасульфонат. Изменение потенциала при титровании реагентом *5* слишком незначительно, чтобы его можно было с удовлетворительной точностью обнаружить с помощью индикатора. Если хотят добиться минимальной ошибки, разность стандартных потенциалов реагента и определяемого вещества для реакции, сопровождающейся переходом одного электрона, должна превышать 0,4 В, а для двухэлектронной реакции необходима разность порядка 0,25 В.

Потенциометрическое определение конечной точки

Конечную точку окислительно-восстановительного титрования часто легко обнаружить, поместив анализируемый раствор в ячейку:

электрод сравнения || анализируемый раствор | Pt.

Измеряемый потенциал такой ячейки будет изменяться аналогично тому, как это изображено на рис. 15-1 и 15-2. Для определения конечной точки надо построить график зависимости измеренного потенциала от объема титранта.

В качестве электрода сравнения обычно берут не стандартный водородный электрод, а электрод сравнения второго рода, что более удобно. Тогда экспериментальные кривые титрования будут иметь ту же самую форму, что и на рис. 15-1 и 15-2, но будут смещены по оси потенциалов на величину, соответствующую разности потенциалов электрода сравнения и стандартного водородного электрода. Детально потенциометрическое обнаружение конечной точки рассматривается в гл. 17.

Заключение

Выводы, основанные на вычислениях, проведенных в данной главе, полезны химику в качестве руководства при выборе условий проведения реакций и индикаторов для окислительно-восстановительного титрования. Так, например, кривые на рис. 15-1 и 15-2 четко определяют интервал потенциалов, внутри которого происходит переход окраски индикатора, применяющегося для титрования. Важно, однако, подчеркнуть, что это теоретические расчеты, и они не всегда учитывают все факторы, определяющие применимость титриметрического метода. Следовало бы также рассмотреть скорости протекания основной и индикаторной реакций, влияние концентрации электролита, pH, комплексообразующих реагентов, наличие в растворе, кроме индикатора, других окрашенных соединений и изменение окраски отдельных веществ. Современное состояние химии не позволяет полностью учесть при расчетах влияние всех этих факторов. Теоретические расчеты помогут избежать выполнения бесполезных опытов и послужат руководством к правильной постановке эксперимента. Окончательное испытание будет всегда проходить в лаборатории.

ЗАДАЧИ

* 1. Рассчитайте электродный потенциал системы в точке эквивалентности для каждой из приведенных ниже реакций. При необходимости предположите, что в точке эквивалентности $[H^+] = 0{,}100$ г-ион/л.

а) $2Ti^{2+} + Sn^{4+} \rightleftharpoons 2Ti^{3+} + Sn^{2+}$,

б) $2Ce^{4+} + H_2SeO_3 + H_2O \rightleftharpoons SeO_4^{-} + 2Ce^{3+} + 4H^+$ (в 1 М H_2SO_4),

в) $2MnO_4^- + 10HNO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 10NO_3^- + 4H^+$.

2. Рассчитайте электродный потенциал системы в точке эквивалентности для каждой из приведенных ниже реакций. При необходимости предположите, что в точке эквивалентности $[H^+] = 0{,}100$ г-ион/л.

а) $Cr^{2+} + Fe(CN)_6^{3-} \rightleftharpoons Cr^{3+} + Fe(CN)_6^{4-}$,

б) $Tl^{3+} + 2V^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Tl^+ + 2VO^{2+} + 4H^+$,

в) $5U^{4+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightleftharpoons 5UO_2^{+} + 2Mn^{2+} + 4H^+$.

3. Рассчитайте электродный потенциал системы в точке эквивалентности для каждой из приведенных ниже реакций. Предположите, что концентрации растворов реагирующих веществ 0,100 н., в точке эквивалентности $[H^+] = 1{,}00 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л и $[I^-] = 0{,}300$ г-ион/л.

* а) $I_3^- + 2Ti^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows 3I^- + 2TiO^{2+} + 2H^+$,

б) $I_3^- + Sn^{2+} \rightleftarrows 3I^- + Sn^{4+}$.

* 4. Рассчитайте константу равновесия каждой из реакций, указанных в задаче 1.

5. Рассчитайте константу равновесия каждой из реакций, указанных в задаче 2.

6. Рассчитайте концентрации каждого из веществ, упоминавшихся в задаче 1а, в точке эквивалентности, если применяли 0,100 н. растворы.

7. Рассчитайте концентрации каждого из веществ, упоминавшихся в задаче 2а, в точке эквивалентности, если применяли 0,100 н. растворы.

8. Постройте кривые титрования для следующих (см. ниже) случаев. Для построения кривой рассчитайте потенциалы после добавления 10,00; 25,00; 49,00; 49,90; 50,00; 50,10; 51,00; 60,00 мл реагента. При необходимости предположите, что в процессе титрования $[H^+] = 1{,}00$ г-ион/л.

* а) 50,00 мл 0,1000 н. раствора V^{2+} титруют 0,1000 н. раствором Sn^{4+},

б) 50,00 мл 0,1000 н. раствора $Fe(CN)_6^{3-}$ титруют 0,1000 н. раствором Cr^{2+},

* в) 50,00 мл 0,1000 н. раствора $Fe(CN)_6^{4-}$ титруют 0,1000 н. раствором Tl^{3+},

г) 50,00 мл 0,1000 н. раствора Fe^{3+} титруют 0,1000 н. раствором Sn^{2+},

* д) 50,00 мл 0,01000 н. раствора U^{4+} титруют 0,01000 н. раствором MnO^-,

е) 50,00 мл 0,01000 н. раствора Sn^{2+} титруют 0,01000 н. раствором I_3^- (считайте, что в процессе титрования $[I^-] = 0{,}500$ г-ион/л).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кольтгоф И. М., Стенгер В. А.* Объемный анализ, т. 2. — М. — Л.: Госхимиздат, 1950.

ГЛАВА 16

Применение окислительно-восстановительного титрования

Окислительно-восстановительное титрование основано на взаимодействии определяемого вещества со стандартным раствором окислителя или восстановителя. Чтобы титрование имело смысл, определяемое вещество перед началом титрования должно полностью существовать в единственной степени окисления. Для выполнения этого условия часто требуется вспомогательный окислитель или восстановитель.

В настоящей главе вначале рассматриваются вспомогательные реагенты, регулирующие степень окисления определяемого вещества, затем описываются свойства и применение некоторых обычных стандартных окислителей и восстановителей.

Вспомогательные реагенты

На стадиях, предшествующих окислительно-восстановительному титрованию, определяемое вещество часто присутствует более чем в одной степени окисления. Например, если сплав железа растворить в кислоте, образуется смесь железа(II) и железа(III). Следовательно, перед тем как титровать железо, необходимо добавить реагент, который количественно переведет элемент либо в двухвалентное состояние для титрования стандартным раствором окислителя, либо в трехвалентное состояние для титрования стандартным раствором восстановителя. Такой вспомогательный реагент должен обладать определенными свойствами. Он должен быть достаточно сильным окислителем или восстановителем, чтобы количественно перевести определяемое вещество в нужное состояние окисления, но при этом он не должен переводить другие компоненты раствора в состояние окисления, в котором они также реагируют с титрантом. Другое требование состоит в том, чтобы избыток реагента можно было легко удалить из раствора, так как он почти всегда мешает титрованию, реагируя со стандартным

раствором. Так, реагент, который должен количественно перевести железо в двухвалентное состояние для титрования стандартным раствором перманганата, должен быть хорошим восстановителем. Если из раствора не удалить избыток реагента, оставшийся после восстановления, это неизбежно приведет к расходу перманганата.

Реагенты, наиболее часто применяющиеся для предварительной обработки пробы, описываются в следующих разделах.

Окислители

Висмутат натрия. Висмутат натрия — чрезвычайно сильный окислитель, способный, например, количественно превратить марганец(II) в перманганат. Он существует в виде малорастворимого твердого соединения неопределенного состава; его формулу обычно записывают в виде $NaBiO_3$. При взаимодействии висмут(V) переходит в более обычное трехвалентное состояние. Обычно раствор, который необходимо окислить, кипятят с избытком твердого окислителя, а затем избыток реагента отфильтровывают.

Персульфат аммония. В кислых растворах персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ является очень сильным окислителем, превращающим хром в бихромат, церий(III) в церий(IV) и марганец(II) в перманганат по соответствующей полуреакции

$$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftarrows 2SO_4^{2-}, \quad E^0 = 2{,}01\ \text{В}.$$

Окисление катализируется следами иона серебра. Избыток реагента легко разрушается при кипячении раствора в течение нескольких минут:

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows 4SO_4^{2-} + O_2\,(\text{газ}) + 4H^+.$$

Перекиси натрия и водорода. Перекиси являются удобными окислителями. Используют и твердую натриевую соль, и разбавленные растворы кислоты. Полуреакция для перекиси в кислом растворе записывается в виде

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2H_2O, \quad E^0 = 1{,}77\ \text{В}.$$

Избыток реагента легко разлагается при непродолжительном кипячении:

$$2H_2O_2 \rightleftarrows 2H_2O + O_2\,(\text{газ}).$$

Восстановители

Металлы. Рассмотрение данных из таблиц стандартных окислительных потенциалов позволяет обнаружить хорошие восстановители среди чистых металлов. (Более детальные сведения о металлических восстановителях читатель найдет в работах [1, 2].) Для проведения предварительного восстановления удобны цинк,

кадмий, алюминий, свинец, никель, медь, ртуть и серебро. Если в качестве восстановителя применяют спираль или стержень из металла, то после завершения реакции их просто вынимают из раствора и тщательно промывают. Если металл берут в виде гранул или порошка, может потребоваться фильтрование. Другой метод основан на применении *редуктора*, например изображенного на рис. 16-1. Раствор пропускают через колонку, заполненную гранулами металлического восстановителя.

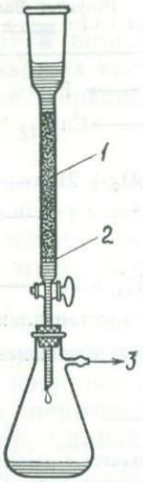


Рис. 16-1. Металлический или амальгамный редуктор.

1 — металл или амальгама металла; *2* — пористая прокладка; *3* — выход к ловушке и вакуумному насосу.

Из простых металлических редукторов, пожалуй, наиболее широко применяется серебряный редуктор (называемый *редуктором Вальдена*), поскольку он обладает несколько более селективными восстановительными свойствами. Некоторые примеры применения этого редуктора приведены в табл. 16-1. Восстановление с помощью серебряного редуктора почти всегда проводят в солянокислой среде, так как восстановительная способность этого металла увеличивается вследствие образования хлорида серебра.

Недостатком таких высокореакционноспособных восстановителей, как кадмий или цинк, является их способность реагировать с кислотой с выделением водорода. Эта побочная реакция не только приводит к расходу восстановителя, но и поставляет в раствор ионы металлов. Выделение водорода в значительной степени можно устранить амальгамированием металла-восстановителя ртутью. Так, например, амальгаму цинка получают непродолжительной обработкой гранул металла раствором хлорида ртути(II):

$$2Zn + Hg^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Zn(Hg).$$

Присутствие ртути до такой степени ингибирует процесс выделения водорода, что цинк и кадмий могут служить восстановителями в очень кислой среде.

На рис. 16-1 изображен типичный амальгамный редуктор (называемый *редуктором Джонса*), в котором восстановителем служит амальгамированный цинк. Колонка имеет высоту от 40 до 50 мл и диаметр около 2 см. Амальгама цинка в колонке должна быть всегда покрыта жидкостью для предохранения от окисления кислородом воздуха и образования вследствие этого основных солей, вызывающих слипание гранул.

Таблица 16-1

Применение редукторов Вальдена и Джонса[а]

Редуктор Вальдена $Ag(тв.) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(тв.) + e$	Редуктор Джонса $Zn(тв.) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$
$e + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$	$e + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$
$e + Cu^{2+} \longrightarrow Cu^{+}$	Cu^{2+} восстанавливается до металлической меди
$e + H_2MoO_4 + 2H^+ \longrightarrow MoO_2^+ + 2H_2O$	$3e + H_2MoO_4 + 6H^+ \longrightarrow Mo^{3+} + 4H_2O$
$2e + UO_2^{2+} + 4H^+ \longrightarrow U^{4+} + 2H_2O$	$2e + UO_2^{2+} + 4H^+ \longrightarrow U^{4+} + 2H_2O$
	$3e + UO_2^{2+} + 4H^+ \longrightarrow U^{3+} + 2H_2O$[б]
$e + V(OH)_4^+ + 2H^+ \longrightarrow VO^{2+} + 3H_2O$	$3e + V(OH)_4^+ + 4H^+ \longrightarrow V^{2+} + 4H_2O$
TiO^{2+} не восстанавливается	$e + TiO^{2+} + 2H^+ \longrightarrow Ti^{3+} + H_2O$
Cr^{3+} не восстанавливается	$e + Cr^{3+} \longrightarrow Cr^{2+}$

[а] Печатается с разрешения из [1].

[б] Образуется смесь U^{3+} и U^{4+}, но это не препятствует применению редуктора Джонса при определении урана, поскольку любое количество образовавшегося U^{3+} можно превратить в U^{4+}, встряхивая раствор в открытом сосуде в течение нескольких минут.

Редуктор Джонса является наиболее широко используемым амальгамным редуктором. В табл. 16-1 даны некоторые примеры его применения. Приготовление и применение редуктора Джонса описываются в гл. 31, опыт 18.

Газообразные восстановители. И сероводород, и диоксид серы являются достаточно эффективными восстановителями и широко применяются для предварительного восстановления. Избыток обоих реагентов легко удалить кипячением подкисленного раствора.

Реакции с участием обоих реагентов часто протекают медленно, для полного восстановления и удаления избытка реагентов из раствора требуется полчаса или больше. Кроме того, оба газа токсичны. Поэтому предпочитают применять другие восстановители.

Перманганат калия

Перманганат калия — сильный окислитель; это, вероятно, один из наиболее широко применяемых стандартных окислителей. Окраска раствора перманганата настолько интенсивна, что индикатор обычно не требуется. Реагент легкодоступен по умеренной цене. Существенным недостатком реагента является его способность окислять хлорид-ион, поскольку соляная кислота — часто применяемый растворитель. Разнообразие возможных продуктов реакции может

иногда приводить к неопределенности стехиометрии окисления перманганатом. Наконец, растворы перманганата не очень устойчивы.

Реакции перманганат-иона

Наиболее часто перманганат калия применяют в виде 0,1 н. или более концентрированных растворов в минеральных кислотах. В этих условиях продуктом реакции является ион марганца(II):

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O, \quad E^0 = 1{,}51\ \text{В}.$$

Хотя механизм образования марганца(II) часто сложен, окисление большинства веществ в кислых растворах протекает быстро. Заметным исключением является реакция со щавелевой кислотой, требующая повышенной температуры, и реакция с мышьяком(III), для протекания которой необходим катализатор.

В слабо кислых (pH>4), нейтральных или слабо щелочных растворах восстановление перманганата обычно протекает с участием трех электронов, и в результате образуется коричневый осадок диоксида марганца MnO_2. В этих условиях перманганатом можно оттитровать некоторые вещества: например, цианид окисляется до цианата; сульфид, сульфит и тиосульфат — до сульфата; марганец(II) — до диоксида марганца; гидразин — до азота.

Растворы марганца(III) неустойчивы из-за реакции диспропорционирования

$$2Mn^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2\,(\text{тв.}) + Mn^{2+} + 4H^+.$$

Однако ион марганца(III) образует несколько достаточно устойчивых комплексов, обусловливающих существование марганца в состоянии +3 в водных растворах. Лингейн [3] использовал этот факт для титрования марганца(II) перманганатом в растворах с высокой концентрацией пирофосфат-иона; реакцию можно выразить уравнением

$$MnO_4^- + 4Mn^{2+} + 15H_2P_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightleftharpoons 5Mn(H_2P_2O_7)_3^{3-} + 4H_2O.$$

Титрование проводят в интервале pH 4—7.

В растворах гидроксида натрия с концентрацией выше 1 н. перманганат-ион восстанавливается с участием одного электрона, образуя MnO_4^{2-}. Окислением перманганатом в щелочных растворах можно воспользоваться для определения некоторых органических соединений.

Конечная точка

Одним из наиболее очевидных достоинств перманганата калия является интенсивная фиолетовая окраска, которая обычно служит индикатором при титровании. Чтобы придать заметную окраску

100 мл воды, достаточно всего лишь 0,01—0,02 мл 0,02 М (0,1 н.) раствора. В случае очень разбавленных растворов перманганата конечную точку устанавливают по изменению окраски дифениламиносульфокислоты или комплекса железа(II) с 1,10-фенантролином (гл. 15).

Окраска перманганата в конечной точке неустойчива и постепенно обесцвечивается в результате взаимодействия избытка перманганата с ионом марганца(II), присутствующим в конечной точке в относительно большом количестве:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows 5MnO_2\,(тв.) + 4H^+.$$

Константа равновесия этой реакции (ее легко рассчитать из стандартных потенциалов двух полуреакций) имеет значение порядка 10^{47}. Таким образом, даже в сильно кислом растворе концентрация перманганата, сосуществующего в равновесии с ионом марганца(II), мала. К счастью, скорость установления этого равновесия тоже мала, поэтому окраска в конечной точке ослабляется постепенно.

Интенсивная окраска раствора перманганата осложняет измерение объемов реагента в бюретке. На практике часто более удобно за точку отсчета принимать поверхность жидкости, а не нижнюю часть мениска.

Устойчивость растворов перманганата

Водные растворы перманганата недостаточно устойчивы из-за способности перманганат-иона окислять воду. Этот процесс можно представить уравнением

$$4MnO_4^- + 2H_2O \rightleftarrows 4MnO_2\,(тв.) + 3O_2\,(газ) + 4OH^-.$$

Хотя величина константы этого равновесия указывает на то, что образующиеся продукты в нейтральной среде устойчивы, реакция протекает так медленно, что правильно приготовленный раствор перманганата довольно устойчив. Установлено, что его разложение ускоряется на свету, при нагревании, под действием кислот, оснований, ионов марганца(II) и диоксида марганца. Влияние этих факторов необходимо свести к минимуму, чтобы получить устойчивый раствор реагента.

Разложение растворов перманганата ускоряется в присутствии диоксида марганца. Поскольку диоксид марганца является также и продуктом разложения перманганата, этот осадок оказывает *автокаталитический* эффект на процесс разложения.

При длительном стоянии раствора перманганата в бюретке часто наблюдается фотохимический катализ процесса его разложения. Образование коричневых пятен диоксида марганца указывает на то, что концентрация реагента изменилась.

Как правило, следует избегать нагревания кислых растворов, содержащих избыток перманганата, поскольку ошибку, вызванную разложением реагента, нельзя правильно скомпенсировать проведением холостого опыта. В то же время вполне допустимо титрование горячих кислых растворов восстановителей непосредственно раствором перманганата, так как в любой момент титрования концентрация окислителя не будет настолько большой, чтобы вызвать заметную ошибку.

Приготовление, стандартизация и хранение растворов перманганата

Твердый перманганат калия, обычно применяемый для приготовления растворов перманганата, всегда в какой-то степени загрязнен диоксидом марганца, и вследствие этого по точной навеске нельзя приготовить стандартные растворы перманганата.

Чтобы получить достаточно устойчивый раствор перманганата, принимают ряд мер предосторожности. Пожалуй, наиболее важным фактором, влияющим на устойчивость перманганата, является каталитическое действие диоксида марганца. Эта примесь содержится в исходном препарате, а также образуется при окислении перманганатом органических веществ из воды, применяемой для приготовления раствора. Удаление диоксида марганца фильтрованием заметно повышает устойчивость растворов перманганата. Перед фильтрованием следует выждать некоторое время, чтобы произошло полное окисление примесей в воде; для ускорения реакции окисления раствор можно прокипятить. Для фильтрования нельзя применять бумажный фильтр, так как он реагирует с перманганатом, образуя диоксид марганца.

Стандартизированные растворы нужно хранить в темноте. Если в растворе замечен какой-либо осадок, его необходимо отфильтровать и повторно стандартизировать раствор. В любом случае повторная стандартизация через каждые одну-две недели является хорошей профилактической мерой.

Стандартизация по оксалату натрия. В кислом растворе перманганат окисляет щавелевую кислоту до углекислого газа и воды:

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 10CO_2\,(\text{газ}) + 8H_2O.$$

При комнатной температуре эта сложная реакция протекает медленно; даже при повышенной температуре скорость ее невысока, если она не катализируется ионами марганца(II). Так, в начале титрования для обесцвечивания горячего раствора щавелевой кислоты требуется несколько секунд. Затем, когда концентрация мар-

ганца(II) становится значительной, обесцвечивание происходит быстро вследствие автокатализа.

Стехиометрия реакции между перманганат-ионом и щавелевой кислотой детально изучалась Мак-Брайдом[4] и позднее Фаулером и Брайтом [5]. Первый из этих исследователей разработал методику, предполагающую медленное титрование щавелевой кислоты при температурах 60—90 °С до появления устойчивой бледно-розовой окраски перманганата. Фаулер и Брайт показали, однако, что при таком титровании расход перманганата на 0,1—0,4% меньше, возможно, в результате окисления небольшой части щавелевой кислоты кислородом воздуха:

$$H_2C_2O_4 + O_2\,(\text{газ}) \rightleftharpoons H_2O_2 + 2CO_2.$$

Установлено, что в горячем растворе перекись самопроизвольно разлагается на кислород и воду.

Фаулер и Брайт разработали методику стандартизации раствора перманганата, по которой к холодному раствору щавелевой кислоты быстро добавляют 90—95% необходимого количества перманганата. После того как прореагирует весь титрант, раствор нагревают до 55—60 °С и дотитровывают перманганатом, как обычно. Этот способ сводит к минимуму окисление щавелевой кислоты кислородом воздуха и позволяет получить данные, совпадающие с теоретическими, но его недостаток состоит в том, что необходимо знать приблизительную нормальность раствора перманганата, чтобы правильно сделать первоначальную добавку реагента. В этом отношении метод Фаулера и Брайта не столь удобен, как метод Мак-Брайда.

Во многих случаях метод Мак-Брайда дает совершенно правильные данные (обычно завышенные на 0,2—0,3%). Если требуется более точная стандартизация, одно титрование удобно провести этим методом, чтобы получить приблизительную нормальность раствора, а затем выполнить два титрования по методу Фаулера и Брайта. (Указания для обоих методов см. в гл. 31, опыт 19).

Другие первичные стандарты. Для установления нормальности растворов перманганата можно применить несколько других первичных стандартов: оксид мышьяка(III), иодид калия и металлическое железо. Детально методики применения этих стандартов описаны Кольтгофом и др. [1].

Титрование перманганатом в кислых растворах

В табл. 16-2 приведены многочисленные примеры определений с помощью стандартных растворов перманганата в кислой среде. Большинство из этих реакций даже при прямом титровании проте-

Таблица 16-2

Применение перманганата калия для титрования в кислых растворах

Определяемое вещество	Полуреакция	Условия
I	$I^- + HCN \rightleftarrows ICN + H^+ + 2e$	0,1 М раствор HCN, индикатор ферроин
Br	$2Br^- \rightleftarrows Br_2 + 2e$	Кипящий раствор H_2SO_4
As	$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e$	Раствор HCl, катализатор KI или ICl
Sb	$H_3SbO_3 + H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows H_3SbO_4 + 2H^+ + 2e$	Раствор HCl
Sn	$Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2e$	Предварительное восстановление Zn
H_2O_2	$H_2O_2 \rightleftarrows O_2$(газ) $+ 2H^+ + 2e$	
Fe	$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e$	Предварительное восстановление $SnCl_2$ или в редукторе Джонса или Вальдена
$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftarrows Fe(CN)_6^{3-} + e$	
V	$VO^{2+} + 3H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows V(OH)^+ + 2H^+ + e$	Предварительное восстановление амальгамой Bi или SO_2
Mo	$Mo^{3+} + 4H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows MoO_4^{2-} + 8H^+ + 3e$	Предварительное восстановление в редукторе Джонса
W	$W^{3+} + 4H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows WO_4^{2-} + 8H^+ + 3e$	Предварительное восстановление Zn или Cd
U	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftarrows UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e$	Предварительное восстановление в редукторе Джонса
Ti	$Ti^{3+} + H_2O \rightleftarrows TiO^{2+} + 2H^+ + e$	Предварительное восстановление в редукторе Джонса
Nb	$Nb^{3+} + H_2O \rightleftarrows NbO^{3+} + 2H^+ + 2e$	Предварительное восстановление в редукторе Джонса
$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4 \rightleftarrows 2CO_2 + 2H^+ + 2e$	
Mg, Ca, Zn Co, La, Th, Ba, Sr, Ce, Ag, Pb	$H_2C_2O_4 \rightleftarrows 2CO_2 + 2H^+ + 2e$	Малорастворимые оксалаты определяемых металлов отфильтровывают, промывают и растворяют в кислоте; выделившуюся щавелевую кислоту титруют
HNO_2	$HNO_2 + H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows NO_3^- + 3H^+ + 2e$	Через 15 мин после начала реакции избыток $KMnO_4$ титруют восстановителем
K	$K_2NaCo(NO_2)_6 + 6H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows Co^{2+} + 6NO_3^- + 12H^+ + 2K^+ + Na^+ + 11e$	Осаждают в виде $K_2NaCo(NO_2)_6$; фильтруют и растворяют в $KMnO_4$; избыток $KMnO_4$ титруют восстановителем
Na	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e$	Осаждают в виде $NaZn(UO_2)_3(OAc)_9$; фильтруют, промывают, растворяют и определяют U, как указано выше

кает быстро. В следующем разделе обсуждаются два типичных примера — определение железа и определение кальция.

Определение железа в руде. К обычным железным рудам относится гематит Fe_2O_3, магнетит Fe_3O_4 и лимонит $3Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$. Титриметрические методы определения железа в образцах этих руд состоят из трех стадий: 1) растворение образца, 2) восстановление железа до двухвалентного состояния и 3) титрование стандартным раствором окислителя.

Железные руды часто полностью разлагаются концентрированной соляной кислотой. В присутствии небольших количеств хлорида олова(II) скорость разложения увеличивается, вероятно, потому, что оксид железа(III), находящийся на поверхности частиц, превращается в более растворимое соединение железа(II). Поскольку ионы железа(III) могут образовывать устойчивые хлоридные комплексы, соляная кислота является более эффективным растворителем, чем серная или азотная.

Большинство железных руд содержит силикаты, в некоторых случаях не разлагающиеся при обработке соляной кислотой. Если разложение произошло полностью, то белый осадок кремневой кислоты не мешает анализу. На неполное разложение указывает наличие темного остатка после продолжительной обработки кислотой. Так как этот нерастворившийся остаток может содержать железо, его надо подвергнуть более жесткой обработке. Согласно обычной методике, проводят фильтрование и прокаливание остатка с последующим сплавлением с карбонатом натрия. В процессе сплавления катионы, содержащиеся в остатке, переводятся в карбонаты, которые можно затем растворить в кислоте и объединить с раствором, содержащим основную массу пробы.

По окончании разложения железо частично или полностью переходит в трехвалентное состояние, поэтому перед титрованием окислителем необходимо предварительное восстановление железа любым из описанных ранее методов, например восстановление в редукторе Джонса. Амальгама цинка восстанавливает и другие элементы, обычно сопутствующие железу, например титан, ниобий, ванадий, хром, уран, вольфрам, молибден и мышьяк. В низших степенях окисления они также реагируют с перманганатом; их присутствие вызывает завышение результатов определения железа.

Редуктор Вальдена обладает тем преимуществом, что он инертен по отношению к титану и трехвалентному хрому, присутствующим, вероятно, в значительных количествах. Ванадий по-прежнему мешает определению железа.

Пожалуй, наиболее подходящим реагентом для предварительного восстановления железа является хлорид олова(II). Из наиболее часто встречающихся сопутствующих элементов этот реагент восстанавливает только ванадий, медь, молибден, вольфрам и

мышьяк. Избыток восстановителя удаляют из раствора добавлением хлорида ртути(II):

$$Sn^{2+} + 2HgCl_2 \rightleftharpoons Hg_2Cl_2\,(тв.) + Sn^{4+} + 2Cl^-.$$

Образующийся малорастворимый осадок хлорида ртути(I) не вызывает расхода перманганата, а избыток хлорида ртути(II) не окисляет железо(II). Следует, однако, принимать меры для предотвращения другой реакции:

$$Sn^{2+} + HgCl_2 \rightleftharpoons Hg\,(ж.) + Sn^{4+} + 2Cl^-.$$

Металлическая ртуть реагирует с перманганатом, что приводит к завышению результатов определения железа. Образованию ртути способствует значительный избыток олова(II); поэтому необходимо тщательно контролировать избыток олова(II) и быстро прибавлять избыток хлорида ртути(II). О том, что восстановление проведено правильно, свидетельствует появление легкого белого осадка после добавления этого реагента. Серый цвет осадка указывает на присутствие ртути, а отсутствие осадка говорит о том, что добавлено недостаточное количество хлорида олова(II). В любом из этих случаев раствор следует вылить.

Реакция железа(II) с перманганатом протекает гладко, быстро и до конца. В присутствии соляной кислоты наблюдаются, однако, завышенные результаты вследствие окисления хлорид-иона перманганатом. Эта реакция обычно протекает недостаточно быстро и не приводит к серьезным ошибкам, но в присутствии железа(II) она ускоряется. Поэтому проводят предварительное удаление хлорида упариванием с серной кислотой или применяют реагент *Циммермана — Рейнгардта.* Последний представляет собой раствор марганца(II) в достаточно концентрированных серной и фосфорной кислотах. Марганец(II) ингибирует окисление хлорид-иона, тогда как фосфорная кислота связывает в комплексы железо(III), образующееся в процессе титрования, и устраняет интенсивную желтую окраску хлоридных комплексов железа(III), мешающую установлению конечной точки*.

Определение кальция. Кальций обычно осаждают в виде оксалата. После фильтрования и промывания осадок растворяют в разбавленной кислоте; выделившуюся щавелевую кислоту титруют затем стандартным раствором перманганата или другого окислителя. Этот метод применяется для анализа образцов, содержащих магний и щелочные металлы. Большинство других катионов должно отсутствовать, так как они либо осаждаются, либо соосаждают-

* Фосфорная кислота связывает в комплекс ионы марганца(III), неизбежно образующиеся при титровании перманганатом, и, снижая тем самым потенциал марганец(III)/марганец(II), также способствует предотвращению окисления хлорид-иона. — *Прим. перев.*

ся в виде оксалатов и вызывают завышение результатов анализа.

Чтобы с помощью этого метода получить удовлетворительные результаты, молярное соотношение кальция и оксалата в осадке, а следовательно, и в растворе при титровании должно быть точно равно 1. Для обеспечения этого условия необходимо соблюдать ряд правил. Например, оксалат кальция, образующийся в нейтральном или аммиачном растворе, загрязняется, вероятно, гидроксидом кальция или гидроксооксалатом кальция, причем присутствие любого из них вызывает занижение результатов. Их влияние можно устранить, добавляя раствор оксалата к кислому анализируемому раствору и медленно осаждая осадок добавлением аммиака по каплям. Потери за счет растворимости оксалата кальция при pH около 4 незначительны, если потери при отмывании осадка от избытка щавелевой кислоты невелики. Полученный таким способом крупнокристаллический осадок легко фильтруется.

Источником завышения результатов анализа может служить соосаждение оксалата натрия, наблюдаемое в том случае, если концентрация натрия превышает концентрацию кальция. Такие ошибки устраняют переосаждением.

Магний, присутствующий в высоких концентрациях, также может загрязнять осадок оксалата кальция. Чтобы свести его влияние до минимума, добавляют избыток оксалата, связывающий магний в растворимый комплекс, и проводят фильтрование сразу после завершения осаждения. Если содержание магния в образце превышает содержание кальция, может потребоваться переосаждение.

Четырехвалентный церий

Сернокислый раствор церия(IV), являющийся окислителем, близким по силе к перманганату, можно применять вместо последнего для большинства определений, описанных в предыдущем разделе. Этот реагент устойчив и не окисляет хлорид-ион. Более того, поскольку он реагирует с образованием единственного продукта — церия(III), стехиометрия реакции значительно проще. В этом отношении церий (IV) обладает значительными преимуществами перед перманганатом. С другой стороны, окраска раствора церия(IV) недостаточно интенсивна, чтобы служить индикатором. Кроме того, реагент нельзя использовать в нейтральных или щелочных растворах. Последний недостаток реагента — относительно высокая стоимость соединений церия.

Свойства растворов четырехвалентного церия

Электродный потенциал пары церий(IV)/церий(III) зависит от свойств кислоты, использованной для приготовления раствора. Сернокислые растворы реагента по окислительной способности

Таблица 16-3

Формальные электродные потенциалы церия(IV)

Концентрация кислоты, н.	Формальный потенциал относительно стандартного водородного электрода, В, в растворе		
	$HClO_4$	HNO_3	H_2SO_4
1	+1,70	+1,61	+1,44
2	1,71	1,62	1,44
4	1,75	1,61	1,43
8	1,87	1,56	1,42

сравнимы с растворами перманганата; растворы церия(IV) в азотной или хлорной кислоте являются значительно более сильными окислителями. Электродный потенциал зависит также и от концентрации кислоты, но в меньшей степени.

Состав растворов церия(IV). Кислые растворы церия(IV) имеют очень сложный состав. Природа церийсодержащих частиц до сих пор не установлена. В большинстве случаев сведения о них получены при изучении влияния природы и концентрации различных кислот на потенциал пары Ce(IV)/Ce(III) и на окраску растворов реагента. В табл. 16-3 приведены потенциалы пары Ce(IV)/Ce(III) в присутствии различных кислот. Отметим, что церий(IV) в хлорнокислых растворах ведет себя как более сильный окислитель, чем в азотнокислых или сернокислых. Во всех средах формальный потенциал зависит от концентрации кислоты. Эти данные приводят к мысли, что ионы церия(IV) образуют устойчивые комплексы с нитрат- и сульфат-ионами. Кроме того, в хлорнокислых растворах существуют такие частицы, как $Ce(OH)^{3+}$ и $Ce(OH)_2^{2+}$. Наконец, сообщалось о существовании димерных ионов церия(IV), особенно в сильно концентрированных растворах. Все это явно указывает на то, что концентрация $Ce(H_2O)_x^{+}$ в любом из этих растворов мала.

Устойчивость растворов церия(IV). Сернокислые растворы церия(IV) чрезвычайно устойчивы, титр их не меняется годами. Растворы, нагретые до 100 °С, долгое время не претерпевают заметных изменений. Растворы реагента в азотной и хлорной кислотах менее устойчивы: они разлагают воду и нормальность их уменьшается на 0,3—1% при хранении в течение месяца. Реакция разложения ускоряется на свету.

Окисление хлорид-иона протекает настолько медленно, что в его присутствии можно титровать другие восстановители. Соляно-

кислые растворы церия(IV), однако, недостаточно устойчивы и их нельзя применять в качестве стандартов.

Индикаторы для титрования растворами церия(IV). Несколько окислительно-восстановительных индикаторов, обсуждавшихся в гл. 15, пригодны и при титровании растворами церия(IV). Особого упоминания заслуживают различные 1,10-фенантролинаты, поскольку потенциал перехода их окраски часто соответствует потенциалу в точке эквивалентности реакций с участием церия(IV).

Приготовление и стандартизация растворов церия (IV)

Приготовление растворов. Промышленность выпускает несколько солей церия(IV); наиболее употребительные из них перечислены в табл. 16-4. (Более подробно приготовление, стандартизация и применение растворов церия(IV) рассмотрены в [1, 6].) Если можно приобрести нитрат церия(IV) и аммония, пригодный в качестве первичного стандарта, то стандартный раствор можно приготовить по точной навеске этого препарата. Но обычно готовят раствор приблизительно требуемой нормальности одного из менее дорогостоящих реагентов и затем стандартизируют его. Устойчивый и вполне пригодный для титрования сернокислый раствор церия(IV) получают растворением церий(IV)аммонийнитрата без удаления нитрат-иона или иона аммония.

Церий(IV) даже в кислых растворах способен реагировать с водой с образованием малорастворимых основных солей. Чтобы предотвратить их осаждение, кислотность раствора должна быть 0,1 н. или выше. Нейтральные или щелочные растворы нельзя титровать этим реагентом.

Стандартизация по оксиду мышьяка(III). Оксид мышьяка(III), пожалуй, один из наиболее подходящих первичных стандартов для растворов церия(IV). В отсутствие катализатора реакция протека-

Таблица 16-4

Соединения церия(IV), применяемые в анализе

Название	Формула	Эквивалентная масса
Церий(IV)аммонийнитрат	$Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$	548,2
Церий(IV)аммонийсульфат	$Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$	632,6
Гидроксид церия(IV)	$Ce(OH)_4$	208,2
Бисульфат церия(IV)	$Ce(HSO_4)_4$	528,4

ет настолько медленно, что можно титровать железо(II), не опасаясь мешающего влияния мышьяка(III). К счастью, имеются хорошие катализаторы, позволяющие проводить стандартизацию по этому удобному реагенту. Лучшим из них является тетраоксид осмия, эффективно действующий даже при малых концентрациях (10^{-5} М). Монохлорид иода также катализирует эту реакцию. Методика стандартизации раствора церия(IV) по оксиду мышьяка(III) дана в гл. 31, опыт 22.

Стандартизация по оксалату натрия. Существует несколько методов стандартизации сернокислых растворов церия(IV) по оксалату натрия [1]. По методике, приведенной в гл. 31, проводят титрование при 50 °С в солянокислом растворе. В качестве катализатора служит монохлорид иода, в качестве индикатора — 1,10-фенантролинат железа(II).

Применение растворов церия(IV)

В литературе описаны многочисленные примеры использования растворов церия(IV). Как правило, они применяются почти в тех же случаях, что и растворы перманганата (табл. 16-2). Информацию об этих методах можно найти в [1]. Методика определения железа приводится в гл. 31, опыт 23.

Бихромат калия

В реакциях, применяемых в аналитической химии, бихромат-ион восстанавливается до трехвалентного хрома:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O, \quad E^0 = 1{,}33\ \text{В}.$$

Бихромат калия применяется реже, чем перманганат калия или церий(IV), из-за меньшей окислительной способности и медленного протекания некоторых реакций с его участием. Несмотря на эти ограничения, он все же находит довольно широкое применение, поскольку его растворы устойчивы и инертны по отношению к соляной кислоте. Кроме того, твердый реагент можно получить в очень чистом виде и по умеренной цене; стандартные растворы можно готовить по точной навеске.

Стандартные растворы бихромата калия можно кипятить длительное время, не опасаясь разложения.

Приготовление растворов бихромата и их свойства

Для большинства работ продажный химически чистый бихромат калия или бихромат калия степени чистоты первичного стандарта можно применять для приготовления стандартных растворов

без какой-либо предварительной обработки, кроме высушивания при 150—200 °С. Двух- или трехкратная перекристаллизация реагента из воды позволяет при необходимости получать высокочистый бихромат, пригодный в качестве первичного стандарта.

Хотя растворы бихромата окрашены в оранжевый цвет, интенсивность окраски недостаточна для определения конечной точки. Отличным индикатором при титровании бихроматом является дифениламиносульфокислота (гл. 15) с переходом окраски от зеленой (ионы хрома(III)) до фиолетовой (окисленная форма индикатора). Холостой опыт в присутствии индикатора идет плохо, поскольку в отсутствие других окислительно-восстановительных систем бихромат очень медленно окисляет индикатор. Но ошибка, возникающая за счет того, что холостой опыт не проведен, обычно пренебрежимо мала. Реакция окисления дифениламиносульфокислоты обратима, поэтому можно проводить обратное титрование очень малых количеств бихромата железом(II). В присутствии больших количеств окислителя при низкой кислотности (pH>2) раствора индикатор необратимо окисляется до соединений желтого или красного цвета.

Применение бихромата

Определение железа. Важнейшим примером применения бихромата является определение железа(II):

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightleftharpoons 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Умеренные количества соляной кислоты не влияют на правильность титрования. Детально методика определения железа обсуждается в гл. 31, опыт 25.

Другие применения. Общий метод определения окислителей основан на обработке пробы известным избытком железа(II) и последующем титровании избытка стандартным раствором бихромата. Этот способ успешно применялся для определения нитрата, хлората, перманганата, бихромата и органических перекисей.

Бромат калия

Бромат калия — сильный окислитель, легко восстанавливающийся до бромид-иона; полуреакцию этого процесса можно представить в виде

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O, \quad E^0 = 1{,}44\ В.$$

В кислых растворах бромат-ион способен реагировать с бромид-ионом, образуя бром:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3Br_2\,(вод.) + 3H_2O.$$

Численное значение константы равновесия этой реакции равно

$$K = \frac{[Br_2]^3}{[BrO_3^-]\,[Br^-]^5\,[H^+]^6} = 3 \cdot 10^{36}.$$

Заметим, что на положение равновесия влияет концентрация ионов водорода, входящая в уравнение константы в шестой степени. Величина константы при pH 1 такова, что бромат-ион количественно восстанавливается до брома избытком бромид-ионов; наоборот, в нейтральных растворах в тех же условиях образуется незначительное количество брома.

При взаимодействии с кислыми растворами более сильных восстановителей бромат первоначально количественно восстанавливается до бромид-иона. После того как реакция с определяемым веществом закончится, начнется окисление бромида до брома. Появление окраски брома может служить индикатором при титровании.

Бромат калия выпускается промышленностью в виде, пригодном для приготовления первичных стандартов. Растворы реагента устойчивы неограниченно долго.

Индикаторы титрования броматом

Некоторые органические индикаторы, например метиловый оранжевый и метиловый красный (гл. 9), легко бромируются с образованием продукта, окрашенного иначе, чем исходные соединения. К сожалению, эти реакции необратимы, что исключает возможность проведения любого рода обратных титрований и, что более важно, затрудняет прямое титрование, поскольку возникает необходимость устранения местных избытков реагента.

Три индикатора — α-нафтофлавон, *n*-этоксихризоидин и хинолиновый желтый — обратимо реагируют с бромом и поэтому более пригодны при титровании броматом; все они имеются в продаже.

Прямое титрование

Ряд веществ, таких, как мышьяк(III), сурьма(III), железо(III), перекись водорода, алкилсульфиды и дисульфиды, щавелевая кислота, можно определять прямым титрованием стандартным раствором бромата. В большинстве случаев титрование проводят в растворах соляной кислоты с концентрацией не ниже 1 М.

Применение бромата в качестве бромирующего реагента

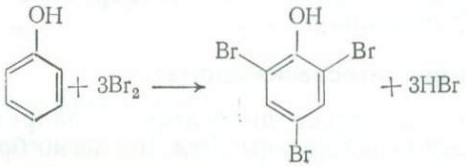
Стандартный раствор бромата калия может служить удобным и устойчивым источником брома для титриметрических целей. В этих случаях к кислому раствору определяемого вещества при-

бавляют избыток бромид-ионов. Прибавление стандартного раствора бромата приводит к образованию эквивалентного количества брома, вступающего в реакцию с определяемым веществом. Этот косвенный метод позволяет обойти основной недостаток, связанный с использованием стандартных растворов брома: их низкую устойчивость. Заметим, что из каждого бромат-иона образуются три молекулы брома, которые в свою очередь требуют участия шести электронов при восстановлении до бромида:

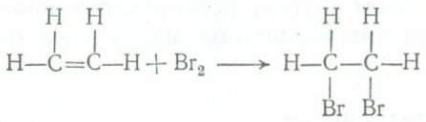
$$BrO_3^- \equiv 3Br_2 \equiv 6e.$$

Вновь, как и при прямом титровании реагентом, эквивалентная масса бромата калия равна одной шестой его молекулярной массы.

Органические соединения реагируют с бромом, образуя либо продукты замещения, либо продукты присоединения. В первом случае атом водорода в ароматическом кольце замещается на атом галогена. Например, в реакции бромирования фенола замещаются три атома водорода:



Так как на этот процесс требуется шесть эквивалентов брома, эквивалентная масса фенола составляет одну шестую его молекулярной массы. Реакции присоединения включают разрыв двойной олефиновой связи. Например, два эквивалента брома реагируют с этиленом:



Ясно, что эквивалентная масса этилена в этой реакции равна половине его молекулярной массы.

Большинство органических соединений реагирует со скоростью, недостаточной для прямого титрования. Тогда к пробе прибавляют измеренный избыток бромат-бромидного раствора и смесь подкисляют; после завершения реакции бромирования избыток брома определяют обратным титрованием стандартным раствором мышьяковистой кислоты. При желании анализ можно завершить так: добавить избыток иодида калия и выделившийся иод оттитровать стандартным раствором тиосульфата (см. дальше). Хотя иодометрический метод кажется сложным, на деле он довольно прост.

В процессе бромирования реакционный сосуд должен быть плотно закрыт; при обратном титровании необходимо сводить к минимуму потери за счет улетучивания.

Таблица 16-5

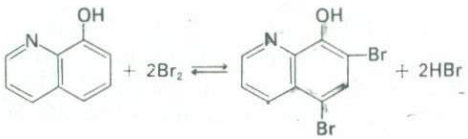
Органические соединения, для определения которых можно применить замещение бромом[а]

Соединение	Время реакции, мин	Число эквивалентов Br_2 на моль соединения	Правильность анализа (выход от теоретического), %
Фенол	5—30	6	99,89
п-Хлорфенол	30	4	99,87
Салициловая кислота	30	6	99,86
Ацетилсалициловая кислота	30	6	99,84
м-Крезол	1	6	99,75
β-Нафтол	15—20	2	99,89
Анилин	5—10	6	99,92
о-Нитроанилин	30	4	99,86
Сульфаниловая кислота	30	6	99,98
м-Толуидин	5—10	6	99,87

[а] Печатается из [7] с разрешения Американского химического общества.

Реакции замещения. Методы бромирования успешно применяют для определения ароматических соединений, содержащих в кольце сильные *орто-пара*-ориентанты, особенно для определения аминов и фенолов. Типичные примеры приведены в табл. 16-5. Многие органические соединения мешают проведению анализа. К ним относятся ненасыщенные соединения, способные присоединять бром; соединения, содержащие легко окисляющиеся группы, такие, как меркаптаны, сульфиды и хиноны; алифатические соединения, содержащие карбонильную, карбоксильную и другие группы, которые могут вызвать протекание нежелательной реакции бромирования. Методика определения фенола приведена в гл. 31, опыт 32.

Важнейшим случаем применения реакции бромирования является определение 8-оксихинолина:



Эта реакция протекает достаточно быстро, поэтому прямое титрование в солянокислых растворах в присутствии метилового красного в качестве индикатора представляет особый интерес, ибо 8-оксихинолин является отличным осадителем катионов (гл. 6). С помощью этого метода можно, например, определять алюминий по реакциям:

$$\underset{\text{8-оксихинолин}}{Al^{3+} + 3HOC_9H_6N} \xrightarrow{\text{pH 4—9}} \underset{\substack{\text{(фильтрование и}\\ \text{промывание)}}}{Al(OC_9H_6N)_3\ (\text{тв.})} + 3H^+,$$

$$Al(OC_9H_6N)_3\ (\text{тв.}) + 3H^+ \xrightarrow[4M\ HCl]{\text{горячая}} 3HOC_9H_6N + Al^{3+},$$

$$3HOC_9H_6N + 6Br_2 \longrightarrow 3HOC_9H_4NBr_2 + 6HBr.$$

Каждый моль алюминия косвенно ответствен за участие в реакции 6 молей (или 12 экв) брома, следовательно, эквивалентная масса металла равна одной двенадцатой его молекулярной массы.

Реакции присоединения. Соединения олефинового ряда можно определять, используя реакцию присоединения брома по двойной связи. В литературе описан целый ряд таких методов определения с применением бромат-бромидных смесей [8]. Большинство из них используется для определения степени ненасыщенности жиров, масел и нефтепродуктов.

Иодат калия

Иодат калия выпускается промышленностью в высокочистом состоянии и может использоваться для приготовления первичных стандартов без какой-либо дальнейшей обработки, за исключением высушивания. Растворы иодата устойчивы неограниченно долгое время и находят ряд интересных и важных применений в аналитической химии.

Реакции иодата

Реакция иодата с иодид-ионом аналогична бромат-бромидной реакции. Равновесие реакции

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$$

смещено сильно вправо в кислых растворах и сильно влево в щелочной среде.

Эта реакция является удобным источником получения известных количеств иода. Измеренное количество иодата смешивают с избытком иодида в 0,1—1 н. растворе кислоты. При этом выделяется точно шесть эквивалентов иода на каждый моль иодата, и

полученный раствор можно затем применять для стандартизации растворов тиосульфата (см. дальше) или для других аналитических целей.

В сильно кислых растворах иодат окисляет иодид или иод до состояния окисления +1 в присутствии таких анионов, как хлорид, бромид или цианид, стабилизирующих это состояние. Например, в растворах соляной кислоты с концентрацией выше 3 н. может протекать практически до конца следующая реакция:

$$IO_3^- + 2I_2 + 10Cl^- + 6H^+ \rightleftharpoons 5ICl_2^- + 3H_2O.$$

В растворах цианистоводородной кислоты достаточно низкой кислотности (1—2 н.) иод в состоянии окисления +1 образуется количественно, поскольку цианид иода ICN более устойчив, чем ICl_2^-.

Ряд важных титрований с участием иодата проводят в концентрированных солянокислых растворах или в растворах цианистоводородной кислоты. В этих реакциях иодат первоначально восстанавливается до иода. Однако, как только восстановитель израсходуется, начнется реакция, описанная в предыдущем абзаце. В общем случае на достижение конечной точки этого процесса указывает полное исчезновение окраски иода. Эквивалентная масса иодата составляет одну четвертую его молекулярной массы, так как конечным продуктом реакции является иод в состоянии окисления +1. При таком способе титрования иодат — менее сильный окислитель, чем перманганат или церий(IV).

Конечная точка титрования иодатом

Момент исчезновения иода из раствора часто служит указанием на достижение конечной точки при титровании иодатом. На начальных стадиях реакции почти всегда образуется иод, и только в точке эквивалентности он полностью окисляется до состояния +1. При титровании, проводимом в присутствии цианистоводородной кислоты, индикатором может служить крахмал, причем на достижение точки эквивалентности указывает исчезновение синей окраски комплекса, однако в сильно кислой среде, необходимой для образования ICl_2, индикатор перестает работать. В этом случае в качестве индикатора применяют небольшое количество не смешивающегося с водой органического растворителя. В начале титрования добавляют несколько миллилитров четыреххлористого углерода, хлороформа или бензола. После добавления каждой порции иодата смесь энергично встряхивают и после разделения фаз рассматривают органический слой. Основная часть непрореагировавшего иода остается в органическом слое и придает ему красно-фиолетовую окраску. Титрование считается законченным, когда при добавлении минимального количества иодата окраска исчезает. Этот отличный метод обнружения иода по чувствительности

сравним с иод-крахмальной реакцией, но его недостатком является большая продолжительность.

Методики титрования иодида и иода раствором иодата даны в гл. 31, опыт 30; другие сведения о его применении можно найти в [1, 9].

Иодная кислота

Состав водных растворов иода в состоянии окисления +7 очень сложен. (Сведения о составе кислых растворов периодата см. в [10].) В сильно кислых растворах доминируют параиодная кислота H_5IO_6 и ее сопряженное основание, а также, несомненно, присутствуют метаиодная кислота HIO_4 и IO_4^-. Растворы иодной кислоты являются сильными окислителями:

$$H_5IO_6 + H^+ + 2e \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O, \quad E^0 = 1{,}6\ \text{В}.$$

Приготовление растворов иодной кислоты и их свойства

Для приготовления стандартных растворов пригодно несколько периодатов. Сама параиодная кислота представляет собой кристаллическое легко растворимое и гигроскопичное вещество. Гораздо более удобен метапериодат натрия $NaIO_4$, растворяющийся в воде с образованием 0,06 М растворов (при 25 °С). Параперйодат натрия Na_5IO_6 недостаточно растворим, чтобы его можно было использовать для приготовления стандартных растворов, однако он легко превращается в более растворимый метапериодат при перекристаллизации из горячей концентрированной азотной кислоты. Для приготовления растворов периодата в качестве первичного стандарта можно применять метапериодат калия [11]. При комнатной температуре его растворимость составляет всего около 5 г/л, но при повышении температуры он растворяется легко и при добавлении щелочи превращается в более растворимую форму.

Устойчивость растворов периодата зависит от способов приготовления и хранения. Раствор, приготовленный растворением метапериодата натрия в воде, разлагается со скоростью несколько процентов в неделю. Наоборот, найдено, что концентрация раствора метапериодата калия в избытке щелочи изменяется не более чем на 0,3—0,4% за 100 дней. Наиболее устойчивы растворы периодата, содержащие избыток серной кислоты; за четыре месяца их нормальность уменьшается менее чем на 0,1% [11].

Стандартизация растворов периодата

Растворы периодата лучше всего стандартизировать, добавляя к аликвотной части реагента избыток иодид-ионов и слабо щелоч-

ной буферный раствор, например боратный или бикарбонатный; при этом выделяется иод в соответствии с реакцией

$$H_4IO_6^- + 2I^- \longrightarrow IO_3^- + I_2 + 2OH^- + H_2O.$$

До тех пор пока раствор остается нейтральным, более глубокого восстановления иодата не происходит, и выделившийся иод можно титровать стандартным раствором арсенита:

$$I_2 + HAsO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HAsO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+.$$

Можно использовать также и стандартный раствор тиосульфата (см. дальше).

Применение иодной кислоты

Наиболее важные примеры применения иодной кислоты относятся к селективному окислению органических соединений, содержащих определенные функциональные группы. (Применение иодной кислоты для этих целей впервые изучено Малапраде [12].) Обычно окисление проводят при комнатной температуре в присутствии измеренного избытка периодата обычно в течение от 30 мин до 1 ч. После окончания реакции окисления избыток периодата определяют методами, применяемыми для стандартизации растворов периодата. Можно поступить иначе — определить продукт реакции, например аммиак, формальдегид или карбоновую кислоту; в этом случае не обязательно знать точное количество периодата.

Окисление с помощью периодата обычно проводят в водных растворах, хотя для повышения растворимости анализируемого вещества можно добавлять органические растворители — метанол, этанол или диоксан.

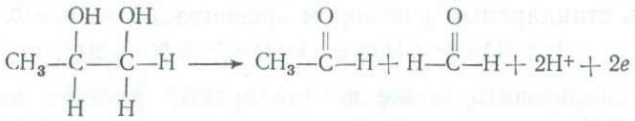
Соединения, реагирующие с периодатом. Органические соединения, содержащие альдегидные, кетонные или гидроксильные функциональные группы у *соседних атомов углерода,* быстро окисляются иодной кислотой при комнатной температуре. Легко реагируют также первичные и вторичные α-оксиамины; α-диамины не вступают в реакцию. Соединения, содержащие изолированные гидроксильные, карбоксильные или аминогруппы, а также соединения, содержащие изолированную карбоксильную группу, либо карбоксильную группу в смежном положении с любой реакционноспособной группой, не взаимодействуют с иодной кислотой. При повышенных температурах чрезвычайно высокая селективность иодной кислоты утрачивается.

Окисление органических веществ периодатом подчиняется ряду закономерностей; существуют следующие правила:

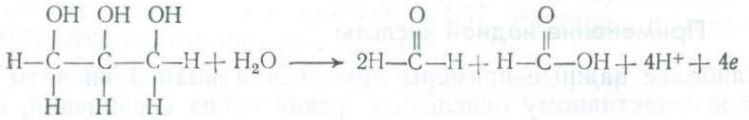
1. Атака на соседние функциональные группы почти всегда приводит к разрыву углерод-углеродной связи между этими группами.

2. Гидроксильная группа окисляется до альдегида или кетона.
3. Карбонильная группа превращается в карбоксильную кислотную группу.
4. Аминогруппа превращается в альдегидную группу, при этом выделяется аммиак (или замещенный амин).

Приводимые ниже полуреакции иллюстрируют эти правила:

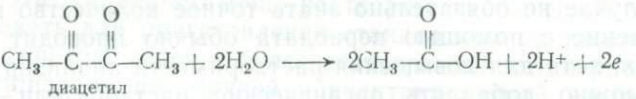


пропиленгликоль

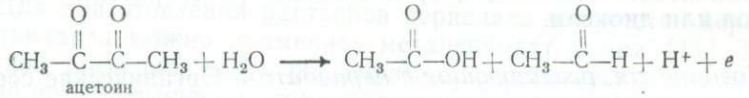


глицерин

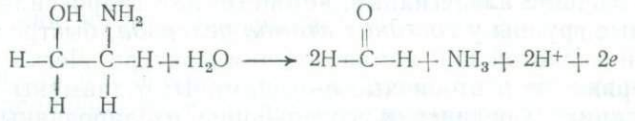
Чтобы предсказать, какие продукты образуются в результате реакции, логично предположить, что на первой стадии окисления глицерина образуется 1 моль формальдегида и 1 моль гликолевого альдегида. Последний окисляется дальше, и в соответствии со вторым правилом образуется второй моль формальдегида и 1 моль муравьиной кислоты.



диацетил



ацетоин



этаноламин

Определение глицерина. В предыдущем разделе было отмечено, что глицерин легко окисляется иодной кислотой с образованием 2 моль формальдегида и 1 моль муравьиной кислоты. Для завершения реакции требуется около получаса; по количеству израсходованного периодата можно легко определить содержание глицерина. Методика анализа дана в гл. 31, опыт 31.

Определение α-гидроксиламинов. Ранее упоминалось, что периодат окисляет соединения, содержащие у соседних атомов углеро-

да гидроксильную и аминогруппы; при этом образуются альдегиды и выделяется аммиак. Последний легко отогнать из щелочного раствора окислительной смеси и определить методом кислотно-основного титрования (гл. 11). Таким способом удобно анализировать смеси различных аминокислот, содержащихся в белках. Для протекания реакции с выделением аммиака подходящую структуру имеют только серин, треонин, β-оксиглутаминовая кислота и оксилизин, и таким образом данный метод селективен для этих соединений.

Иодиметрические методы

Многие титриметрические определения основаны на полуреакции

$$I_3^- + 2e \rightleftarrows 3I^-, \quad E_0 = 0{,}536\ \text{В}.$$

Их делят на две категории. К первой относятся методы, основанные на титровании легко окисляющихся веществ стандартным раствором иода. Эти *прямые,* или *иодиметрические,* методы находят ограниченное применение, поскольку иод — относительно слабый окислитель. *Косвенные,* или *иодометрические,* методы основаны на применении стандартного раствора тиосульфата натрия или мышьяковистой кислоты для титрования иода, выделяющегося при взаимодействии окислителя с избытком иодида калия. Количество образовавшегося иода химически эквивалентно количеству окислителя и поэтому служит основой анализа.

Иод, будучи относительно слабым окислителем, находит применение для селективного определения сильных восстановителей. Большим его преимуществом является доступность чувствительного и обратимого к иоду индикатора. К недостаткам относится низкая устойчивость растворов иода и неполное протекание реакции иода со многими восстановителями.

Приготовление растворов иода и их свойства

Концентрация иода в насыщенном водном растворе при комнатной температуре составляет примерно 0,001 М. В присутствии иодид-иона в результате образования растворимого триодидного комплекса

$$I_2\,(\text{тв.}) + I^- \rightleftarrows I_3^-, \quad K = 7{,}1 \cdot 10^2$$

можно получить гораздо более концентрированные растворы. Поскольку концентрация I_2 в таких растворах мала, было бы гораздо более правильным называть их *растворами триодида.* На практике, однако, их обычно называют *растворами иода,* поскольку это удобно при составлении реакций и описании стехиометрии.

Приготовление растворов. Стандартные растворы иода можно приготовить непосредственно из продажного химически чистого реагента. При необходимости твердый иод легко очистить возгонкой. Обычно удобнее готовить раствор иода приблизительно нужной концентрации и стандартизировать его по подходящему первичному стандарту.

Иод медленно растворяется в растворе иодида калия, особенно при низкой концентрации иодида. Поэтому нужно полностью растворить иод в небольшом объеме концентрированного раствора иодида, а затем разбавить до нужного объема. Перед разбавлением весь взятый иод должен перейти в раствор, иначе нормальность полученного реагента будет непрерывно увеличиваться за счет медленного перехода в раствор нерастворившегося иода.

Устойчивость растворов иода. Растворы иода необходимо стандартизировать каждые несколько дней. Малая устойчивость его растворов объясняется несколькими причинами, одна из них — летучесть растворенного вещества. Даже если взять большой избыток иодида, заметное количество иода теряется из открытого сосуда за относительно короткий период времени.

Иод медленно действует на резиновые или корковые пробки, а также на другие органические вещества, поэтому нужно избегать контакта стандартных растворов с этими материалами. Кроме того, не следует допускать контакта растворов с органической пылью и дымом.

Наконец, нормальность раствора иода может меняться за счет окисления иодид-ионов кислородом воздуха:

$$4I^- + O_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 2I_2 + 2H_2O.$$

Эта реакция ускоряется на свету, при нагревании и в присутствии кислот, следовательно, на практике желательно хранить раствор на холоду и в темном месте. В отличие от других факторов окисление иодида кислородом воздуха приводит к увеличению нормальности раствора.

Полнота реакций окисления иодом. Поскольку иод — окислитель весьма слабый, химику часто несложно создать экспериментальные условия, обеспечивающие восстановление его до иодида определяемым веществом. Особо важными факторами здесь являются pH и присутствие комплексообразующих реагентов.

В кислых растворах pH мало влияет на электродный потенциал пары иод — иодид, поскольку ионы водорода не участвуют в полуреакции. Однако при окислении многих веществ, реагирующих с иодом, образуются ионы водорода, и поэтому положение равновесия в заметной степени зависит от pH. Наиболее важным примером является система мышьяк(V) — мышьяк(III). Электрод-

ный потенциал этой пары всего на 0,02 отличается от потенциала пары иод — иодид:

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_3AsO_3 + H_2O, \quad E^0 = 0{,}559\ В.$$

В сильно кислой среде мышьяк(V) количественно окисляет иодид до иода. Наоборот, в почти нейтральных растворах мышьяк(III) с успехом можно титровать раствором иода. Хотя окислительная способность иода возрастает при понижении кислотности, необходимо позаботиться о предотвращении образования гипоиодита, протекающего в щелочных растворах:

$$I_2 + OH^- \rightleftarrows HOI + I^-.$$

Гипоиодит впоследствии может диспропорционировать до иодата и иодида:

$$3HOI + 3OH^- \rightleftarrows IO_3^- + 2I^- + 3H_2O.$$

Протекание этих реакций приведет к серьезным ошибкам в иодиметрических определениях. В некоторых случаях взаимодействие иодата и гипоиодита с восстановителем протекает настолько медленно, что наблюдается перерасход иода. В других случаях присутствие этих двух веществ может привести к образованию иных продуктов реакции; наглядной иллюстрацией последнего случая служит окисление тиосульфата. Таким образом, растворы, которые собираются титровать иодом, не должны иметь pH значительно выше 9; иногда вредно и pH выше 7.

В определенных случаях, чтобы добиться более полного протекания реакции окисления иодом, используют комплексообразующие реагенты. Например, окислительный потенциал иода слишком низок, чтобы количественно окислить железо(II) до железа(III). В присутствии же реагентов, образующих с железом(III) прочные комплексы, достигается полное превращение железа(II) в железо(III) (о влиянии комплексообразующих реагентов на электродный потенциал см. гл. 14); для таких превращений используют пирофосфат-ион и этилендиаминтетраацетат.

Конечная точка при титровании иодом. Существует несколько чувствительных методов определения конечной точки при титровании иодом. При титровании бесцветных растворов часто достаточно интенсивной является собственная окраска триодид-иона. Так, при концентрации порядка $5 \cdot 10^{-6}$ М триодид-ион легко заметить визуально в обычных титрованиях; такая концентрация возникает при перетитровывании менее чем на одну каплю 0,1 н. раствора иода.

Чтобы добиться более высокой чувствительности (за счет усложнения методики), к раствору добавляют несколько миллилитров не смешивающегося с водой органического растворителя, на-

пример четыреххлористого углерода или хлороформа. При встряхивании основная масса иода переходит в органический слой и придает ему интенсивную фиолетовую окраску. Если конечную точку определяют этим способом, титрование проводят в колбе, закрытой стеклянной пробкой, причем после каждого прибавления реагента колбу энергично встряхивают и затем переворачивают, чтобы собрать органический слой в узком горле.

Наиболее широко используемым индикатором в иодиметрии служит водная суспензия крахмала, придающая раствору, содержащему следы трииодид-иона, интенсивную синюю окраску. Природа окрашенного соединения была предметом многих предположений и споров [13]. В настоящее время полагают, что иод удерживается в виде адсорбционного комплекса внутри спиралевидной цепи макромолекулы β-амилозы — компонента большинства крахмалов. Присутствие другого компонента, α-амилозы, нежелательно, поскольку в присутствии иода он вызовет появление красного окрашивания и уменьшит обратимость этой реакции. Однако мешающее влияние α-амилозы проявляется редко, поскольку это вещество довольно быстро оседает из водных суспензий крахмала. Другие фракции крахмала не образуют с иодом окрашенных соединений. Крахмалы из картофеля, кассавы и риса содержат β-амилозы больше, чем α-амилозы, и могут служить индикаторами. Кукурузный крахмал, содержащий много α-амилозы, не удобен. Так называемый *растворимый крахмал* — промышленный продукт, состоящий в основном из β-амилозы; α-фракция из него удалена. Из этого продукта легко приготовить растворы индикатора.

Водные суспензии крахмала разрушаются в течение нескольких дней, в первую очередь под действием бактерий. Продукты разложения могут поглощать иод и мешать фиксации конечной точки. Скорость процесса разложения можно сильно снизить, если готовить и хранить индикатор в стерильных условиях, а также если добавить иодид ртути(II) или хлороформ, действующие как бактериостаты. Можно поступить иначе — ежедневно готовить свежую суспензию индикатора.

Крахмал, добавленный к раствору с высокой концентрацией иода, разрушается с образованием продуктов, являющихся не полностью обратимыми индикаторами. Поэтому следует подождать добавлять индикатор к раствору, содержащему избыток иода, пока почти весь иод не будет оттитрован, на что укажет светло-желтая окраска раствора.

Стандартизация растворов иода

Чаще всего растворы иода стандартизируют по оксиду мышьяка(III), тиосульфату натрия или тартрату калия и сурьмы(III).

Оксид мышьяка(III) As_2O_3 выпускается промышленностью в

виде, пригодном для приготовления первичного стандарта. В воде или в обычных кислотах оксид растворяется очень медленно, но в 1 н. NaOH растворение протекает быстро:

$$As_2O_3\,(тв.) + 4OH^- \longrightarrow 2HAsO_3^{2-} + H_2O.$$

В сильно щелочных растворах мышьяк(III) легко окисляется растворенным кислородом воздуха до мышьяка(V), тогда как нейтральные или слабо кислые растворы устойчивы к кислороду, поэтому после растворения оксида мышьяка(III) в щелочи следует немедленно добавлять соляную кислоту, пока раствор не станет слабо кислым. Стандартные растворы мышьяковистой кислоты удобны для стандартизации растворов иода.

Экспериментально найдено, что константа равновесия реакции

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+$$

равна $1{,}6 \cdot 10^{-1}$ [14]. Эта величина свидетельствует о том, что количественного окисления мышьяковистой кислоты можно ожидать только при условии, что реакция смещена вправо за счет уменьшения концентрации ее продуктов. С практической точки зрения легче контролировать концентрацию ионов водорода. Кольтгоф [1] показал, что реакция протекает количественно даже при pH 3,5, но равновесие устанавливается очень медленно. На практике целесообразно поддерживать pH выше 5. При титровании мышьяка(III) раствором иода даже при pH 11 не наблюдается отрицательных влияний на результаты. При обратном же титровании требуется поддерживать pH ниже 9, чтобы избежать гидролиза иода (см. выше), так как образующиеся при этом иодат и гипоиодит очень медленно реагируют с мышьяком(III).

Иодиметрическое титрование мышьяковистой кислоты следует проводить в буферных системах для связывания ионов водорода, образующихся в ходе реакции, иначе pH может снизиться ниже допустимого значения. Для проведения буферирования раствор пробы слегка подкисляют, а затем вводят бикарбонат натрия до насыщения. Образующаяся при этом буферная система угольная кислота — бикарбонат будет поддерживать pH в интервале 7—8.

Применение стандартных растворов иода

В табл. 16-6 приведены методы определения, основанные на применении иода в качестве окислителя.

Определение мышьяка, сурьмы и олова. Мышьяк, сурьму и олово удобно определять титрованием раствором иода. Реакция иода с мышьяковистой кислотой обсуждена в предыдущем разделе.

В кислых растворах олово(II) быстро окисляется иодом до олова(IV). Принципиальную трудность при использовании этой

Таблица 16-6

Определения с помощью стандартных растворов иода

Определяемое вещество	Полуреакции
As	$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e$
Sb	$H_3SbO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3SbO_4 + 2H^+ + 2e$
Sn	$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e$
H_2S	$H_2S \rightleftharpoons S(тв.) + 2H^+ + 2e$
SO_2	$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e$
$S_2O_3^{2-}$	$2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e$
N_2H_4	$N_2H_4 \rightleftharpoons N_2 + 4H^+ + 4e$
Te	$Te(тв.) + 3H_2O \rightleftharpoons H_2TeO_3 + 4H^+ + 4e$
Cd^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+} и т. д.	$M^{2+} + H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + MS(тв.)$ (фильтруют и промывают)
	$MS(тв.) \rightleftharpoons M^{2+} + S + 2e$

реакции представляет та легкость, с которой олово(II) окисляется кислородом воздуха. Поэтому раствор титруют в атмосфере инертного газа и по всему ходу анализа применяют растворы, не содержащие кислорода. Предварительное восстановление олова(IV) удобно проводить с помощью металлического свинца или никеля.

Реакция сурьмы(III) с иодом практически аналогична реакции мышьяка(III). В данном случае, однако, в процессе нейтрализации раствора следует дополнительно позаботиться о предотвращении осаждения сурьмы в виде основной соли оксихлорида сурьмы SbOCl. Это соединение реагирует с иодом неколичественно, что приводит к занижению результатов, поэтому перед разбавлением раствора добавляют винную кислоту. Образовавшийся тартратный комплекс $SbOC_4H_4O_6^-$ быстро и количественно окисляется иодом.

Определение сурьмы в стибните. Анализ стибнита, обычной сурьмяной руды, служит иллюстрацией применения прямого иодиметрического метода. Стибнит главным образом состоит из сульфида сурьмы, но содержит двуокись кремния и другие примеси. Если анализируемый материал не содержит железа и мышьяка, определение в нем сурьмы сложностей не представляет. Образец разлагают горячей концентрированной соляной кислотой для удаления сульфида в виде H_2S. На этой стадии необходимо принять меры для предотвращения потери летучего трихлорида сурьмы. При добавлении хлорида калия увеличивается тенденция к образованию нелетучих хлоридных комплексов, вероятно, состава $SbCl_4^-$ $SbCl_6^{3-}$.

Методика определения сурьмы в стибните дана в гл. 31, опыт 27.

Иодометрические методы

Иодид-ион является умеренно сильным восстановителем, и это широко применяется для определения окислителей. Обычно растворы иодида не используют для прямого титрования, поскольку они окисляются кислородом воздуха. Вместо этого иод, выделившийся при реакции определяемого окислителя с неконтролируемым избытком иодида калия, титруют стандартным раствором тиосульфата натрия (иногда раствором мышьяковистой кислоты).

Реакция иода с тиосульфат-ионом

Реакция иода с тиосульфат-ионом описывается уравнением

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2I^-.$$

Образование тетратионат-иона сопровождается потерей двух электронов двумя ионами тиосульфата; эквивалентная масса тиосульфата в этой реакции равна, таким образом, его молекулярной массе.

Количество тиосульфата, превратившегося в тетратионат, почти равно количеству иода. Другие окислители обладают способностью полностью или частично окислять тиосульфат до сульфат-иона. Важным примером может служить реакция с гипоиодной кислотой:

$$4HOI + S_2O_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + 4I^- + 6H^+.$$

Поэтому наличие гипоиодита в слабощелочном растворе иода (см. выше) приводит к нарушению стехиометрии реакции между иодом и тиосульфатом, вызывая пониженный расход тиосульфата или повышенный расход иода.

Константа равновесия реакции [15]

$$I_2 + H_2O \rightleftharpoons HOI + I^- + H^+$$

мала (около $3 \cdot 10^{-13}$). Можно показать, однако, что в средах с pH$>$7 гипоиодит образуется в заметной степени. Так, Кольтгоф [1] показал, что при титровании 25 мл 0,1 н. раствора иода 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии 0,5 г карбоната натрия возникает ошибка около 4%, в растворах, содержащих свыше 2 г этой соли, ошибка достигает 10% и выше. Кольтгоф рекомендовал поддерживать pH ниже 7,6 при титровании 0,1 н. растворов, 6,5 или ниже при титровании 0,01 н. растворов и ниже 5 при титровании 0,001 н. растворов.

При титровании сильно кислых растворов иода раствором тиосульфата получают количественные результаты при условии, что

приняты меры для предотвращения окисления иодид-иона кислородом.

Конечную точку титрования легко установить с помощью раствора крахмала. Свойства этого индикатора уже описаны. Следует подчеркнуть, что крахмал частично разлагается в присутствии большого избытка иода. Поэтому индикатор никогда не прибавляют к раствору иода, пока не будет восстановлена его основная масса. Изменение окраски раствора иода из красной в светло-желтую указывает на то, что пора прибавлять индикатор.

Приготовление стандартных растворов тиосульфата и их свойства

Устойчивость растворов тиосульфата. Важнейшими факторами, определяющими устойчивость раствора тиосульфата, являются pH, присутствие микроорганизмов и примесей, концентрация раствора, присутствие атмосферного кислорода и прямой солнечный свет. Обычно титр раствора тиосульфата по иоду в течение нескольких недель уменьшается на несколько процентов. Иногда же наблюдается увеличение нормальности. Учет всех этих факторов позволяет получить стандартные растворы, которые необходимо только иногда вновь стандартизировать.

При pH 5 или ниже в растворе тиосульфата протекает реакция

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS_2O_3^- \longrightarrow HSO_3^- + S\,(\text{тв.}).$$

Скорость этой реакции увеличивается с повышением концентрации ионов водорода, и в сильно кислых растворах элементная сера образуется в течение нескольких секунд. Образовавшийся бисульфит-ион также окисляется иодом, причем на реакцию расходуется удвоенное количество иода по сравнению с тем, которое пошло на титрование тиосульфата, превратившегося в бисульфит. Ясно, что раствор тиосульфата не должен находиться в контакте с кислотой. С другой стороны, растворы иода 3—4 М по кислоте можно титровать без заметных ошибок при медленном добавлении тиосульфата и тщательном перемешивании. В этих условиях тиосульфат окисляется иодом так быстро, что медленное разложение кислотой мало заметно.

Экспериментально установлено, что устойчивость растворов тиосульфата достигает максимума при pH 9—10, хотя в большинстве случаев растворы достаточно устойчивы и при pH 7. Часто для предохранения стандартного раствора тиосульфата рекомендуют добавлять небольшие количества таких оснований, как карбонат натрия, бура или двузамещенный фосфат натрия. Если это сделано, то титруемый раствор иода следует хорошо подкислить для нейтрализации добавленного основания. Иначе до достижения точ-

ки эквивалентности может образоваться гипоиодит, что вызовет частичное окисление тиосульфата до сульфата.

Наиболее важной причиной неустойчивости растворов тиосульфата является присутствие некоторых бактерий, разлагающих его до сульфита, сульфата и элементной серы [16, 17]. Растворы, не содержащие бактерий, чрезвычайно устойчивы, поэтому при приготовлении стандартных растворов тиосульфата необходимо позаботиться о стерильности условий. Для подавления роста бактерий можно добавлять такие вещества, как хлороформ, бензоат натрия или иодид ртути(II). Активность бактерий при pH 9—10 минимальна, что хотя бы частично объясняет максимальную устойчивость растворов тиосульфата в этой области pH.

На устойчивость растворов тиосульфата влияют многие другие факторы. Есть сведения, что разложение катализируется ионами меди(II), а также продуктами разложения тиосульфата. Мутные растворы, содержащие выделившуюся серу, следует вылить. Выдерживание на свету и действие атмосферного кислорода увеличивают скорость разложения тиосульфата. Наконец, скорость разложения увеличивается с уменьшением концентрации растворов.

Стандартизация растворов тиосульфата

Первичными стандартами для растворов тиосульфата служат окислители, выделяющие при взаимодействии с избытком иодид-ионов известное количество иода. Иод титруют затем стандартизируемым раствором.

Иодат калия. Иодат-ион в слегка кислых растворах быстро реагирует с иодид-ионами, образуя иод:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftarrows 3I_2 + 3H_2O,$$

$$3I_2 + 6e \rightleftarrows 6I^-.$$

Каждый моль иодата калия поставляет для стандартизации три моля иодата. Таким образом, его эквивалентная масса равна одной шестой молекулярной массы, поскольку для восстановления трех молекул иода — вещества, которое и титруется в действительности, — требуется шесть электронов:

$$IO_3^- \equiv 3I_2 \equiv 6I^-.$$

Единственным недостатком иодата калия как первичного стандарта является его низкая эквивалентная масса (35,67). Для стандартизации 0,1 н. раствора тиосульфата нужно взять чуть более 0,1 г KIO_3. Относительная ошибка, обычно возникающая при взвешивании такого количества реагента, может при некоторых обстоятельствах быть несколько выше, чем хотелось бы при стандартизации растворов. Чтобы избежать этой ошибки, для титро-

вания отбирают аликвотные части раствора, полученного растворением большего количества реагента в известном объеме.

Другие первичные стандарты. В качестве других первичных стандартов для тиосульфата служат бихромат калия, бромат калия, бииодат калия $KH(IO_3)_2$, феррицианид калия и металлическая медь. Детали, относящиеся к применению этих стандартов, можно найти в различных монографиях, например [1].

Источники ошибок в иодометрических методах

1. *Окисление иодид-иона кислородом воздуха.* Рассматривая реакцию

$$4I^- + O_2\,(\text{газ}) + 4H^+ \rightleftharpoons 2I_2 + 2H_2O$$

исключительно с точки зрения равновесия, нужно было бы прийти к выводу о необходимости удаления растворенного кислорода из всех растворов, применяемых для иодометрических титрований. К счастью, скорость окисления иодида настолько мала, что обычно эти предосторожности излишни.

Кинетические исследования показали, что с повышением концентрации ионов водорода скорость окисления увеличивается, достигая ощутимого значения при концентрациях ионов водорода выше 0,4—0,5 М. Свет также катализирует этот процесс, поэтому если реакция между иодидом и окислителем протекает медленно, ее рекомендуют проводить в темноте.

Известно, что следы ионов меди(II) и оксидов азота катализируют окисление иодид-ионов кислородом воздуха. Последние приводят к серьезным ошибкам при иодометрических определениях, если на предварительных стадиях применяли азотную кислоту.

В тех случаях, когда опасаются мешающего влияния кислорода воздуха, титрование следует проводить в инертной атмосфере. Ее создают, периодически добавляя по мере титрования небольшие порции (300 мг) бикарбоната натрия к кислому раствору или же вводя углекислый газ непосредственно из баллона или в виде небольших кусочков сухого льда.

2. *Летучесть выделившегося иода.* Чтобы избежать ошибок за счет летучести иода, растворы хранят в закрытых сосудах, добавляют большой избыток иодид-ионов и не допускают повышения температуры.

3. *Разложение растворов тиосульфата.* Разложение растворов тиосульфата обсуждалось ранее.

4. *Изменение стехиометрии реакции иода с тиосульфатом.* Как отмечено выше, изменение стехиометрии наблюдается при титровании щелочных растворов.

5. *Преждевременное добавление крахмала.* Правильный способ применения крахмала в качестве индикатора описан выше.

Применение иодометрического метода

Иодометрически можно определять множество веществ (типичные примеры приведены в табл. 16-7) Детальное описание типичного иодометрического определения меди приведено в т. 2, гл. 31.

Определение меди. Поверхностное рассмотрение величин электродных потенциалов приводит к мысли, что метод анализа, основанный на восстановлении меди(II) иодидом, невозможен:

$$Cu^{2+} + e \rightleftarrows Cu^{+}, \quad E^0 = 0{,}15\ В;$$

$$I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^{-}, \quad E^0 = 0{,}54\ В.$$

В действительности же в присутствии достаточного избытка иодида медь количественно восстанавливается благодаря низкой растворимости иодида меди(I). Таким образом, если рассматривать реально протекающую полуреакцию

$$Cu^{2+} + I^{-} + e \rightleftarrows CuI\ (тв.), \quad E^0 = 0{,}86\ В,$$

становится очевидным, что равновесие реакции

$$2Cu^{2+} + 4I^{-} \rightleftarrows 2CuI\ (тв.) + I_2$$

смещено вправо. Иодид-ион служит не только восстановителем меди(II), но и осадителем меди(I).

Установлению оптимальных условий определения меди посвящено много систематических исследований [18]. Эти исследования показали, что концентрация иодида калия в растворе должна быть не менее 4%-ной, а значение pH ниже 4, потому что при более высоких pH образование основных солей меди(II) приводит к медленному и неполному окислению иодид-иона. В присутствии ионов меди(I) для предотвращения окисления иодид-иона следует избегать концентрации ионов водорода выше 0,3 М.

Экспериментально установлено, что при титровании иода тиосульфатом в присутствии иодида меди(I) получаются несколько заниженные результаты, так как осадок адсорбирует небольшое, но все-таки заметное количество иода. Адсорбированный иод высвобождается очень медленно, даже в присутствии тиосульфат-ионов, что приводит к преждевременному фиксированию неустановившейся конечной точки. В значительной степени это затруднение преодолевают добавлением роданид-ионов, также образующих малорастворимую соль меди(I). Часть иодида меди(I) на поверхности осадка превращается в соответствующий роданид:

$$CuI\ (тв.) + SCN^{-} \rightleftarrows CuSCN\ (тв.) + I^{-}.$$

Некоторые примеры иодометрических титрований ($2I^- \rightleftarrows I_2 + 2e$)

Вещество	Полуреакция	Специальные условия
IO_4^-	$IO_4^- + 8H^+ + 7\,e \rightleftarrows {}^1/_2I_2 + 4H_2O$	Кислая среда
	$IO_4^- + 2H^+ + 2\,e \rightleftarrows IO_3^- + H_2O$	Нейтральная среда, титрование раствором мышьяка(III)
IO_3^-	$IO_3^- + 6H^+ + 5\,e \rightleftarrows {}^1/_2I_2 + 3H_2O$	
BrO_3^-	$BrO_3^- + 6H^+ + 6\,e \rightleftarrows Br^- + 3H_2O$	
ClO_3^-	$ClO_3^- + 6H^+ + 6\,e \rightleftarrows Cl^- + 3H_2O$	Сильно кислая среда; медленная реакция
$HClO$	$HClO + H^+ + 2\,e \rightleftarrows Cl^- + H_2O$	
Cl_2	$Cl_2 + 2\,e \rightleftarrows 2Cl^-$	
Br_2	$Br_2 + 2\,e \rightleftarrows 2Br^-$	
I^-	$I^- + 3Cl_2 + 3H_2O \rightleftarrows IO_3^- + 6Cl^- + 6H^+$	Избыток Cl_2 удаляют кипячением
	$IO_3^- + 6H^+ + 5\,e \rightleftarrows {}^1/_2I_2 + 3H_2O$	
NO_2^-	$HNO_2 + H^+ + e \rightleftarrows NO + H_2O$	
H_3AsO_4	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2\,e \rightleftarrows H_3AsO_3 + H_2O$	Концентрированная HCl
H_3SbO_4	$H_3SbO_4 + 2H^+ + 2\,e \rightleftarrows$ $\rightleftarrows H_3SbO_3 + H_2O$	Концентрированная HCl
$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftarrows Fe(CN)_6^{4-}$	
MnO_4^-	$MnO_4^- + 8H^+ + 5\,e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$	
Ce^{4+}	$Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{3+}$	
$Cr_2O_7^{2-}$	$CrO_7^{2-} + 14H^+ + 6\,e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$	
Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}	$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftarrows PbCrO_4$ (тв.)	Фильтрование, промывание и растворение в $HClO_4$
	$2PbCrO_4$ (тв.) $+ 2H^+ \rightleftarrows$ $\rightleftarrows 2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$	
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\,e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$	
Fe^{3+}	$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$	Концентрированный раствор HCl; медленная реакция
Cu^{2+}	$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftarrows CuI$(тв.)	Осаждают Cu^+ в виде CuI
O_2	$O_2 + 4Mn(OH)_2$(тв.) $+ 2H_2O \rightleftarrows$ $\rightleftarrows 4Mn(OH)_3$(тв.)	К щелочному раствору прибавляют иодид; в конце раствор подкисляют
	$Mn(OH_3)$ (тв.) $+ 3H^+ + e \rightleftarrows$ $\rightleftarrows Mn^{2+} + 3H_2O$	
O_3	$O_3 + 2H^+ + 2\,e \rightleftarrows O_2 + H_2O$	Нейтральный раствор
H_2O_2	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\,e \rightleftarrows 2H_2O$	Катализатор молибдат

Продолжение табл. 16-7

Вещество	Полуреакция	Специальные условия
Органические пе рекиси	$ROOH + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons ROH + H_2O$	
MnO_2	$MnO_2(тв.) + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	

Благодаря этой реакции адсорбированный иод освобождается и его можно оттитровать. Не следует, однако, добавлять роданид слишком рано, поскольку этот ион способен медленно восстанавливать иод.

Иодометрический метод удобен для определения меди в руде. Обычно образец легко растворяется в горячей концентрированной азотной кислоте. Следует тщательно удалять любые оксиды азота, образующиеся в процессе растворения руды, поскольку они катализируют окисление иодида кислородом воздуха. Для полного растворения некоторых руд требуется прибавлять соляную кислоту. Хлорид-ион нужно удалить из раствора выпариванием с серной кислотой, так как иодид-ионы количественно не восстанавливают медь(II) из ее хлоридных комплексов.

Из элементов, обычно сопутствующих меди в природе, только железо, мышьяк и сурьма мешают ее иодометрическому определению. Правда, влияние и этих элементов легко устранить. Железо переводят в нереакционноспособное состояние, связывая в комплекс фторид- или пирофосфат-ионами. Так как эти ионы образуют с железом(III) более устойчивые комплексы, чем с железом(II), потенциал этой системы падает до значения, при котором окисление иодид-иона становится невозможным. Мешающее влияние мышьяка и сурьмы устраняют в процессе растворения пробы, переводя их в состояние окисления +5. Обычно горячая концентрированная азотная кислота, применяемая для растворения, переводит элементы в желаемое состояние окисления, но если есть сомнение, можно добавить небольшое количество брома; избыток брома затем удаляют кипячением. Как уже указывалось, мышьяк(V) не окисляет иодид-ионы, если раствор не слишком кислый. Аналогично ведет себя сурьма. Таким образом, влияние этих элементов можно устранить, поддерживая $pH \geqslant 3$. Мы видели, однако, что при $pH > 4$ окисление иодид-ионов медью(II) протекает не полностью. Поэтому при определении меди в присутствии мышьяка или сурьмы важно поддерживать pH в интервале 3—4. Для создания буферного раствора в этом интервале pH удобно применять

бифторид аммония NH_4HF_2. Диссоциация протекает по уравнению

$$HF_2^- \rightleftarrows HF + F^-, \quad K = 0{,}26;$$

$$HF \rightleftarrows H^+ + F^-, \quad K = 6{,}7 \cdot 10^{-4}.$$

По первой стадии диссоциации образуются равные количества фтористоводородной кислоты и фторид-иона, образующих буферный раствор с pH несколько выше 3. Бифторид аммония служит не только для образования буферного раствора, но и является источником фторид-ионов, связывающих в комплекс железо(III), если оно присутствует. Методика иодометрического определения меди(II) в руде приведена в гл. 31.

Иодометрический метод применяют также для определения меди в латуни — сплаве, главными компонентами которого являются медь, цинк, свинец и олово. В небольших количествах допустимо присутствие некоторых других элементов, например железа и никеля.

Метод, детально описанный в т. 2, гл. 31, относительно прост и применяется для анализа латуней, содержащих менее 2% железа. Он включает растворение пробы в азотной кислоте, удаление нитрата выпариванием с серной кислотой, установление pH нейтрализацией аммиаком, подкисление измеренным количеством фосфорной кислоты и, наконец, иодометрическое определение меди.

Поучительно проследить превращения каждого главного компонента по ходу выполнения анализа. Олово окисляется азотной кислотой до четырехвалентного состояния и медленно осаждается в виде малорастворимого гидратированного оксида олова(IV) $SnO_2 \cdot 4H_2O$. Этот осадок, склонный образовывать коллоиды, иногда называют *метаоловянной кислотой*. Осадок способен адсорбировать медь(II) и другие катионы из раствора. Свинец, цинк и медь при растворении в азотной кислоте окисляются до двухвалентного состояния и образуют растворимые соли, а железо переходит в трехвалентное состояние. Выпаривание с серной кислотой для удаления оксидов азота приводит к растворению метаоловянной кислоты, но может вызвать частичное осаждение свинца в виде сульфата; медь, цинк и железо изменений не претерпевают. При разбавлении водой сульфат свинца почти полностью осаждается, тогда как другие элементы остаются в растворе. Ни один из них, за исключением меди и железа, не восстанавливается иодидом. Мешающее влияние железа устраняют, связывая в комплекс фосфат-ионами.

Определение кислорода. Интересным примером иодометрии служит метод Винклера для определения растворенного кислорода в природной воде. В этом методе пробу обрабатывают сначала избытком марганца(II), иодидом натрия и гидроксидом натрия.

Образующийся белый осадок гидроксида марганца(II) быстро реагирует с кислородом с образованием коричневого гидроксида марганца(III):

$$4Mn(OH)_2\,(тв.) + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Mn(OH)_3\,(тв.).$$

При подкислении марганец(III) окисляет иодид до иода:

$$2Mn(OH)_3\,(тв.) + 2I^- + 6H^+ \longrightarrow I_2 + 3H_2O + 2Mn^{2+}.$$

Выделившийся иод титруют как обычно.

ЗАДАЧИ

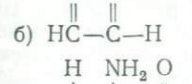
* **1.** Напишите уравнения реакций для процессов:
- а) окисления марганца(II) до перманганата персульфатом аммония,
- б) окисления церия(III) до церия(IV) висмутатом натрия,
- в) окисления урана(IV) до урана(VI) с помощью H_2O_2,
- г) восстановления $V(OH)_4^+$ в серебряном редукторе,
- д) окисления SCN^- до SO_4^{2-} ионами IO_3 в 1 М HCl,
- е) титрования $H_2C_2O_4$ стандартным раствором $KBrO_3$; точку эквивалентности определяют по возникновению Br_2,
- ж) титрования H_2O_2 раствором $KMnO_4$,
- з) взаимодействия KI с ClO_3^- в кислом растворе.

2. Напишите уравнения реакций для процессов:
- а) окисления марганца(II) до перманганата иодной кислотой,
- б) восстановления железа(III) до железа(II) диоксидом серы,
- в) восстановления молибденовой кислоты в редукторе Джонса,
- г) окисления азотистой кислоты раствором перманганата калия,
- д) взаимодействия анилина со смесью $KBrO_3$ и KBr в кислом растворе,
- е) окисления диметилсульфида $(CH_3)_2S$ до сульфоксида $(CH_3)_2SO$ стандартным раствором $KBrO_3$. Считайте, что точка эквивалентности определяется по моменту появления Br_2,
- ж) окисления $HAsO_3^{2-}$ до $HAsO_4^{2-}$ кислородом воздуха,
- з) взаимодействия KI с HNO_2 в кислом растворе.

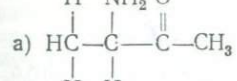
* **3.** Укажите число молей каждого из образующихся продуктов при окислении одного моля указанных ниже соединений иодной кислотой при комнатной температуре:

а) $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$;

б)

в)


4. Укажите число молей каждого из образующихся продуктов при окислении одного моля указанных ниже соединений иодной кислотой при комнатной температуре:

а)


б) $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}H$

в) $CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}H$

* 5. Опишите приготовление 2,50 л 0,100 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ из чистой соли.

6. Опишите приготовление 500 мл 0,200 н. раствора KIO_3, необходимого в качестве восстановителя при титровании в 1 М HCl.

* 7. Опишите приготовление 750 мл 0,150 н. раствора $KBrO_3$ для использования его в качестве источника брома.

8. Опишите приготовление 2,00 л 0,170 н. раствора I_3^- из чистого I_2 и KI.

* 9. Каков титр раствора, описанного в задаче 5, по Fe_2O_3?

10. Каков титр раствора, описанного в задаче 6, по KSCN (реакция: $SCN^- + 4H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + HCN + 7H^+ + 6e$)?

* 11. Каков титр раствора, описанного в задаче 7, по фенолу?

12. Каков титр раствора, описанного в задаче 8, по Sb_2O_3?

* 13. Для стандартизации раствора $Na_2S_2O_3$ 0,151 г $K_2Cr_2O_7$ растворили в разбавленной HCl, добавили избыток KI и выделившийся I_2 оттитровали, затратив 46,1 мл реагента. Рассчитайте нормальность раствора $Na_2S_2O_3$.

14. Для стандартизации раствора $Na_2S_2O_3$ 0,101 г $KBrO_3$ растворили в разбавленной HCl, добавили избыток KI и выделившийся I_2 оттитровали, израсходовав 39,7 мл реагента. Рассчитайте нормальность раствора $Na_2S_2O_3$.

* 15. Мышьяк(III) встречается в природе в виде минерала клаудетита. На титрование 0,210 г неочищенного минерала израсходовано 29,3 мл 0,0520 н. раствора иода. Рассчитайте процентное содержание As_2O_3 в образце.

16. Хлорат калия в 0,134 г бризантного взрывчатого вещества определили по реакции с 50,0 мл 0,0960 н. раствора Fe^{2+}:

$$ClO_3^- + 6Fe^{2+} + 6H^+ \longrightarrow Cl^- + 3H_2O + 6Fe^{3+}.$$

По окончании реакции избыток железа(II) оттитровали, затратив 13,3 мл 0,0836 н. раствора Ce^{4+}. Рассчитайте процентное содержание $KClO_3$ в образце.

* 17. На титрование сурьмы(III), содержащейся в 1,080 г стибнита, пошло 41,6 мл 0,0653 н. раствора I_2. Выразите результаты анализа в

а) в процентах сурьмы,

б) в процентах Sb_2S_3.

18. Навеску известняка массой 0,223 г растворили в разбавленной HCl, ввели оксалат аммония и установили pH, необходимый для количественного осаждения оксалата кальция. Осадок отфильтровали, промыли для удаления избытка оксалата и растворили в разбавленной серной кислоте. На титрование выделившейся щавелевой кислоты пошло 26,7 мл 0,120 н. раствора $KMnO_4$. Рассчитайте процентное содержание оксида кальция в образце.

* 19. Образец мышьяксодержащего препарата массой 8,13 г разложили мокрым способом с помощью HNO_3 и H_2SO_4. В остатке мышьяк восстановили до мышьяка(III) гидразином. После удаления избытка восстановителя на титрование мышьяка(III) в слабо щелочной среде израсходовали 23,7 мл 0,0485 н. раствора I_2. Рассчитайте процентное содержание As_2O_3 в исходном образце.

20. Образец, содержащий минерал теллурит, массой 4,97 г перевели в раствор и обработали 50,0 мл 0,0943 н. раствора бихромата:

$$3TeO_2 + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 3H_2TeO_4 + 2Cr^{3+} + H_2O.$$

По окончании реакции на титрование избытка бихромата потребовалось 10,9 мл 0,113 н. раствора Fe^{2+}. Рассчитайте процентное содержание TeO_2 в образце.

*21. 25,0 мл раствора, содержащего ион таллия(I), обрабатывали бихроматом калия. Осадок Tl_2CrO_4 отфильтровали, промыли для удаления избытка осадителя и растворили в разбавленной серной кислоте. На титрование выделившегося бихромат-иона израсходовали 40,6 мл 0,100 н. раствора соли Мора. Какова масса таллия в анализируемом растворе?

$$2Tl^+ + CrO_4^{2-} \longrightarrow Tl_2CrO_4\,(тв.),$$

$$2Tl_2CrO_4\,(тв.) + 2H^+ \longrightarrow 4Tl^+ + Cr_2O_7^{2-} + H_2O,$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

22. Образец неочищенной соли алюминия массой 0,306 г растворили в разбавленной кислоте, обработали избытком оксалата аммония и медленно добавили водный раствор аммиака до слабо щелочной среды. Осадок оксалата алюминия отфильтровали, промыли, растворили в разбавленной кислоте и оттитровали, израсходовав 36,0 мл 0,121 н. раствора $KMnO_4$. Рассчитайте процентное содержание алюминия в пробе.

*23. Хром, содержащийся в 1,87 г хромита $FeO \cdot Cr_2O_3$, окислили до состояния +6 сплавлением с перекисью натрия. Плав обработали водой и прокипятили для разрушения избытка перекиси. После подкисления к раствору прибавили 50,0 мл 0,160 н. раствора Fe^{2+}. На титрование избытка железа(II) израсходовали 2,97 мл 0,0500 н. раствора $K_2Cr_2O_7$.

а) Каково процентное содержание хромита в образце?

б) Каково процентное содержание хрома в образце?

24. Марганец, содержащийся в 0,240 г пиролюзита восстановили до Mn^{2+}, добавив 25,0 мл 0,100 н. раствора арсенита натрия. Избыток арсенита оттитровали перманганатом в присутствии небольшого количества иодата в качестве катализатора, израсходовав 3,12 мл 0,107 н. раствора перманганата. Каково процентное содержание пиролюзита в анализируемом образце?

*25. В присутствии фторид-иона Mn^{2+} можно титровать раствором MnO_4^-, при этом оба реагента превращаются в комплекс марганца(III). Растворили образец массой 0,545 г, содержащий Mn_3O_4, и весь марганец восстановили до Mn^{2+}. На титрование в присутствии фторид-иона израсходовали 31,1 мл раствора $KMnO_4$, нормальность которого по оксалату равна 0,117.

а) Напишите уравнение реакции титрования, полагая, что образуется комплекс MnF^-,

б) Какова нормальность раствора $KMnO_4$ в этом титровании?

в) Каково процентное содержание Mn_3O_4 в образце?

26. 50,0 мл раствора, содержащего уран(VI), пропустили через редуктор Джонса для восстановления урана до состояния +3. Продуванием воздуха окислили уран(III) до урана(IV) и на титрование последнего израсходовали 29,3 мл 0,0773 н. раствора $K_2Cr_2O_7$. Какова масса урана, содержащегося в литре анализируемого раствора?

*27. 2,50 г нержавеющей стали растворили в HCl (при этом Cr перешел в Cr^{3+}) и разбавили до 500 мл в мерной колбе. Одну порцию раствора объемом 50,0 мл пропустили через серебряный редуктор (табл. 16-1) и затем оттитровали, израсходовав 29,6 мл 0,0960 н. раствора перманганата. Другую порцию раствора объемом 50,0 мл пропустили через редуктор Джонса (табл. 16-1) в колбу, содержащую 50,0 мл 0,100 М раствора Fe^{3+}. На титрование полученного раствора израсходовали 14,7 мл стандартного раствора перманганата. Рассчитайте процентное содержание железа и хрома в стали.

28. Образец массой 2,55 г, содержащий железо и ванадий, растворили в таких условиях, чтобы они превратились в Fe(III) и V(V). Раствор разбавили до 500 мл, пропустили 50,0 мл раствора через редуктор Вальдена и оттитровали, израсходовав при этом 17,7 мл 0,100 н. раствора Ce^{4+}. Вторую порцию раствора объемом 50,0 мл пропустили через редуктор Джонса и оттитровали, израсходовав 44,6 мл Ce^{4+}. Рассчитайте процентное содержание Fe_2O_3 и V_2O_5 в образце. Реакции восстановления см. в табл. 16-1.

* **29.** Растворили 0,649 г сульфата щелочного металла и раствор разбавили точно до 100 мл. Из 25,0 мл полученного раствора натрий осадили в виде $NaZn(UO_2)_3(OAc)_9 \cdot 6H_2O$. После фильтрования и промывания осадок растворили в кислоте, а уран восстановили до U^{3+} в редукторе Джонса. После продувания воздуха для превращения U^{3+} в U^{4+} раствор оттитровали, израсходовав 33,3 мл 0,108 н. раствора Ce^{4+}. Рассчитайте процентное содержание Na_2SO_4 в пробе.

30. 10,9 г препарата инсектицида разложили мокрым способом с помощью смеси серной и азотной кислот для разрушения органических компонентов. Затем содержащуюся в образце медь осадили в виде основного хромата $CuCrO_4 \cdot 2CuO \cdot 2H_2O$ избытком хромата калия. Осадок отфильтровали, промыли для удаления избытка реагента и затем растворили в кислоте:

$$2(CuCrO_4 \cdot 2CuO \cdot 2H_2O)\,(\text{тв.}) + 10H^+ \longrightarrow 6Cu^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 9H_2O.$$

На титрование выделившегося бихромата потребовалось 31,4 мл 0,116 н. раствора Fe^{2+}. Рассчитайте процентное содержание олеата меди(II) $Cu(C_{18}H_{33}O_2)_2$ (мол. масса 626) в образце.

* **31.** Ионы бария, содержащиеся в образце массой 1,50 г, осадили 50,0 мл 0,0500 н. раствора иодата калия. Осадок $Ba(IO_3)_2$ отфильтровали, промыли и затем объединенные фильтрат и промывные воды обработали избытком иодида калия. Выделившийся иод оттитровали, израсходовав 10,7 мл 0,0396 н. раствора $Na_2S_2O_3$. Рассчитайте процентное содержание оксида бария в образце.

32. Найдено, что нормальность раствора перманганата по оксалату натрия в кислом растворе равна 0,0913. Затем перманганат применили в качестве окислителя для определения марганца по методу Фольгарда:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 4OH^- \longrightarrow 5MnO_2\,(\text{тв.}) + 2H_2O,$$

Рассчитайте процентное содержание марганца в минерале, если на титрование образца массой 0,467 г потребовалось 36,2 мл раствора перманганата.

* **33.** Для определения содержания H_2S и SO_2 в газе его пропустили через три поглотителя, соединенные последовательно. В первом поглотителе содержался аммиачный раствор Cd^{2+} для осаждения сульфида в виде CdS, во втором — 10,0 мл 0,0396 н. раствора I_2 для окисления SO_2 до SO_4^{2-}, в третьем — 2,00 мл 0,0345 н. раствора тиосульфата для поглощения I_2, вынесенного из второго поглотителя. Через установку пропустили 25,0 л газа и затем некоторое количество чистого N_2 для вытеснения последних следов SO_2 из первого поглотителя во второй.

К раствору из первого поглотителя после подкисления добавили 20,0 мл 0,0396 н. раствора I_2. На титрование избытка I_2 израсходовали 7,45 мл раствора тиосульфата натрия.

Растворы из второго и третьего поглотителей объединили и непрореагировавший иод оттитровали 2,44 мл раствора тиосульфата. Рассчитайте, сколько миллиграммов SO_2 и H_2S содержится в литре анализируемого газа?

34. 25,0 мл бытового отбеливающего раствора разбавили до 25,00 мл в мерной колбе. Рассчитайте процентное (масса/объем) содержание NaClO в пробе, если на титрование иода, выделившегося при взаимодействии 50,0 мл разбавленного раствора пробы с избытком иодида калия, израсходовали 36,3 мл 0,0961 н. раствора $Na_2S_2O_3$.

* **35.** Чувствительный метод определения I^- в присутствии Cl^- и Br^- основан на окислении I^- до IO_3^- с помощью Br_2. Затем Br_2 удаляют кипячением или восстановлением формиат-ионами. Иодат определяют добавлением избытка иодида и титрованием выделившегося иода. Растворили образец смеси галогенидов массой 1,20 г и разбавили раствор до 500 мл. На титрование 50,0 мл раствора, проанализированного по вышеприведенной методике, израсходовали 20,6 мл 0,0555 н. раствора тиосульфата. Рассчитайте процентное содержание KI в пробе.

36. Чтобы проанализировать раствор, содержащий $NaIO_3$ и $NaIO_4$, пробу раствора объемом 25,0 мл забуферили с помощью буры и добавили избыток иодида. В образовавшемся слабо щелочном растворе IO_4^- восстановился до IO_3^-,

а на титрование выделившегося эквивалентного количества иода потребовалось 15,5 мл 0,0802 н. раствора тиосульфата. Пробу анализируемого раствора объемом 10,0 мл после добавления избытка KI сильно подкислили HCl; на титрование иода, выделившегося при взаимодействии IO_3^- и IO_4^- с иодидом (стр. 390), потребовалось 36,7 мл раствора тиосульфата. Рассчитайте содержание $NaIO_3$ и $NaIO_4$ в миллиграммах на миллилитр.

*** 37.** Метод Винклера для определения растворенного в воде кислорода основан на быстром окислении осадка $Mn(OH)_2$ до $Mn(OH)_3$ в щелочной среде. При подкислении Mn(III) легко выделяет иод из иодида.

Пробу воды объемом 250 мл обработали в закрытом сосуде 1,00 мл концентрированных растворов NaI и NaOH и 1,00 мл раствора марганца(II). Окисление $Mn(OH)_2$ закончилось примерно через 1 мин. Осадок растворили, добавив 2,00 мл концентрированной H_2SO_4, после чего выделился иод в количестве, эквивалентном $Mn(OH)_3$ (а следовательно, и эквивалентном количеству растворенного O_2). На титрование иода, содержащегося в 25,00 мл раствора (из 254 мл полученного в итоге объема пробы), израсходовали 12,7 мл 0,00962 н. раствора тиосульфата. Рассчитайте содержание O_2 в миллиграммах на миллилитр, полагая, что все концентрированные растворы реагентов не содержат O_2, и учитывая разбавление пробы по ходу анализа.

38. Содержание CO в пробе воздуха объемом 3,21 л определяли пропусканием воздуха над пентаоксидом иода, нагретым до 150 °C:

$$I_2O_5 + 5CO \rightleftarrows 5CO_2 + I_2.$$

Выделившийся иод отогнали при этой температуре и поглотили раствором иодид-иона. На титрование образовавшегося триодида израсходовали 7,76 мл 0,00221 н. раствора тиосульфата. Рассчитайте содержание CO в газе в процентах, полагая, что плотность воздуха равна $1{,}20 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

*** 39.** На титрование 3,06 г средства для укладки волос израсходовали 24,7 мл 0,1028 н. раствора I_2. Рассчитайте процентное содержание тиогликолевой кислоты (мол. масса 92,1) в образце. При титровании протекает реакция

$$2HSCH_2COOH + I_2 \longrightarrow HOOC{-}CH_2{-}S{-}S{-}CH_2{-}COOH + 2HI.$$

40. Квадратную пластинку из фотопленки со стороной 2,0 см поместили в 5%-ный раствор $Na_2S_2O_3$ для растворения галогенидов серебра. После того как пленку удалили и промыли, полученный раствор обработали избытком Br_2 для окисления присутствующего иодида до IO_3^- и разложения избытка тиосульфат-ионов. Раствор прокипятили для удаления брома и добавили избыток иодида. На титрование выделившегося иода израсходовали 13,7 мл 0,0352 н. раствора тиосульфата.

а) Напишите уравнения реакций, происходящих по ходу выполнения анализа.

б) Рассчитайте, сколько миллиграммов AgI содержится в квадратном сантиметре пленки.

*** 41.** В слабощелочной среде роданид-ион количественно окисляется иодом до сульфата и цианистоводородной кислоты (уравнение полуреакции см. в задаче 10). Пробу массой 0,517 г, содержащую $Ba(SCN)_2$, растворили в растворе бикарбоната, добавили 50,0 мл 0,107 н. раствора иода и оставили смесь на 5 мин. Затем раствор подкислили и избыток I_2 оттитровали, израсходовав 16,3 мл 0,0965 н. раствора тиосульфата.

а) Напишите уравнение реакции окисления SCN^- с помощью I_2.

б) Рассчитайте процентное содержание $Ba(SCN)_2$ в образце.

42. Для определения содержания этилмеркаптана в смеси встряхивают пробу массой 1,65 г с 50,0 мл 0,119 н. раствора I_2 в плотно закрытой колбе:

$$2C_2H_5SH + I_2 \longrightarrow C_2H_5SSC_2H_5 + 2H^+ + 2I^-.$$

На титрование избытка иода затратили 16,7 мл 0,132 н. раствора тиосульфата. Рассчитайте процентное содержание этилмеркаптана.

*43. Растворили образец массой 0,646 г, содержащий $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, и к раствору добавили избыток K_2CrO_4. После выделения осадка $BaCrO_4$ его отфильтровали, промыли и растворили в HCl для превращения CrO_4^{2-} в $Cr_2O_7^{2-}$. К раствору добавили избыток KI и на титрование выделившегося иода израсходовали 48,7 мл 0,137 н. раствора тиосульфата. Рассчитайте процентное содержание $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кольтгоф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж.* Объемный анализ, т. 3. — М.: ГХИ, 1961.
2. *Stephen W. I.,* Ind. Chemist, **28**, 13, 55, 107 (1952).
3. *Lingane J. J., Karplus R.,* Ind. Chem. Anal. Ed., **18**, 191 (1946).
4. *McBride R. S.,* J. Amer. Chem. Soc., **34**, 393 (1912).
5. *Fowler R. M., Bright H. A.,* J. Res. Nat. Bur. Stand., **15**, 493 (1935).
6. *Smith Frederick G.,* Cerate Oxidimetry, Columbus, Ohio, The G. Frederick Smith Chemical Co., 1942.
7. *Day A. R.,* Taggart, Ind. Eng. Chem., **20**, 545 (1928).
8. *Polgar A., Jungnickel J. L.,* Organic Analysis, vol. 3. New York, Interscience Publishers, Inc., 1956.
9. *Lang R.,* in Böttger W., Ed., Newer Methods of Volumetric Analysis, New York, D. Van Norstrand, Inc., 1938, pp. 69—98.
10. *Crouthamel C. E., Hayes A. M., Martin D. S.,* J. Amer. Chem. Soc., **73**, 82 (1951).
11. *Willard H. H., Greathouse L. H.,* J. Amer. Chem. Soc., **60**, 2869 (1938).
12. *Malaprade L.,* Compt. rend., **186**, 382 (1928).
13. *Rundle R. E., Foster J. F., Baldwin R. R.,* J. Amer. Chem. Soc., **66**, 2116 (1944).
14. *Liebhafsky H. A.,* J. Phys. Chem., **35**, 1648 (1931).
15. *Bray W. C., Connolly E. L.,* J. Amer. Chem. Soc., **33**, 1485 (1911).
16. *Kilpatrick M., Jr., Kilpatrick M. L.,* J. Amer. Chem. Soc., **45**, 2132 (1923).
17. *Rice F. O., Kilpatrick M., Jr., Lemkin W.,* J. Amer. Chem. Soc., **45**, 1361 (1923).
18. *Hammock E. W., Swift E. H.,* Anal. Chem., **21**, 975 (1949).

ГЛАВА 17

Потенциометрические методы

В гл. 15 было показано, что потенциал электрода может меняться при изменении концентрации (или более правильно, активности) одного или нескольких веществ в растворе, в который он погружен. Таким образом, измеряя потенциал электрода, можно получить количественную информацию о составе раствора.

Потенциометрический метод основан на измерении разности потенциалов между парой подходящих электродов, погруженных в анализируемый раствор. Необходимая для этого установка состоит из индикаторного электрода, электрода сравнения и прибора для измерения потенциала.

Измерение потенциала

Электродвижущая сила, возникающая в гальваническом элементе, не может быть правильно измерена при подключении к электродам простого постояннотокового вольтметра, поскольку для приведения его в рабочее состояние требуется значительный ток. Если этот ток вырабатывает элемент, его потенциал уменьшается из-за изменения концентраций реагирующих веществ вследствие разряда элемента. Кроме того, наличие внутреннего сопротивления элемента вызывает омическое падение напряжения (равное произведению силы тока на сопротивление), изменяющее потенциал элемента. Поэтому измеряемый потенциал меньше реального потенциала элемента. Чтобы получить истинное значение потенциала элемента, во время измерения через него должен проходить только ничтожно малый ток. Измерительным устройством, удовлетворяющим этим требованиям, является *потенциометр*.

Измерение потенциала с помощью потенциометра

На рис. 17-1 представлена схема простого потенциометра. Рабочая батарея P присоединена к клеммам линейного делителя напряжения AB; сопротивление R_{AC} от одного конца A до любой

точки C прямо пропорционально длине сопротивления AC, поэтому $R_{AC}=kAC$, где k — коэффициент пропорциональности. Для измерения тока включается чувствительный прибор G, которым может быть либо чувствительный гальванометр, либо постояннотоковый усилитель. Ключ K служит для моментального замыкания цепи, двойной двухполюсный переключатель S позволяет вводить

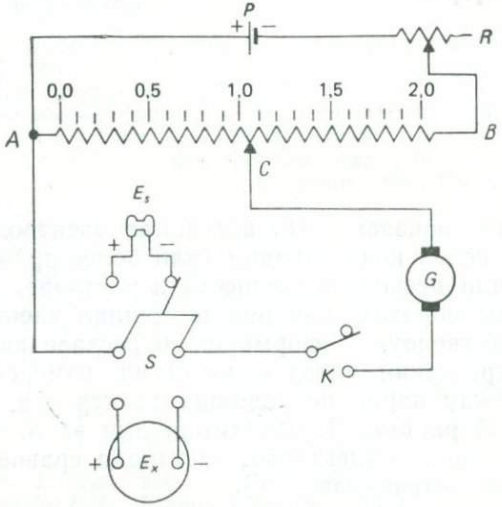


Рис. 17-1. Схема потенциометра с линейным делителем напряжения AB.

в цепь либо неизвестную ячейку E_x, либо стандартный элемент с известным потенциалом E_s. Потенциал рабочей батареи E_P выше, чем E_x или E_s.

Принцип работы потенциометра. Ток I, непрерывно протекающий от батареи через AB, вызывает падение напряжения между точками A и B, поэтому по закону Ома $E_{AB}=IR_{AB}$. Ток, протекающий между A и C, также равен I, и, следовательно, падение напряжения между A и C равно $E_{AC}=IR_{AC}$. Поскольку сопротивление вдоль AB меняется линейно, можно написать, что

$$E_{AB}=IR_{AB}=kIAB,$$
$$E_{AC}=IR_{AC}=kIAC.$$

Разделив первое уравнение на второе и преобразовав, получим

$$E_{AC}=E_{AB}\frac{AC}{AB}. \qquad (17\text{-}1)$$

Если E_{AC} больше, чем E_x (или E_s), электроны будут перемещаться справа налево через неизвестную ячейку, когда ключ K

замкнут; направление будет меняться на противоположное, если E_{AC} меньше E_x (или E_s). Когда E_{AC} точно равно E_x, в цепи, состоящей из G и K, ток не протекает. Заметим, что в этих условиях ток от батареи P непрерывно течет через AB.

Применим уравнение (17-1) к цепи, состоящей из неизвестной ячейки и стандартного элемента:

$$E_x = E_{AC_x} = E_{AB}\frac{AC_x}{AB}$$

и

$$E_s = E_{AC_s} = E_{AB}\frac{AC_s}{AB},$$

где AC_x и AC_s — линейные участки, соответствующие сбалансированному состоянию для обоих случаев. Деление и преобразование этих уравнений дают

$$E_x = E_s\frac{AC_x}{AC_s}. \qquad (17\text{-}2)$$

Таким образом, измерив оба линейных участка и зная э. д. с. стандартного элемента, можно найти E_x.

Стандартный элемент Вестона. Обычно в качестве стандартного элемента для потенциометра применяют *элемент Вестона,* который схематически можно представить в виде

$$Cd(Hg)\,|\,CdSO_4\cdot{}^8/_3H_2O\ (\text{нас.}),\quad Hg_2SO_4\ (\text{нас.})\,|\,Hg,$$

где Cd(Hg) — раствор кадмия в ртути (амальгама). При протекании тока проходят полуреакции:

$$Cd(Hg) \longrightarrow Cd^{2+} + Hg\ (\text{ж.}) + 2e,$$
$$Hg_2^{2+} + 2e \longrightarrow 2Hg\ (\text{ж.}).$$

При 25 °С потенциал элемента Вестона равен 1,0183 В.

Шкалу AC_x для удобства обычно калибруют непосредственно в вольтах. Для этого сначала в цепь включают элемент Вестона и устанавливают контакт в такое положение, чтобы длина участка AC_s численно соответствовала э. д. с. стандартного элемента. Затем с помощью R регулируют потенциал вдоль AB так, чтобы гальванометр указал на отсутствие тока. При отрегулированном потенциометре AC_s и E_s будут численно равны; из уравнения (17-2) следует, что AC_x и E_x также будут равны при аналогичном балансировании неизвестной ячейки в цепи.

Может вызывать сомнение необходимость рабочей батареи P. В принципе, если заменить P стандартным элементом E_s, ничто не будет мешать прямому измерению E_x. Однако нужно помнить, что от батареи P непрерывно течет ток, и при такой замене потенциал стандартного элемента не был бы постоянным в течение длительного *времени.*

Точность потенциометра. Точность измерения потенциала потенциометром зависит от постоянства B, линейности AB и точности, с которой можно измерить AC. Обычно, однако, максимальная точность прибора хорошего качества определяется чувствительностью устройства для измерения отношения тока к сопротивлению цепи. Предположим, например, что G — гальванометр, сопротивление которого в сумме с сопротивлением неизвестной ячейки составляет 1000 Ом. Если этот гальванометр способен обнаружить ток 1 мкА (10^{-6} А), то, согласно закону Ома, минимально различимое значение потенциала в этом случае будет равно $10^{-6} \cdot 1000 = 10^{-3}$ В, или 1 мВ. Если чувствительность гальванометра 10^{-7} А, то он способен детектировать отклонение в 0,1 мВ. Обычные гальванометры и обладают чувствительностью такого порядка. Доступны и более совершенные гальванометры с чувствительностью до 10^{-10} А, позволяющие точно измерять потенциалы ячеек с таким высоким сопротивлением, как мегаом или выше (1 МОм = $= 10^6$ Ом).

Потенциометр с электронным усилителем. Чтобы правильно измерить потенциалы ячеек с сопротивлением в несколько сотен мегаом, в потенциометрической цепи, подобной изображенной на рис. 17-1, гальванометр G надо заменить электронным усилителем, усиливающим ток в несбалансированной цепи на несколько порядков. Усиленный ток можно затем детектировать с помощью грубого миллиамперметра. Такие приборы заводского изготовления обычно называют *pH-метрами,* поскольку они предназначены для измерения потенциалов ячеек, содержащих pH-чувствительный стеклянный электрод высокого сопротивления. Скользящая шкала этих приборов калибруется как в милливольтах, так и в единицах pH. Такие приборы удобны при измерении потенциалов ячеек и с низким, и с высоким сопротивлением.

Приборы для прямого отсчета измеренного потенциала. Можно сконструировать электронные вольтметры для работы с такими малыми ($10^{-12} — 10^{-14}$ А) токами, что потенциал ячейки, измеренный этим прибором, не изменяется. Ряд заводов продает вольтметры прямого отсчета, снабженные электронными усилителями для получения сигнала, который можно обнаружить с помощью цифрового счетчика либо с помощью измерительного устройства, шкала которого калибрована в единицах pH и в милливольтах. Эти приборы пригодны при работе с ячейками, обладающими и низким и высоким сопротивлением, и также называются pH-метрами.

pH-Метры типа потенциометров дают несколько более высокую точность и проще в эксплуатации, чем большинство приборов прямого отсчета, но во многих случаях вполне удовлетворительны и последние.

Электроды сравнения

Для многих электроаналитических методов желательно иметь полуэлемент, потенциал которого был бы известен, постоянен и совершенно не зависел бы от состава изучаемого раствора. Электрод, удовлетворяющий этим требованиям, называется *электродом сравнения*. Электрод, используемый в сочетании с электродом сравнения, называется *индикаторным*; его потенциал зависит от концентрации определяемого вещества.

Электрод сравнения должен быть прост в изготовлении и должен сохранять практически постоянный и воспроизводимый потенциал при прохождении небольших токов. Этим требованиям удовлетворяют электроды различных систем.

Каломельные электроды

Каломельный электрод можно представить в виде

$$\| Hg_2Cl_2\,(\text{нас.}),\quad KCl\,(X,\ \text{М})\,|\,Hg,$$

где X — молярная концентрация хлорида калия в растворе. Электродная реакция описывается уравнением

$$Hg_2Cl_2\,(\text{тв.}) + 2e \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-.$$

Потенциал этого полуэлемента зависит от концентрации хлорид-ионов X, и она должна быть фиксированной для каждого электрода.

В табл. 17-1 приведены состав и электродные потенциалы трех наиболее часто применяемых каломельных электродов. Заметим, что в каждом случае раствор насыщен хлоридом ртути(I), и эти электроды отличаются только концентрацией хлорида калия. Укажем также, что потенциал нормального каломельного электрода выше, чем стандартный потенциал соответствующей полуреакции, поскольку *активность* хлорид-ионов в 1 М растворе хлорида калия значительно меньше единицы. В последнем столбце табл. 17-1

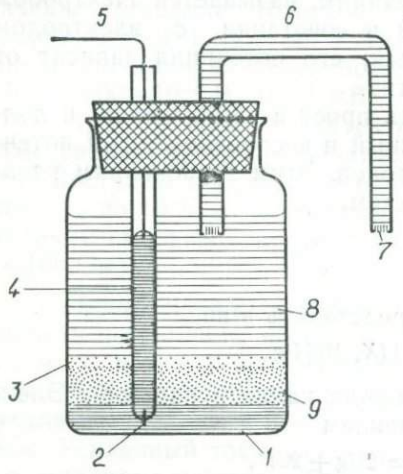
Таблица 17-1

Спецификация каломельных электродов

Название	Концентрация		Потенциал реакции восстановления Hg_2Cl_2(тв.)$+2e \rightleftarrows 2Hg+2Cl^-$ относительно СВЭ, В
	Hg_2Cl_2	KCl	
Насыщенный	Насыщенный	Насыщенный	$+0{,}242 - 7{,}6\cdot10^{-4}(t - 25\ ^\circ C)$
Нормальный	Насыщенный	1,0 М	$+0{,}280 - 2{,}4\cdot10^{-4}(t - 25\ ^\circ C)$
Децинормальный	Насыщенный	0,1 М	$+0{,}334 - 7\cdot10^{-5}(t - 25\ ^\circ C)$

дано уравнение, позволяющее рассчитать потенциалы каломельных электродов при любых температурах, отличающихся от 25 °С.

Наиболее часто химиками-аналитиками используется насыщенный каломельный электрод (НКЭ), поскольку он очень прост в изготовлении. По сравнению с двумя другими каломельными



Полуреакция:

$$Hg_2Cl_2(тв.) + 2e \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$$

Рис. 17-2. Насыщенный каломельный электрод.

1, 4 — ртуть; *2* — платиновая проволока; *3* — твердый KCl; *5* — проволочный контакт; *6* — солевой мостик; *7* — пористый диск или тампон из ваты; *8* — раствор, насыщенный KCl и Hg_2Cl_2; *9* — твердый Hg_2Cl_2.

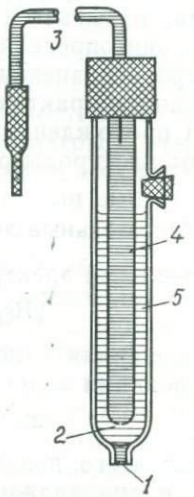


Рис. 17-3. Насыщенный каломельный электрод промышленного изготовления.

1 — диск из спеченного стекла или асбестовое волокно; *2* — маленькое отверстие; *3* — проводник электричества; *4* — внутренняя трубка, содержащая пасту из Hg и Hg_2Cl_2 и насыщенный раствор KCl; *5* — насыщенный раствор KCl.

электродами температурный коэффициент его несколько выше, но этот недостаток заметно проявляется только в том случае, когда во время измерения температура значительно изменяется.

Простой насыщенный каломельный электрод показан на рис. 17-2. Солевым мостиком служит трубка, заполненная насыщенным раствором хлорида калия. Она обеспечивает электрический контакт с раствором, окружающим индикаторный электрод. Конец солевого мостика закрывают пористым диском или ватным тампоном, чтобы предотвратить сифонирование жидкости из полуэлемента и загрязнение раствора посторонними ионами.

Промышленностью выпускаются различные удобные для работы каломельные электроды. Один из таких электродов показан на рис. 17-3. Он состоит из наружной трубки длиной 5—15 см и диаметром 0,5—1,0 см и внутренней трубки, куда помещена паста

из ртути и хлорида ртути(I). В последней трубке имеется маленькое отверстие, через которое паста контактирует с насыщенным раствором хлорида калия в наружной трубке. Контакт со вторым полуэлементом осуществляется посредством отверстия на конце наружной трубки, закрытого пористым диском или асбестовым волокном. Электроды подобного типа имеют относительно высокое сопротивление (2000—3000 Ом) и сравнительно легко поляризуются.

Хлорсеребряные электроды

Серебряный электрод, погруженный в раствор хлорида калия, насыщенный хлоридом серебра, образует систему, аналогичную каломельному электроду:

$$\| AgCl\,(нас.),\quad KCl\,(xM)\,|\,Ag,$$

и в нем протекает соответствующая полуреакция:

$$AgCl\,(тв.) + e \rightleftarrows Ag^{+} + Cl^{-}.$$

Обычно хлорсеребряный электрод изготавливают, используя насыщенный раствор хлорида калия; его потенциал при 25 °С равен +0,197 В относительно стандартного водородного электрода.

Простой и несложный в изготовлении хлорсеребряный электрод показан на рис. 17-4. Электрод помещают в трубку из пирекса, конец которой закрыт диском из спеченного стекла (10 мм); такие заготовки получают со стекольного завода «Корнинг». Для предотвращения потери раствора из полуэлемента поверх диска помещают слой геля из агар-агара, насыщенного хлоридом калия. Пробку можно приготовить суспендированием приблизительно 5 г чистого агар-агара в 100 мл кипящей воды и добавлением 35 г хлорида калия. Часть этой суспензии, пока она еще теплая, наливают в трубку; по охлаждении она превращается в гель с низким электрическим сопротивлением. На гель помещают слой твердого хлорида калия и

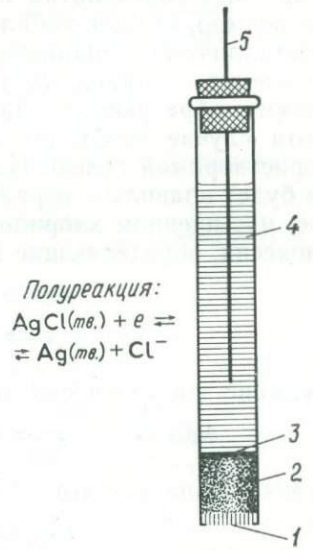


Рис. 17-4. Хлорсеребряный электрод.
1 — пористая пробка; *2* — пробка из агар-агара, насыщенного KCl; *3* — твердый KCl; *4* — насыщенный раствор KCl+1 или 2 капли 1 М $AgNO_3$; *5* — серебряная проволочка.

трубку заполняют насыщенным раствором соли. Добавляют одну-две капли 1 М раствора нитрата серебра и в раствор погружают толстую измерительную серебряную проволочку (диаметр 1—2 мм).

Индикаторные электроды

Известны два основных типа индикаторных электродов для потенциометрических измерений — металлические индикаторные электроды и мембранные электроды.

Металлические индикаторные электроды

Индикаторные электроды можно изготавливать из различных металлов, способных давать обратимые полуреакции, например из серебра, меди, ртути, свинца и кадмия. Потенциалы этих металлов воспроизводимо и предсказуемо отражают активность их ионов в растворе. Наоборот, некоторые металлы непригодны для изготовления индикаторных электродов, поскольку для них характерны невоспроизводимые потенциалы, зависящие от напряжений или кристаллической деформации в их структурах и от образования окисных слоев на их поверхностях. К таким металлам относятся железо, никель, кобальт, вольфрам и хром.

Металлические индикаторные электроды служат не только для определения собственных ионов; косвенно они чувствительны к анионам, образующим малорастворимые осадки с катионами. В этом случае необходимо только насытить изучаемый раствор малорастворимой солью. Например, потенциал серебряного электрода будет правильно отражать концентрацию хлорид-ионов в растворе, насыщенном хлоридом серебра. Здесь устанавливаются два равновесия, определяющие поведение электрода:

$$AgCl\,(тв.) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-,$$

$$Ag^+ + e \rightleftarrows Ag\,(тв.), \quad E^0_{Ag} = 0{,}779\ В.$$

Объединив эти уравнения, получим

$$AgCl\,(тв.) + e \rightleftarrows Ag\,(тв.) + Cl^-, \quad E^0_{AgCl} = 0{,}222\ В.$$

Как мы уже видели (гл. 14),

$$E^0_{AgCl} = E^0_{Ag} + 0{,}0591 \lg ПР.$$

Применив для полуреакции с участием хлорида серебра уравнение Нернста, получим зависимость потенциала электрода от концентрации аниона. Таким образом.

$$E = 0{,}222 - 0{,}0591 \lg [Cl^-].$$

Серебряный электрод, служащий в качестве индикаторного электрода для хлорид-ионов, является примером *электрода второго рода*, поскольку он измеряет концентрацию ионов, не участвующих непосредственно в процессе переноса электронов. Тот же электрод, используемый в качестве индикаторного электрода для ионов серебра, функционирует как *электрод первого рода*, поскольку его потенциал зависит от концентрации вещества, непосредственно участвующего в электродной реакции.

В качестве другого примера электрода второго рода можно рассмотреть применение ртутного электрода для косвенного определения концентрации аниона ЭДТА (Y^{4-}). Между ртутным электродом и раствором, содержащим Y^{4-} и небольшое и *постоянное* количество HgY^{2-}, устанавливаются равновесия:

$$Hg^{2+} + Y^{4-} \rightleftarrows HgY^{2-},$$

$$Hg^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg\ (ж.), \qquad E^0_{Hg} = 0{,}854\ В$$

и

$$HgY^{2-} + 2e \rightleftarrows Hg\ (ж.) + Y^{4-}.$$

Подставив в уравнение Нернста для ртутного электрода выражение для константы устойчивости HgY^{2-} (гл. 13), получим соотношение между E^0_{Hg} и $H^0_{HgY^{2-}}$:

$$E = E^0_{Hg} - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{1}{a_{Hg^{2+}}} = E^0_{Hg} - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{K a_{Y^{4-}}}{a_{HgY^{2-}}},$$

$$E = E^0_{Hg} - \frac{0{,}0591}{2} \lg K - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{a_{Y^{4-}}}{a_{HgY^{2-}}}.$$

Если $a_{Y^{2-}}$ и $a_{HgY^{2-}}$ равны единице, то по определению $E = E^0_{HgY^{2-}}$ и

$$E^0_{HgY^{2-}} = E^0_{Hg} - \frac{0{,}0591}{2} \lg K = 0{,}854 - \frac{0{,}0591}{2} \lg 6{,}3 \cdot 10^{21} = 0{,}21\ В,$$

и поэтому можно написать

$$E_{Hg} = 0{,}21 - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{a_{Y^{4-}}}{a_{HgY^{2-}}}. \qquad (17\text{-}3)$$

Так как HgY^{2-} исключительно устойчивое соединение, практически вся ртуть(II) связана в комплекс и концентрация HgY^{2-} остается, по существу, постоянной в широком интервале концентраций Y^{4-}. Таким образом, потенциал зависит только от концентрации Y^{4-}, и данный электрод для этих ионов является электродом второго рода; тогда уравнение (17-3) принимает вид

$$E_{Hg} = Q - \frac{0{,}0591}{2} \lg [Y^{4-}], \qquad (17\text{-}4)$$

где Q — константа, равная

$$Q = 0{,}21 - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{1}{[HgY^{2-}]}.$$

Электрод такого типа пригоден для определения конечной точки при титровании раствором ЭДТА. В этом случае в анализируемый раствор до начала титрования вводят небольшое фиксированное количество HgY^{2-}.

В окислительно-восстановительных реакциях в качестве индикаторных электродов наиболее часто применяют инертные металлы, например платину или золото. Потенциал, возникающий на таких электродах, зависит от отношения концентраций окисленной и восстановленной форм одного или нескольких веществ в растворе.

Металлические индикаторные электроды изготавливают из скрученной проволоки, плоской металлической пластинки или тяжелой цилиндрической болванки. Обычно при погружении в раствор электрода с большой поверхностью гарантируется быстрое достижение равновесия. Часто важно перед работой тщательно очистить поверхность металла; удовлетворительным методом очистки для многих металлов является быстрое погружение в концентрированную азотную кислоту и последующее многократное промывание дистиллированной водой.

Мембранные электроды

Для более подробного ознакомления с этой темой рекомендуется книга под редакцией Дарста [1].

На протяжении многих лет наиболее удобным методом определения pH является метод, основанный на измерении потенциала, возникающего на поверхности тонкой стеклянной мембраны, разделяющей два раствора с различными концентрациями ионов водорода. Это явление, впервые описанное Кремером [2], всесторонне изучалось многими исследователями, в результате чувствительность и селективность стеклянных мембран по отношению к pH изучены достаточно хорошо. Более того, в настоящее время разработаны мембранные электроды для прямого потенциометрического определения других ионов, например K^+, Na^+, Li^+, F^- и Ca^{2+} [3].

В зависимости от материала мембраны мембранные электроды удобно разделить на четыре категории: 1) стеклянные электроды; 2) электроды с жидкими мембранами; 3) электроды с твердыми или осадочными мембранами; 4) электроды с газочувствительными мембранами. Более детально мы рассмотрим свойства и поведение стеклянного электрода, учитывая его современную и историческую важность.

Стеклянный электрод для измерения pH

На рис. 17-5 представлена современная ячейка для измерения pH. Она состоит из каломельного электрода фабричного изготовления и стеклянного электрода; электроды погружены в раствор, pH которого надо измерить. Каломельный электрод сравнения подобен электродам, описанным ранее в этой главе. Стеклянный электрод изготавливают путем припаивания тонкого наконечника из pH-чувствительного стекла к концу толстостенной стеклянной трубки. Образующуюся грушу заполняют раствором соляной кислоты (часто 0,1 М), насыщенным хлоридом серебра. В раствор погружают серебряную проволоку, которая служит внешним выводом к одному из полюсов прибора для измерения потенциала; каломельный электрод присоединяют к другому полюсу. Заметим, что ячейка содержит два электрода сравнения и потенциалы обоих *не зависят от pH*; одним электродом сравнения является внешний каломельный электрод, другим — внутренний хлорсеребряный электрод (см. ранее), представляющий собой *часть* стеклянного электрода, но не чувствительный к pH. Фактически чувствительной к изменению pH является тонкая стеклянная мембрана на кончике электрода.

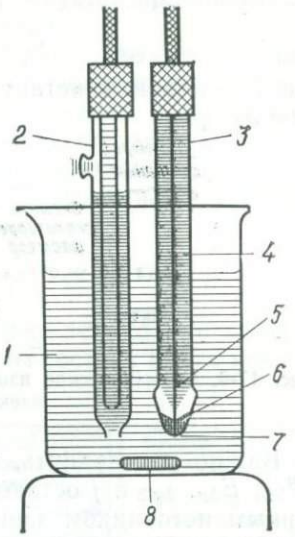


Рис. 17-5. Типичная система электродов для измерения pH.
1 — раствор с неизвестным pH; *2* — насыщенный каломельный электрод; *3* — стеклянный электрод; *4* — изоляция из парафина; *5* — серебряная проволока; *6* — 0,1 М раствор HCl, насыщенный AgCl; *7* — тонкая стеклянная мембрана; *8* — магнитная мешалка.

На рис. 17-6 дано схематическое изображение ячейки, показанной на рис. 17-5. Стеклянный электрод состоит из хлорсеребряного электрода сравнения, помещенного в раствор с известной концентрацией ионов водорода, и стеклянной мембраны, отделяющей этот раствор от анализируемого раствора.

Экспериментально найдено, что зависимость потенциала ячейки, изображенной на рис. 17-6, от активностей ионов водорода a_1 и a_2 при 25 °C выражается следующим образом:

$$E = Q + 0{,}0591 \lg \frac{a_1}{a_2},$$

где Q — константа, выражаемая уравнением

$$Q = E_{\mathrm{Ag,\,AgCl}} - E_{\text{НКЭ}} + j.$$

Здесь $E_{Ag,\,AgCl}$ и $E_{НКЭ}$ — потенциалы обоих электродов сравнения, а j — *потенциал асимметрии*; причины его возникновения и свойства будут рассмотрены позднее.

Активность ионов водорода во внутреннем растворе a_2 определяется практически методом его приготовления и является постоянной. Поэтому можно записать

$$E = L + 0{,}0591 \lg a_1 \qquad (17\text{-}5)$$

$$L - 0{,}0591\,\text{pH}, \qquad (17\text{-}6)$$

где L — новая константа, содержащая логарифмическую функцию a_2.

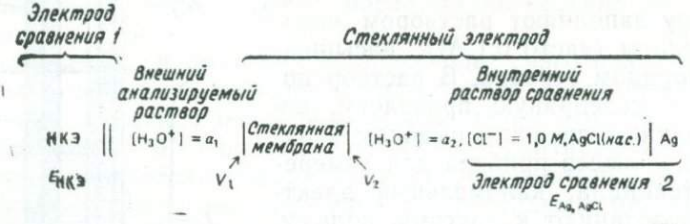


Рис. 17-6. Схематическое изображение системы из стеклянного и каломельного электродов для измерения pH.

Важно подчеркнуть, что во время измерения pH потенциалы $E^{H}{}_{КЭ}$, $E_{Ag,\,AgCl}$ и j остаются постоянными. Таким образом, единственным источником зависимости E от pH является *стеклянная мембрана*. Так, если a_1 и a_2 отличаются друг от друга, то обе поверхности мембраны будут различаться по потенциалу на величину $V_1 - V_2$. Назначение обоих электродов сравнения — обеспечение возможности наблюдать это различие.

Состав pH-чувствительных стеклянных мембран. Не все стеклянные мембраны способны реагировать на изменение pH в соответствии с уравнением (17-6); действительно, кварц и пирекс совершенно нечувствительны к изменениям pH. На протяжении последних 25 лет проведено много исследований влияния состава стекла на чувствительность мембран к протонам и другим катионам (результаты этих работ обобщены в [4]); в настоящее время используют стекла различного состава. Многие годы широко применяется стекло марки корнинг 015 приблизительного состава: 22% Na_2O, 6% CaO, 72% SiO_2. Это стекло обладает высокой специфичностью по отношению к ионам водорода приблизительно до pH 9. При более высоких значениях pH мембрана становится чувствительной к ионам натрия и других щелочных металлов; величина pH, рассчитанная по уравнению (17-6), в этой области может быть занижена на несколько десятых долей, особенно для растворов с высокими концентрациями ионов натрия.

Гигроскопичность стеклянных мембран. Было показано, что для того чтобы стеклянная мембрана функционировала как pH-электрод, она должна быть гидратирована. Негигроскопичные стекла не обладают pH-функцией. Даже стекло корнинг 015 слабо реагирует на изменение pH после дегидратации при хранении над осушителем. Чувствительность к ионам водорода восстанавливается после выдерживания электрода в течение нескольких часов в воде. В этом случае при гидратации адсорбируется приблизительно 50 мг воды на кубический сантиметр стекла.

Экспериментально было также доказано, что гидратация pH-чувствительных стеклянных мембран сопровождается обменной реакцией между однозарядными катионами стекла и протонами раствора. В процессе обмена участвуют почти исключительно однозарядные катионы, поскольку двух- и трехзарядные катионы в структуре силиката связаны более прочно. Поэтому ионообменную реакцию можно записать в виде:

$$\underset{\text{раствор}}{H^+} + \underset{\text{тв.}}{Na^+Gl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{раствор}}{Na^+} + \underset{\text{тв.}}{H^+Gl}. \qquad (17\text{-}7)$$

Константа равновесия этой реакции настолько велика, что поверхность гидратированной стеклянной мембраны состоит почти исклю-

Рис. 17-7. Схематическое изображение хорошо вымоченной стеклянной мембраны.

чительно из кремневой кислоты (H^+Gl^-), за исключением сильно щелочных сред, где концентрация ионов водорода чрезвычайно мала, а концентрация ионов натрия велика.

Если стеклянную мембрану выдерживать в воде в течение все более и более продолжительного периода времени, слой геля кремневой кислоты может достичь толщины 10^{-4}—10^{-5} мм. На внешней стороне геля все пустоты заняты ионами водорода. При движении от поверхности внутрь геля наблюдается непрерывное уменьшение количества протонов и соответственное увеличение количества ионов натрия. Схематическое изображение обеих поверхностей стеклянной мембраны представлено на рис. 17-7.

Сопротивление стеклянных мембран. Обычный стеклянный электрод промышленного изготовления с толщиной мембраны 0,03—0,1 мм имеет сопротивление от 50 до 500 МОм. Перенос тока через слой сухого стекла носит ионный характер, заключающийся в движении ионов щелочных металлов от одной пустоты к другой. Внутри обоих слоев геля ток переносится ионами водорода и щелочных металлов. На каждой поверхности раздела геля и раствора прохождение тока сопровождается переносом протонов. На одной поверхности раздела происходит перенос протонов от геля в раствор:

$$\underset{\text{тв.}}{H^+Gl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{тв.}}{Gl^-} + \underset{\text{раствор}}{H^+}, \qquad (17\text{-}8)$$

а на другой поверхности раздела — от раствора к гелю:

$$\underset{\text{раствор}}{H^+} + \underset{\text{тв.}}{Gl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{тв.}}{H^+Gl^-}. \qquad (17\text{-}9)$$

Теория потенциала стеклянного электрода (всесторонне этот вопрос обсуждается в книге [4]). Потенциал, возникающий на поверхности стеклянной мембраны, складывается из *граничного* и *диффузионного потенциалов*. В идеальных условиях только первый из них зависит от pH.

Граничный потенциал мембраны стеклянного электрода состоит из двух компонентов, каждый из которых связан с одной из поверхностей раздела гель — раствор. Если V_1 — потенциал, возникающий на границе между внешним раствором и гелем (см. рис. 17-9), а V_2 — соответствующий потенциал на внутренней поверхности, то граничный потенциал мембраны E определяется уравнением

$$E = V_1 - V_2. \qquad (17\text{-}10)$$

Потенциал V_1 определяется активностью ионов водорода во внешнем растворе и на поверхности геля; его можно рассматривать как меру движущей силы реакции, описываемой уравнением (17-9). Аналогично потенциал V_2 определяется активностью ионов водорода во внутреннем растворе и на соответствующей поверхности геля.

На основе термодинамических соображений [5] можно показать, что V_1 и V_2 связаны с активностями ионов водорода на соответствующих поверхностях геля:

$$V_1 = j_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_1'}, \qquad (17\text{-}11)$$

$$V_2 = j_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_2'}, \qquad (17\text{-}12)$$

где R, T, F имеют общепринятые значения; a_1 и a_2 — активности ионов водорода в *растворах* по обе стороны мембраны; a_1' и a_2' —

активности ионов водорода в каждом из двух *слоев геля,* контактирующих с двумя растворами. Если поверхности обоих слоев геля содержат одно и то же количество пустот, которые могут быть покинуты протонами, то обе константы j_1 и j_2 будут идентичны; активности a_1' и a_2' также будут идентичны при условии, что все ионы натрия, первоначально находившиеся на поверхности, замещены протонами [т. е. если равновесие, описываемое уравнением (17-7), сильно смещено вправо]. Если эти равенства справедливы, подстановка уравнений (17-11) и (17-12) в уравнение (17-10) дает

$$E = V_1 - V_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}. \qquad (17\text{-}13)$$

Таким образом, *при условии, что поверхности обоих гелей идентичны,* граничный потенциал E зависит только от активностей ионов водорода в *растворах* по обе стороны мембраны. Если активность в одном из растворов a_2 поддерживать постоянной, то уравнение (17-13) при дальнейшем упрощении превращается в

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a_1 \qquad (17\text{-}14)$$

и потенциал становится мерой активности ионов водорода во внешнем растворе.

Кроме граничного потенциала в обоих слоях геля возникает так называемый *диффузионный потенциал.* Причиной его возникновения является различие в подвижностях ионов водорода и ионов щелочных металлов в мембране. Два диффузионных потенциала равны и противоположны по знаку, если поверхности двух гелей идентичны. В этих условиях суммарный диффузионный потенциал равен нулю, и э. д. с. мембранного электрода зависит только от граничного потенциала в соответствии с уравнением (17-13).

Потенциал асимметрии. Если по обе стороны мембраны (рис. 17-7) находятся идентичные растворы и идентичные электроды сравнения, разность $V_1 - V_2$ должна быть равна нулю. Найдено, однако, что при проведении этого эксперимента часто возникает небольшой потенциал, называемый *потенциалом асимметрии.* Более того, потенциал асимметрии данного стеклянного электрода медленно изменяется во времени.

Причины возникновения потенциала асимметрии неясны; они, бесспорно, включают такие факторы, как различие напряжений на внутренней и внешней поверхностях, устанавливающееся при изготовлении мембраны, механические и химические воздействия или загрязнения внешней поверхности в процессе использования. Чтобы устранить влияние потенциала асимметрии на результаты измерения pH, проводят систематическую калибровку электрода по стандартному буферному раствору с известным pH.

Щелочная ошибка. В растворах с pH 9 и выше некоторые стеклянные мембраны реагируют не только на изменение концентрации ионов водорода, но и на изменение концентрации ионов щелочных металлов. На рис. 17-8 показаны величины ошибок, возникающих при работе с четырьмя разными по составу мембранами. При снятии каждой из этих кривых концентрацию ионов натрия поддерживали постоянной и равной 1 г-ион/л, а pH варьировали. Обратите внимание на то, что при определении pH наблюдается отрицательная ошибка. Такой результат наводит на мысль, что электрод чувствителен к ионам натрия, так же как и к протонам. Это наблюдение подтверждается данными, полученными для растворов с различными концентрациями ионов натрия. Так, при pH 12 щелочная ошибка для стекла корнинг 015 составляет около —0,7 pH при концентрации ионов натрия 1 г-ион/л (рис. 17-8) и всего только около —0,3 pH в растворах с концентрацией 0,1 г-ион/л.

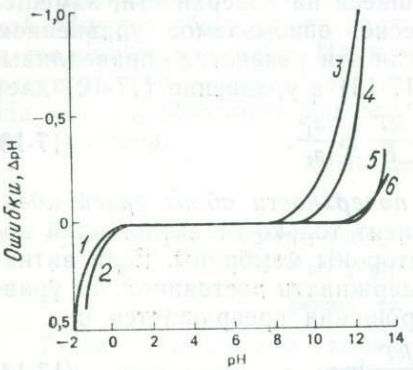


Рис. 17-8. Кислотная и щелочная ошибки некоторых стеклянных электродов при 25 °C (публикуется с разрешения из [6]).

1 — корнинг 015, H_2SO_4; *2* — корнинг 0,15, HCl; *3* — корнинг 015, 1 М раствор Na^+; *4* — бекман-GP, 1 М раствор Na^+; *5* — стекло «L and N Black», 1 М раствор Na^+; *6* — бекман типа E, 1 М раствор Na^+.

Щелочные ошибки вызывают все однозарядные катионы; величина ошибок зависит от природы иона металла и состава стекла.

Наличие щелочной ошибки можно удовлетворительно объяснить, предположив существование обменного равновесия между ионами водорода на поверхности стекла и катионами из раствора. Этот процесс можно представить в виде

$$\underset{\text{гель}}{H^+Gl^-} + \underset{\text{раствор}}{B^+} \rightleftharpoons \underset{\text{гель}}{B^+Gl^-} + \underset{\text{раствор}}{H^+},$$

где B^+ — однозарядный катион, например ион натрия. Константа равновесия этой реакции

$$K_{об} = \frac{a_1 b_1'}{a_1' b_1}, \qquad (17\text{-}15)$$

где a_1 и b_1 — активности H^+ и B^+ в растворе, а a_1' и b_1' — активности этих ионов на поверхности геля. Константа $K_{об}$ зависит от состава стеклянной мембраны и обычно невелика. Таким образом, доля пустот на поверхности, заселенных катионами, иными, чем ионы водорода, мала, за исключением тех случаев, когда концент-

рация ионов водорода очень низка, а концентрация катионов B^+ высока.

Влияние щелочных металлов на э. д. с. мембранного электрода можно выразить количественно, переписав уравнение (17-15) в виде

$$\frac{a_1}{a_1'} = \frac{(a_1 + K_{об} b_1)}{(a_1' + b_1')}. \qquad (17\text{-}16)$$

Совместное решение уравнений (17-16), (17-11) и (17-12) дает

$$E = V_1 - V_2 = k_1 - k_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_1 + K_{об} b_1)\, a_2'}{(a_1' + b_1')\, a_2}. \qquad (17\text{-}17)$$

Если число пустот по обеим сторонам мембраны одинаково, активность ионов водорода на внутренней поверхности приблизительно равна сумме активностей двух катионов на внешней поверхности, т. е. $a_2' \simeq (a_1' + b_1')$. Далее справедливо, что $k_1 = k_2$, поэтому уравнение (17-17) упрощается:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1 + K_{об} b_1}{a_2}.$$

Наконец, если a_2 постоянна, то

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln (a_1 + K_{об} b_1). \qquad (17\text{-}18)$$

Было показано, что если некоторая часть пустот на поверхности мембраны занята катионами, иными, чем ионы водорода, то изменяется не только граничный, но и диффузионный потенциал на этой стороне мембраны. В таком случае диффузионный потенциал нельзя вычитать, как это делалось в предыдущем случае (см. выше), и E неадекватно описывает суммарную э. д. с., возникающую в присутствии других катионов. Было показано также [4], что этот эффект можно описать видоизмененным уравнением (17-18):

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \left[a_1 + K_{об} \left(\frac{U_B}{U_H} \right) b_1 \right], \qquad (17\text{-}19)$$

где U_B и U_H — подвижности B^+ и H^+ в слое геля.

Для многих стекол член $K_{об}(U_B/U_H) b_1$ мал по сравнению с активностью ионов водорода a_1 при pH раствора ниже 9. В этих условиях вместо уравнения (17-19) можно использовать уравнение (17-14). Однако при высоких концентрациях однозарядных катионов и при более высоких значениях pH второй член в уравнении (17-19) играет чрезвычайно важную роль в определении E. Величина $K_{об}(U_B/U_H) b_1$ определяется составом стеклянной мембраны; данный параметр относительно мал для стекол, предназначающихся для работы в щелочных растворах. Таким электродом являет-

ся стеклянный электрод с мембраной из стекла типа бекман-Е, показанный на рис. 17-8.

Кислотная ошибка. Как видно из рис. 17-8, в растворах с pH меньше 1 типичный стеклянный электрод дает ошибку, противоположную по знаку щелочной ошибке, поэтому в этой области получаются завышенные значения pH. Величина ошибки зависит от ряда факторов и обычно плохо воспроизводится. Причины возникновения кислотной ошибки изучены недостаточно.

Стеклянные электроды для определения других катионов

Наличие щелочной ошибки у стеклянных электродов ранних конструкций привело к изучению влияния состава стекла на величину этой ошибки. В результате этих исследований были разработаны стекла, для которых член $K_{об}(U_в/U_н)b_1$ в уравнении (17-19) стал настолько мал, что щелочная ошибка оказалась незначительной вплоть до pH 12. Другие исследования были направлены непосредственно на отыскание состава стекол, характеризующихся высоким значением этого члена, с целью создания стеклянных электродов для определения катионов, иных, чем ионы водорода. Для этого необходимо, чтобы активность ионов водорода a_1 в уравнении (17-19) была пренебрежимо мала по сравнению со вторым членом, содержащим активность другого катиона b_1. В таких условиях потенциал электрода *не зависел* бы от pH, но изменялся бы пропорционально pB.

Ряд исследований показал, что присутствие в стекле Al_2O_3 или B_2O_3 приводит к желаемому эффекту. Эйзенман и сотр. [7] провели систематическое изучение стекол, содержащих Na_2O, Al_2O_3 и SiO_2 в различных соотношениях. Они показали, что действительно можно изготовить мембраны для селективного определения некоторых катионов в присутствии других. В настоящее время выпускаются стеклянные электроды для определения ионов калия и натрия.

На рис. 17-9 показано, как стеклянные электроды двух типов реагируют на изменение pH в 0,1 М растворах солей щелочных металлов. Один из электродов изготовлен из стекла корнинг 015, в состав которого не входит Al_2O_3. Для этого электрода при pH ниже 9 член $K_{об}(U_в/U_н)b_1$ в уравнении (17-19) мал по сравнению с величиной a_1. При более высоких pH второй член в уравнении становится определяющим; отметим, что его величина зависит от природы присутствующего иона щелочного металла.

Для стекла, содержащего Al_2O_3, оба члена в уравнении (17-19), определяющие потенциал электрода, значимы при низких pH, но при pH несколько выше 5 потенциал электрода *перестает зависеть* от pH. В данной области $a_1 \ll K_{об}(U_в/U_н)b_1$, и в результате можно

ожидать, что потенциал будет линейно зависеть от pNa, pK или pLi. Это предположение подтверждено экспериментально, и такой стеклянный электрод можно применять для определения концентрации указанных ионов.

Источниками различного поведения стекол двух типов, показанных на рис. 17-9 (например, по отношению к Na^+), являются относительное сродство анионных пустот в поверхностном слое геля к ионам водорода по сравнению с ионами натрия и (в меньшей степени) отношение подвижностей ионов в обоих стеклах. При pH выше 4 стекло, содержащее Al_2O_3, уже нечувствительно к ионам водорода и анионные пустоты заняты ионами металла, а не ионами водорода; в таком случае электрод ведет себя как идеальный натриевый электрод. В присутствии ионов лития насыщение наступает только при более низкой концентрации ионов водорода (pH ~6). Поверхность, таким образом, имеет меньшее сродство к ионам лития, чем к ионам натрия.

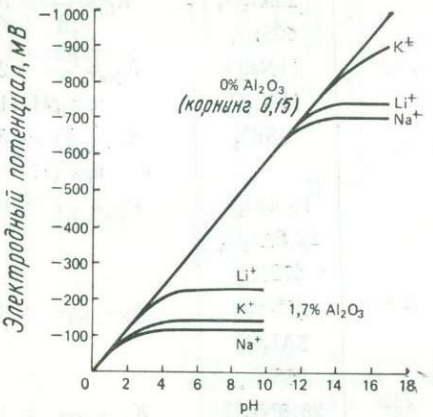


Рис. 17-9. Сигнал двух стеклянных мембран в присутствии ионов щелочных металлов (0,1 М раствор каждого из указанных на рисунке ионов). Кривые взяты с разрешения из [7].

Подобного рода исследования привели к созданию стеклянных мембран, пригодных для прямого потенциометрического определения концентрации Na^+, K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+, Li^+ и Ag^+. Как можно видеть из табл. 17-2, некоторые из этих стекол вполне селективны.

В последнее десятилетие интенсивно проводилась разработка мембран, селективных к катионам, иным, чем ионы водорода; работы в этой области продолжаются и в настоящее время. Нет сомнений, что в ближайшем будущем появятся новые составы стекол, обладающих ценными для анализа свойствами.

Электроды с жидкими мембранами

Применение жидких мембран основано на том, что они обладают потенциалом, устанавливающимся на поверхности между анализируемым раствором и несмешивающейся жидкостью, селективно реагирующей с определяемым ионом. Электроды с жидкими мембранами позволяют проводить прямое потенциометрическое определение некоторых многозарядных катионов, а также ряда анионов.

Таблица 17-2

Свойства некоторых катион-селективных электродов[а]

Определяемый катион	Состав стекла, %	Характеристики селективности[б]	Примечания
Li^+	$15Li_2O$ $25Al_2O_3$ $60SiO_2$	$K_{Li^+,\,Na^+} \approx 3$, $K_{Li^+,\,K^+} > 1000$	Лучший электрод для Li^+ в присутствии H^+ и Na^+
Na^+	$11Na_2O$ $18Al_2O_3$ $71SiO_2$	$K_{Na^+,\,K^+} \approx 2800$ при pH 11 $K_{Na^+,\,K^+} \sim 300$ при pH 7	Линейная зависимость до концентрации $Na^+ \sim 10^{-5}$ г-ион/л
	$10{,}4Li_2O$ $22{,}6Al_2O_3$ $67SiO_2$	$K_{Na^+,\,K^+} \approx 10^5$	Обладает высокой селективностью к Na^+, но показания неустойчивы во времени
K^+	$27Na_2O$ $5Al_2O_3$ $68SiO_2$	$K_{K^+,\,Na^+} \approx 20$	Линейная зависимость до концентрации $K^+ < 10^{-4}$ г-ион/л
Ag^+	$28{,}8Na_2O$ $19{,}1Al_2O_3$ $52{,}1SiO_2$	$K_{Ag^+,\,H^+} \approx 10^5$	Высокочувствительный и селективный электрод относительно Ag^+, но показания малоустойчивы
	$11Na_2O$ $18Al_2O_3$ $71SiO_2$	$K_{Ag^+,\,Na^+} > 1000$	Менее селективен относительно Ag^+, но более надежен

[а] Печатается с разрешения Американского химического общества из [3].

[б] Коэффициент селективности $K_{i,j}$ — мера относительной чувствительности электрода к двум веществам i и j. Например, для натриевого электрода величина K_{Na^+,K^+} указывает, что этот электрод в 2800 раз более чувствителен к ионам натрия, чем к ионам калия. Таким образом, чтобы достичь того же значения потенциала электрода, что и при единичной концентрации ионов натрия, требуется в 2800 раз более высокая концентрация ионов калия. Другой способ выражения селективности состоит в нахождении величины, обратной только что описанной, т. е. $K_{Na^+,K^+} = \frac{1}{2800} = 3{,}6 \cdot 10^{-4}$. Следовательно, раствор с концентрацией ионов натрия $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л будет давать тот же эффект, что и раствор ионов калия с концентрацией 1 г-ион/л. К сожалению, в литературе употребляют константы обоих типов (часто без каких-либо указаний). Так, в табл. 17-3 приведены коэффициенты селективности, обратные коэффициентам, приведенным в данной таблице.

Электрод с жидкой мембраной отличается от стеклянного только тем, что раствор с известной и постоянной активностью отделен от анализируемого раствора тонким слоем не смешивающейся с водой органической жидкости, а не тонкой стеклянной мембраной. На рис. 17-10 дано схематическое изображение пористого гидро-

фобного (т. е. отталкивающего воду) пластикового диска, удерживающего органический слой между двумя водными растворами. Пористый диск или мембрана препятствуют вытеканию органической жидкости из резервуара, расположенного между двумя концентрическими трубками. Внутренняя трубка заполнена водным стандартным раствором MCl_2, где M^{2+} — катион, активность которого определяют. Этот раствор насыщен также AgCl, чтобы при погружении серебряной проволочки образовался Ag — AgCl-электрод сравнения.

Органическая жидкость представляет собой нелетучий, не смешивающийся с водой органический ионит, содержащий кислотные, щелочные или хелатообразующие функциональные группы. Если устанавливается равновесие с водным раствором двухзарядного катиона, то этот процесс можно представить так:

$$\underset{\text{органическая фаза}}{RH_{2x}} + \underset{\text{водная фаза}}{xM^{2+}} \rightleftharpoons \underset{\text{органическая фаза}}{RM_x} + \underset{\text{водная фаза}}{2xH^+}.$$

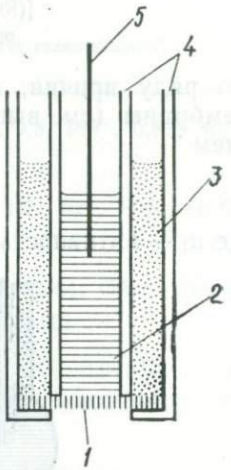


Рис. 17-10. Электрод с жидкой мембраной, чувствительной к M^{2+}.

1 — пористая пластиковая мембрана, удерживающая органический ионит, *2* — водный раствор, насыщенный AgCl, содержащий MCl_2, $[M^{2+}]=a_2$; *3* — жидкий органический ионит; *4* — стеклянные или пластиковые трубки; *5* — серебряный электрод.

Путем многократной обработки жидкий ионит можно практически полностью превратить в катионную форму RM_x, и в таком виде он применяется в электродах для определения M^{2+}.

Для определения pH электрод, изображенный на рис. 17-10, погружают в анализируемый раствор, в котором находится также и электрод сравнения, обычно насыщенный каломельный электрод. Потенциал между внешним и внутренним электродами сравнения пропорционален pM.

На рис. 17-11 показана конструкция продажного электрода с жидкой мембраной, селективной к ионам кальция. Ионитом служит эфир фосфорной кислоты с двумя алифатическими радикалами, растворенный в полярном растворителе. Алифатическая цепь эфира содержит от 8 до 16 углеродных атомов. Молекула эфира содержит единственный способный к диссоциации протон; для связывания двухзарядного катиона, в данном случае кальция, требуются две молекулы. Сродство эфира к кальцию определяет селективность электрода. Концентрация хлорида кальция во внутреннем растворе, контактирующем с ионитом, постоянна; в этот раствор погружен хлорсеребряный электрод сравнения. При определении иона кальция анализируемый раствор отделяется от рас-

твора сравнения, содержащего хлорид кальция, пористой мембраной, насыщенной ионитом. На обеих поверхностях мембраны устанавливаются равновесия:

$$\underset{\text{органическая фаза}}{[(RO)_2POO]_2Ca} \rightleftarrows \underset{\text{органическая фаза}}{2(RO)_2POO^-} + \underset{\text{водная фаза}}{Ca^{2+}}.$$

По ряду причин, аналогичных рассмотренным для стеклянной мембраны (см. выше), потенциал электрода описывается уравнением

$$E = K + \frac{0{,}0591}{2} \lg a_1,$$

где a_1 — активность Ca^{2+}.

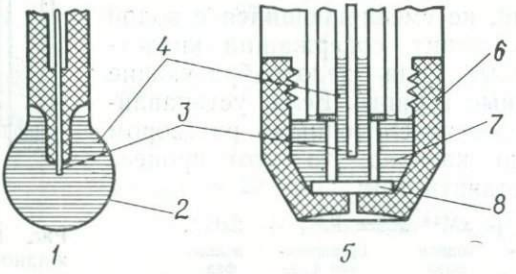


Рис. 17-11. Сравнение Са-селективного электрода с жидкой мембраной и стеклянного электрода (с любезного разрешения «Orion Research», Inc., Cambridge, Mass.).

1 — обычный стеклянный электрод для измерения pH; *2* — стеклянная мембрана; *3* — хлорсеребряный электрод сравнения; *4* — внутренний водный раствор электролита; *5* — Са-электрод с жидкой мембраной; *6* — резервуар с ионитом; *7* — слой жидкого ионита; *8* — пористая мембрана, насыщенная жидким ионитом.

Есть данные о том, что характеристики описанного выше кальциевого электрода не зависят от pH в интервале от 5,5 до 11. При более низких pH ионы водорода, к сожалению, в заметной степени обмениваются с ионами кальция в ионите и потенциал электрода зависит и от pH, и от pCa. Чувствительность электрода к ионам кальция в 50 раз превышает чувствительность его к ионам магния и в 1000 раз — к ионам натрия или калия. Он может применяться для определения активности ионов кальция в растворах с концентрацией порядка 10^{-5} г-ион/л.

Кальциевый мембранный электрод оказался ценным инструментом для физиологических исследований, поскольку ион кальция играет важную роль в нервной проводимости, формировании костей, мышечном сокращении, сокращениях мышц сердца и функции проводимости систолы сердца и почечных канальцев. Интересно, что некоторые из этих процессов в большей степени зависят от активности, чем от концентрации ионов кальция; активность и есть параметр, измеряемый электродом.

Таблица 17-3

Продажные электроды с жидкими мембранами [10]

Определяемый ион	Интервал концентраций, г-ион/л	Оптимальный интервал pH	Коэффициент селективности[a]
Ca^{2+}	10^{0}—10^{-5}	6—8	Zn^{2+}, 3,2; Fe^{3+}, 0,8; Pb^{2+}, 0,63; Mg^{2+}, 0,014
Cl^-	10^{-1}—10^{-5}	2—11	I^-, 17; NO_3^-, 4,2. Br^-, 1,6; HCO_3^-, 0,19; SO_4^{2-}, 0,14; F^-, 0,10
BF_4^-	10^{-1}—10^{-5}	3—10	NO_3^-, 0,1; Br^-, 0,04; OAc^-, 0,004; HCO_3^-, 0,004; Cl^-, 0,001
NO_3^-	10^{-1}—10^{-5}	3—10	I^-, 20; Br^-, 0,1; NO_2^-, 0,04; Cl^-, 0,004; SO_4^{2-}, 0,00003; CO_3^{2-}, 0,0002; ClO_4^-, 1000; F^-, 0,00006
ClO_4^-	10^{-1}—10^{-5}	3—10	I^-, 0,012; NO_3^-, 0,0015; Br^-, 0,00056; F^-, 0,00025; Cl^-, 0,00022
K^+	10^{0}—10^{-5}	3—10	Cs^+, 1,0; NH_4^+, 0,03; H^+, 0,01; Ag^+, 0,001; Na^+, 0,002; Li^+, 0,001
$Ca^{2+} + Mg^{2+}$	10^{0}—10^{-8}	5—8	Zn^{2+}, 3,5; Fe_2^+, 3,5; Cu^{2+}, 3,1; Ni^{2+}, 1,35; Ba^{2+}, 0,94; Na^+, 0,015

[a] Здесь коэффициент селективности представляет собой величину, обратную коэффициенту, указанному в табл. 17-2 (см. сноску к табл. 17-2).

Другим ионоселективным электродом, представляющим ценность для физиологических исследований, является калиевый электрод, поскольку передача нервных импульсов, по-видимому, включает движение этих ионов через нервные мембраны. Для изучения этого процесса необходим электрод, позволяющий определять малые концентрации ионов калия в присутствии значительно больших количеств ионов натрия. Ряд электродов с жидкими мембранами, как можно надеяться, должен удовлетворить этим требованиям. В одном из них применяется раствор валиномицина в дифениловом эфире. Антибиотик валиномицин — это эфир циклической структуры, обладающий значительно более сильным сродством к ионам калия, чем к ионам натрия. При определении калия в присутствии натрия [8] такая жидкая мембрана характеризуется коэффициентом селективности свыше 10 000.

В табл. 17-3 перечислены электроды с жидкими мембранами заводского изготовления. В электродах, чувствительных к анионам, используют раствор анионита в органическом растворителе.

Электроды с твердыми или осадочными мембранами

Значительное количество работ за последнее время было посвящено разработке твердых мембран, селективных к анионам, подобно тому как некоторые стекла селективны к катионам. Мы видели, что селективность стеклянной мембраны обусловлена наличием анионных пустот на ее поверхности, обладающих сродством к определенным положительно заряженным ионам. Аналогично можно ожидать, что мембрана, имеющая подобные катионные пустоты, будет обладать селективностью к анионам. Чтобы реализовать эту возможность, пытались изготовить мембраны из солей, содержащих определяемый анион, а также катион, селективно осаждающий этот анион из водных растворов; например, сульфат бария предложен для определения сульфат-иона, а галогениды серебра — для определения различных галогенид-ионов. При этом возникла проблема найти способ изготовления мембран из данной соли с нужной прочностью, проводимостью и сопротивлением к истиранию и коррозии.

Описан электрод с твердой мембраной, селективной к фторид-ионам [9]. Мембрана состоит из монокристалла фторида лантана, активированного редкоземельными элементами для увеличения проводимости. Мембрана, расположенная между стандартным и анализируемым растворами, обладает фторидной функцией с теоретическим наклоном (т. е. $E = K + 0{,}0591 \lg a_{F^-}$) до концентрации фторида порядка 10^{-6} г-ион/л. Селективность такого электрода к фторид-ионам на несколько порядков выше, чем к другим обычным анионам. Серьезное мешающее влияние оказывает только гидроксил-ион.

Мембраны, изготовленные из прессованных таблеток галогенидов серебра, успешно применяют в электродах для селективного определения хлорид-, бромид- и иодид-ионов. Другие продажные электроды с твердыми мембранами перечислены в табл. 17-4.

Газочувствительные электроды

На рис. 17-12 дано схематическое изображение так называемого газочувствительного электрода, состоящего из электрода сравнения, мембранного электрода и раствора электролита, помещенных в пластиковую трубку. К одному концу трубки прикрепляется тонкая газопроницаемая мембрана, служащая для отделения внутреннего раствора электролита от анализируемого раствора. Эта

Таблица 17-4

Продажные электроды с твердыми мембранами [10]

Определяемый ион	Интервал концентраций, г-ион/л	Оптимальный интервал pH	Мешающие ионы
Br^-	10^0—$5\cdot10^{-6}$	2—12	Макс.: $[S^{2-}] = 10^{-7}$ г-ион/л; $[I^-] = 2\cdot10^{-6}\,[Br^-]$
Cd^{2+}	10^0—10^{-7}	3—7	Макс.: $[Ag^+]$, $[Hg^{2+}]$, $[Cu^{2+}] = 10^{-7}$ г-ион/л
Cl^-	10^0—$5\cdot10^{-5}$	2—11	Макс.: $[S^{2-}] = 10^{-7}$ г-ион/л, следы Br^-, I^-, CN^- не мешают
Cu^{2+}	10^0—10^{-7}	3—7	Макс.: $[S^{2-}]$, $[Ag^+]$, $[Hg^{2+}] = 10^{-7}$ г-ион/л; в больших количествах мешают Cl^-, Br^-, Fe^{3+}, Cd^{2+}
CN^-	10^0—10^{-6}	11—13	Макс.: $[S^{2-}] = 10^{-7}$ г-ион/л. $[I^-] = 0{,}1\,[CN^-]$; $[Br^-] = 5\cdot10^3\,[CN^-]$; $[Cl^-] = 10^6\,[CN^-]$
F^-	10^0—10^{-6}	5—8	Макс.: $[OH^-] = 0{,}1\,[F^-]$
I^-	10^0—$2\cdot10^{-7}$	3—12	Макс.: $[S^{2-}] = 10^{-7}$ г-ион/л
Pb^{2+}	10^0—10^{-7}	4—7	Макс.: $[Ag^+]$, $[Hg^{2+}]$ $[Cu^{2+}] = 10^{-7}$ г-ион/л; в больших количествах мешают Cd^{2+} и Fe^{3+}
Ag^+	10^0—10^{-7}	2—9	Макс.: $[Hg^{2+}] = 10^{-7}$ г-ион/л
S^{2-}	10^0—10^{-7}	13—14	Макс.: $[Hg^{2+}] = 10^{-7}$ г-ион/л
Na^+	10^0—10^{-6}	9—10	Коэффициенты селективности: Li^+, 0,002; K^+, 0,001; Rb^+, 0,00003; Cs^+, 0,0015; NH_4^+, 0,00003; Tl^+, 0,0002; Ag^+, 350; H^+, 100
SCN^-	10^0—$5\cdot10^{-6}$	2—12	Макс.: $[OH^-] = [SCN^-]$; $[Br^-] = 0{,}003\,[SCN^-]$; $[Cl^-] = 20\,[SCN^-]$; $[NH_3] = 0{,}13\,[SCN^-]$; $[S_2O_3^{2-}] = 0{,}01\,[SCN^-]$; $[CN^-] = 0{,}007\,[SCN^-]$; $[I^-]$, $[S^{2-}] = 10^{-7}$ г-ион/л

мембрана должна быть тонкой и микропористой; она изготавливается из гидрофобного пластика. Прохождение воды и электролитов через поры пленки исключается вследствие ее водоотталкивающих свойств. Таким образом, поры заполнены только воздухом или другими газами, которые воздействуют на мембрану, и не содержат воды. Если раствор, содержащий газообразное определяемое вещество, например диоксид серы, контактирует с мембраной, то SO_2 переходит в поры в соответствии с уравнением

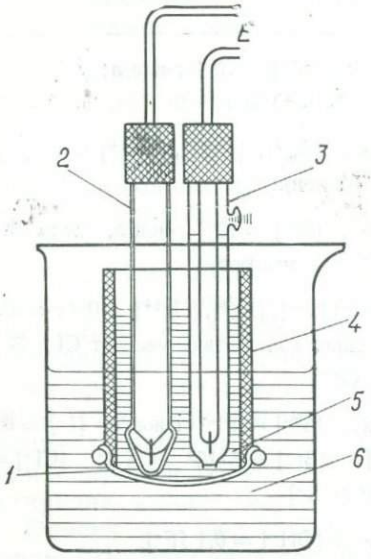


Рис. 17-12. Схематическое изображение газочувствительного электрода. Изображена система из стеклянного и каломельного электродов (см. рис. 17-5); можно использовать и другой ионоселективный электрод или электрод сравнения.

1 — газопроницаемая мембрана; *2* — индикаторный электрод; *3* — электрод сравнения; *4* — пластиковая трубка; *5* — внутренний раствор; *6* — внешний раствор, содержащий растворенный анализируемый газ.

$$\underset{\text{внешний раствор}}{SO_2\,(\text{вод.})} \rightleftharpoons \underset{\text{поры мембраны}}{SO_2\,(\text{газ})}.$$

Поскольку пор очень много, состояние равновесия устанавливается быстро.

В порах мембраны SO_2 контактирует с внутренним раствором, и поэтому легко протекает вторая реакция:

$$\underset{\text{поры мембраны}}{SO_2\,(\text{газ})} \rightleftharpoons \underset{\text{внутренний раствор}}{SO_2\,(\text{вод.})}$$

В результате этих двух реакций пленка внутреннего раствора, примыкающая к мембране, быстро (от нескольких секунд до нескольких минут) приходит в равновесие с внешним раствором. Далее устанавливается другое равновесие, вызывающее изменение pH на внутренней поверхности пленки:

$$SO_2\,(\text{вод.}) + 2H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H_3O^+.$$

Чтобы обнаружить изменения pH, в эту пленку помещают стеклянный электрод (рис. 17-12).

Для того чтобы получить суммарную реакцию для только что описанных процессов, учитывают третье химическое равновесие:

$$\underset{\text{внешний раствор}}{SO_2\,(\text{вод.})} + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\text{внутренний раствор}}{HSO_3^-}.$$

Константа равновесия этой реакции

$$\frac{[H_3O^+]\,[HSO_3^-]}{[SO_2\,(вод.)]_{внеш}} = K.$$

Если концентрацию HSO_3^- во внутреннем растворе сделать относительно высокой, чтобы она не менялась заметно за счет поступления SO_2, то

$$\frac{[H_3O^+]}{[SO_2\,(вод.)]_{внеш}} = K\,[HSO_3^-] = K_{общ}.$$

Это выражение можно переписать так:

$$a_1 = [H_3O^+] = K_{общ}\,[SO_2\,(вод.)]_{внеш},$$

где a_1 — активность ионов водорода во внутреннем растворе. Потенциал ячейки, состоящей из электрода сравнения и какого-либо индикаторного электрода, описывается уравнением (17-23) [см. далее], т. е.

$$-\lg a_1 = \frac{E_{набл} - K'}{0{,}0591/n},$$

где a_1 — активность иона, определяющего потенциал электрода, и K' — константа, зависящая от характеристик и индикаторного электрода и электрода сравнения. В рассматриваемой ячейке индикаторным электродом служит pH-чувствительный стеклянный электрод, для которого $n = 1{,}00$. Таким образом, объединив последние два выражения, получим

$$-\lg a_1 = -\lg (K_{общ}\,[SO_2\,(вод.)]_{внеш}) = \frac{E_{набл} - K'}{0{,}0591},$$

или

$$-\lg [SO_2\,(вод.)]_{внеш} = \frac{E_{набл} - K'}{0{,}0591} + \lg K_{общ}.$$

Наконец, после объединения K' и $K_{общ}$ имеем

$$-\lg [SO_2\,(вод.)]_{внеш} = pSO_2 = \frac{E_{набл} - K''}{0{,}0591},$$

где

$$K'' = K' - 0{,}0591 \lg K_{общ}.$$

Константу K'' можно вычислить, измерив $E_{набл}$ для раствора с известной концентрацией SO_2. Таким образом, потенциал ячейки, состоящей из внутреннего электрода сравнения и индикаторного электрода, определяется концентрацией SO_2 во внешнем растворе. Заметим, что *электрод не контактирует непосредственно* с анализируемым раствором; правильнее было бы называть это устройство газочувствительной ячейкой, а не газочувствительным электродом.

Заметим также, что определению будут мешать только те растворенные газы, которые способны проникать через мембрану и изменять pH внутреннего раствора.

Существует возможность повышения селективности газочувствительного электрода — использование внутреннего электрода, чувствительного к ионам, иным, чем ионы водорода; например, нитрат-чувствительный электрод (ст. табл. 17-13) можно применить для изготовления ячейки, чувствительной к диоксиду азота. В этом случае

$$\underset{\text{внешний раствор}}{2NO_2\,(\text{вод.})} + \underset{\text{внутренний раствор}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{внутренний раствор}}{NO_3^-} + \underset{\text{внутренний раствор}}{NO_2^-} + 2H^+.$$

Этот электрод должен быть пригоден для определения NO_2 в присутствии таких газов, как SO_2, CO_2 и NH_3, которые также изменяют pH внутреннего раствора.

Промышленностью изготовляются газочувствительные электроды для SO_2, NO_2 и NH_3. В ближайшее время, несомненно, будут сконструированы и другие электроды. Некоторые возможные типы газочувствительных электродов приведены в табл. 17-5.

Таблица 17-5

Некоторые возможные газочувствительные системы электродов [11]

Определяемые вещества	Диффундирующие вещества	Равновесия во внутреннем растворе	Ион, к которому чувствителен электрод
NH_3 или NH_4^+	NH_3	$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ $xNH_3 + M^{n+} \rightleftarrows M(NH_3)_x^{n+}$	H^+ $M = Ag^+$, Cd^{2+}, Cu^{2+}
SO_2, H_2SO_3 или SO_3^{2-}	SO_2	$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-$	H^+
NO_2^-, NO_2	$NO_2 + NO$	$2NO_2 + H_2O \rightleftarrows NO_3^- + NO_2^- + 2H^+$	H^+, NO_3^-
S^{2-}, HS^-, H_2S	H_2S	$H_2S + 2H_2O \rightleftarrows S^{2-} + 2H^+$	S^{2-}
CN^-, HCN	HCN	$2HCN + Ag^+ \longrightarrow Ag^-(CN)_2^- + 2H^+$	Ag^+
F^-, HF	HF	$HF \rightleftarrows H^+ + F^-$	F^-
HOAc, OAc^-	HOAc	$HOAc \rightleftarrows H^+ + OAc^-$	H^+
CO_2, H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}	CO_2	$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$	H^+
X_2, OX^-, X^- ($X = Cl^-$, Br^-, I^-)	X_2 или HX	$X_2 + H_2O \rightleftarrows 2H^+ + XO^- + X^-$	H^+, X^-

Прямые потенциометрические измерения

На завершающей стадии анализа часто используют прямые потенциометрические измерения. Методика таких измерений проста и состоит только в сравнении потенциала индикаторного электрода в растворе определяемого вещества с потенциалом этого же электрода, погруженного в стандартный раствор того же вещества. Поскольку индикаторный электрод селективен по отношению к определяемому веществу, предварительное разделение не требуется. Наконец, данный метод легко приспособить для непрерывной автоматической записи результатов анализа.

Потенциал жидкостного соединения

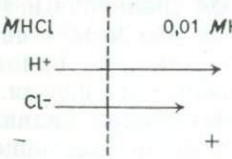
В отличие от других электроаналитических методов точность результатов прямых потенциометрических измерений ограничена ошибкой за счет потенциала жидкостного соединения. Поэтому нам необходимо рассмотреть причины этого явления.

Потенциал жидкостного соединения возникает в результате неравномерного распределения катионов и анионов вдоль границы между растворами двух электролитов, что обусловлено различием скоростей миграции разно заряженных частиц под действием сил диффузии.

Рассмотрим, например, явления на границе раздела 1 М и 0,01 М растворов соляной кислоты. Эту поверхность раздела мы можем обозначить так:

$$HCl\,(1\,M)\,|\,HCl\,(0{,}01\,M).$$

Ионы водорода и хлорид-ионы диффундируют через эту границу из более концентрированного раствора в более разбавленный; движущая сила миграции пропорциональна разности концентраций. Скорости перемещения ионов при фиксированной движущей силе значительно различаются между собой (т. е. *подвижности* ионов различны); в данном примере ионы водорода в несколько раз более подвижны, чем хлорид-ионы. Вследствие этого, если есть условия для диффузии, ионы водорода стремятся обогнать хлорид-ионы и в результате происходит разделение зарядов.



За счет более быстрой миграции ионов водорода граница со стороны более разбавленного раствора приобретает положительный

заряд, а граница со стороны более концентрированного раствора из-за более медленного движения хлорид-ионов приобретает отрицательный заряд. Поскольку заряды стремятся нивелировать различие в подвижностях обоих ионов, вскоре достигается состояние равновесия. Разность потенциалов, возникающая в результате разделения зарядов, может достигать нескольких десятых долей вольта, а иногда и большей величины.

В рассмотренной простой системе, где необходимо учитывать поведение только двух ионов, потенциал жидкостного соединения можно рассчитать, зная подвижности ионов. Однако маловероятно, чтобы встречающиеся на практике ячейки имели достаточно простой состав, что позволило бы проводить подобные вычисления.

Экспериментально установлено, что для уменьшения потенциала жидкостного соединения между двумя растворами надо поместить концентрированный раствор электролита (*солевой мостик*). Эффективность действия мостика улучшается с увеличением концентрации соли в мостике, а также при использовании соли с приблизительно одинаковыми подвижностями ионов. Обоим требованиям удовлетворяет насыщенный раствор хлорида калия: его концентрация при комнатной температуре несколько выше 4 М, а подвижности ионов различаются всего на 4%. При использовании такого солевого мостика потенциал жидкостного соединения составляет обычно несколько милливольт или меньше, т. е. имеет несущественную для большинства электроаналитических методов величину (за исключением прямой потенциометрии).

Уравнения, используемые в прямой потенциометрии

Наблюдаемый потенциал ячейки для прямого потенциометрического измерения можно выразить через потенциал электрода сравнения, потенциал индикаторного электрода и потенциал жидкостного соединения:

$$E_{\text{набл}} = E_{\text{ср}} - E_{\text{инд}} + E_j. \qquad (17\text{-}20)^*$$

Потенциал жидкостного соединения возникает между раствором во внешнем электроде сравнения и анализируемым раствором, и, как упоминалось ранее, его можно свести к минимуму при использовании солевого мостика, но при прямых потенциометрических измерениях им пренебрегать нельзя.

Мы уже видели, что потенциал индикаторного электрода обычно связан с активностью a_1 интересующего нас иона M^{n+} соотно-

* В некоторых случаях индикаторный электрод служит катодом, а электрод сравнения — анодом; в других случаях знаки электродов обратные.

шением типа уравнения Нернста. При 25 °С

$$E_{\text{инд}} = j + \frac{0{,}0591}{n} \lg a_1, \qquad (17\text{-}21)$$

где j — константа. Совместное решение уравнений (17-20) и (17-21) и преобразование приводят к выражению

$$\text{pM} = -\lg a_1 = \frac{E_{\text{набл}} - (E_{\text{ср}} + E_j - j)}{0{,}0591/n} \qquad (17\text{-}22)$$

или

$$\text{pM} = -\lg a_1 = \frac{E_{\text{набл}} - K'}{0{,}0591/n}. \qquad (17\text{-}23)$$

K' содержит три константы, из которых по крайней мере одну (потенциал жидкостного соединения) нельзя оценить теоретически. Для некоторых электродов j является стандартным потенциалом индикаторного электрода, однако для мембранных электродов j — неизвестный потенциал асимметрии, величина которого изменяется во времени (см. выше).

Предложены различные способы анализа методом прямой потенциометрии, основанные прямо или косвенно на использовании уравнения (17-23). Более подробную информацию см. в [1].

Метод калибровки электрода

В методе калибровки электрода для определения K' в уравнении (17-23) измеряют $E_{\text{набл}}$ для одного или большего числа стандартных растворов с известным pM. Далее предполагают, что K' не меняется во время измерения анализируемого раствора. Обычно операцию калибровки выполняют одновременно с измерением pM анализируемого раствора; если измерения проводятся в течение нескольких часов, желательно провести повторную калибровку.

Метод калибровки электрода сочетает такие достоинства, как простота, экспрессность, пригодность для длительного измерения pM. Однако ему присущи два существенных недостатка: во-первых, результаты анализа выражаются в активностях, а не в единицах концентраций, а во-вторых, правильность результатов анализа ограничивается присущими методу погрешностями, которые нельзя устранить полностью.

Активность и концентрация. Сигнал электрода связан с активностью, а не с концентрацией определяемого вещества. Исследователя обычно интересует концентрация, и вычисление ее из данных потенциометрических измерений требует знания коэффициентов активности. Как правило, коэффициенты активности недоступны,

поскольку обычно ионная сила раствора либо неизвестна, либо настолько велика, что уравнение Дебая — Хюккеля (гл. 5) неприменимо. К сожалению, допущение, что активность и концентрация идентичны, может привести к ошибкам в несколько процентов, особенно если ионы определяемого вещества многозарядны.

Различие между активностью и концентрацией показано на рис. 17-13; нижняя кривая дает изменение потенциала кальциевого электрода как функцию концентрации кальция (обратите внимание на то, что шкала концентраций логарифмическая). Нелинейность графика обусловлена увеличением ионной силы и соответствующим уменьшением коэффициента активности иона кальция по мере увеличения концентрации электролита. Если эти концентрации превратить в активности, получаем верхнюю кривую; заметим, что эта прямая линия имеет наклон, равный теоретическому: 0,0296 (0,0591/2).

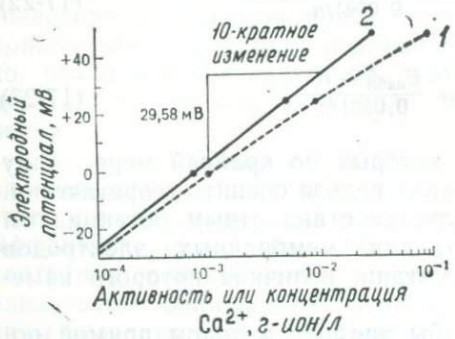


Рис. 17-13. Сигнал Са-ионоселективного электрода в зависимости от изменения концентрации и активности растворов, приготовленных из чистого хлорида кальция (с любезного разрешения «Orion Research», Inc., Cambridge, Mass.).

1 — потенциал относительно концентрации; *2* — потенциал относительно активности.

Мы уже видели (гл. 5), что коэффициент активности однозарядного иона в меньшей степени зависит от изменения ионной силы, чем коэффициенты активности многозарядных ионов. Поэтому эффект, показанный на рис. 17-13, будет менее заметным для электродов, используемых для определения H^+, Na^+ и других однозарядных ионов.

При потенциометрических измерениях pH стандартного буферного раствора, применяемого для калибровки, обычно определяется активностью ионов водорода, и поэтому результат определения ионов водорода также выражается в единицах активности. Если анализируемый раствор имеет высокую ионную силу, искомая концентрация ионов водорода будет заметно отличаться от измеренной активности.

Ошибки, присущие методу калибровки электрода. Серьезным недостатком метода калибровки электрода является собственная погрешность, обусловленная предположением, что K' после калибровки электрода остается постоянной. Это предположение, если оно вообще возможно, редко бывает правильным, поскольку состав неизвестного электролита почти всегда отличается от состава раствора, применяемого для калибровки. Вследствие этого потен-

циал жидкостного соединения, входящий в K', будет слегка изменяться, если даже используют солевой мостик. Часто эта погрешность составляет величину порядка одного милливольта; к сожалению, отражая связь потенциала с активностью, такая погрешность оказывает заметное влияние на свойственную методу точность. Величину ошибки при определении концентрации вещества можно определить дифференцированием уравнения (17-23), полагая что $E_{\text{набл}}$ постоянен:

$$\frac{\log_{10} e}{a_1}\, da_1 = \frac{0{,}434\, da_1}{a_1} = \frac{dK'}{0{,}0591/n}$$

или

$$\frac{da_1}{a_1} = \frac{n\, dK'}{0{,}0257}.$$

Заменив da_1 и dK' конечными приращениями Δa_1 и $\Delta K'$ и умножив обе части уравнения на 100, получим

$$\frac{\Delta a_1}{a_1}\, 100 = \text{отн. ошибка, } \% = 3900 n \Delta K'.$$

Величина $\frac{\Delta a_1}{a_1}$ представляет собой относительную ошибку определения a_1, обусловленную абсолютной ошибкой $\Delta K'$ в значении K'. Если, например, $\Delta K'$ равно $\pm 0{,}01$ В, можно ожидать относительной ошибки порядка $\pm 4n\%$. *Важно усвоить, что эта погрешность характерна для всех измерений, проводимых с ячейкой, содержащей солевой мостик, и что эта ошибка не устраняется даже при самом тщательном измерении потенциала ячейки*; разработать метод полного устранения погрешности в величине K', вызывающей эту ошибки, видимо, нет возможности.

Метод калибровочных кривых в прямой потенциометрии

Для того чтобы перевести результаты потенциометрических измерений в единицы концентрации, применяют эмпирическую калибровочную кривую, подобную нижней кривой на рис. 17-13. Для успешного применения этого приема важно, однако, чтобы ионный состав стандартного раствора был приблизительно таким же, как и состав анализируемого раствора, что трудновыполнимо при анализе сложных образцов.

При анализе образцов с невысокой концентрацией электролита часто полезно разбавить и пробу, и стандартные растворы, используемые для построения калибровочной кривой, измеренным избытком инертного электролита. В этих условиях добавочное влияние электролита из анализируемой пробы становится незначи-

тельным и построенная калибровочная кривая дает результаты в единицах концентрации. Подобного рода способ применяли для потенциометрического определения фторида в водопроводной воде. И анализируемую пробу, и стандартные растворы разбавляли в отношении 1 : 1 раствором, содержащим хлорид натрия, цитратный буфер и ацетатный буфер. Поскольку разбавитель был достаточно концентрированным, ионная сила анализируемой пробы и стандартных растворов различалась незначительно. Данный способ позволяет быстро измерять концентрацию фторид-иона на уровне 1 мкг/мл с ошибкой порядка 5% отн.

Метод стандартной добавки

В методе стандартной добавки потенциал электродной системы измеряют до и после добавления небольшого объема стандартного раствора к известному объему анализируемого раствора. Предполагают, что эта добавка не изменяет ионную силу и, следовательно, коэффициент активности f определяемого вещества.

Если величины потенциалов до и после введения добавки обозначить E_1 и E_2 соответственно и определяемый ион является однозарядным, мы можем, используя уравнения (17-23), написать

$$-\lg C_x f = \frac{E_1 - K'}{0{,}0591},$$

где $C_x f = a_1$, т. е. активности определяемого иона в образце; C_x — его молярная концентрация. Если теперь $V_{ст}$ мл стандартного раствора с молярной концентрацией $C_{ст}$ добавить к V_x мл образца, то потенциал станет равным

$$-\lg \frac{C_x V_x + C_{ст} V_{ст}}{V_x + V_{ст}} f = \frac{E_2 - K'}{0{,}0591}.$$

Совместное решение этих двух уравнений и преобразование дают

$$C_x = \frac{C_{ст} V_{ст}}{V_x + V_{ст}} \left(10^{-\Delta E/0{,}0591} - \frac{V_x}{V_x + V_{ст}}\right)^{-1},$$

где $\Delta E = E_2 - E_1$.

При использовании метода стандартных добавок всегда целесообразно проверить экспериментально, что изменение сигнала электрода соответствует теоретической величине $0{,}0591/n$ В при десятикратном увеличении концентрации. Эту проверку можно выполнить путем измерения потенциала электрода после двух последовательных добавок стандартного раствора к неизвестному.

Метод стандартной добавки применяли для определения хлорид- и фторид-ионов в образцах продажного фосфора [12]. В этом случае использовали два индикаторных электрода и электрод сравнения и добавляли стандартный раствор, содержащий извест-

ные количества обоих анионов. Найдено, что относительное стандартное отклонение измерений при анализе параллельных проб составляет 0,7% для фторид- и 0,4% для хлорид-иона. Обычно относительные ошибки метода лежат в интервале от 1 до 2%.

Потенциометрические измерения pH со стеклянным электродом [6]

Стеклянный электрод, несомненно являющийся наиболее важным индикаторным электродом для ионов водорода, почти полностью вытеснил все другие электроды при измерениях pH. Он удобен в работе и в меньшей степени, чем другие электроды, подвержен действию посторонних примесей.

Имеются стеклянные электроды относительно низкой стоимости, различные по форме и размерам. Типичный стеклянный электрод представлен на рис. 17-5; из рисунка видно, что электродом сравнения обычно служит продажный насыщенный каломельный электрод.

Система электродов стеклянный — каломельный является замечательным универсальным инструментом для измерения pH в различных условиях. Электрод можно использовать, не опасаясь мешающего влияния присутствующих в растворе сильных окислителей, восстановителей, белковых веществ и газов, для определения pH вязких или даже полутвердых жидкостей. Имеются электроды специального назначения. Среди них есть маленькие электроды для измерения pH в капле (или меньшем объеме) раствора или в полости зуба, микроэлектроды, позволяющие измерять pH внутри живой клетки, системы, вводимые в поток движущейся жидкости для непрерывного измерения pH, а также маленькие стеклянные электроды, которые можно проглотить, для определения кислотности в желудке (каломельный электрод помещают в рот).

Сводка ошибок, влияющих на измерение pH стеклянным электродом. Доступность pH-метра и широкая применимость стеклянного электрода вырабатывают у химика уверенность в правильности любого измерения, проведенного с помощью такого прибора. Однако лучше не доверять чувству уверенности, поскольку имеются четкие ограничения для применения этой электродной системы. Они обсуждались в предыдущих разделах и могут быть суммированы следующим образом:

1. *Щелочная ошибка.* Обычный стеклянный электрод становится до некоторой степени чувствительным к ионам щелочных металлов при pH выше 9.
2. *Кислотная ошибка.* При pH меньше нуля величины pH, полученные со стеклянным электродом, несколько завышены.
3. *Дегидратация.* Дегидратация электрода может вызвать неустойчивые показания и ошибки.

4. *Ошибки в небуферных нейтральных растворах.* Равновесие между поверхностным слоем электрода и раствором в плохо забуференных приблизительно нейтральных растворах устанавливается медленно. Поскольку измеряемый потенциал определяется поверхностным слоем жидкости, если не выждать время установления равновесия (несколько минут), могут возникнуть ошибки. При определении pH в плохо забуференных растворах стеклянный электрод перед измерениями следует тщательно промыть водой. Затем, если анализируемый раствор имеется в достаточном количестве, электроды следует погружать в последовательные порции раствора, пока не будет получено постоянное значение pH. Полезно также хорошо перемешивать раствор; следует подождать несколько минут для достижения устойчивых показаний.

5. *Изменение потенциала жидкостного соединения.* Следует еще раз подчеркнуть, что это основная ошибка при измерении pH, для которой нельзя ввести поправку. Измерение абсолютных величин с более высокой надежностью, чем 0,01 единицы pH, обычно недостижимо. Даже проведение измерений с надежностью 0,03 единицы pH требует особой тщательности. С другой стороны, часто при измерении pH двух аналогичных растворов или pH одного и того же раствора можно измерить даже разницу в 0,001 единицы pH. По этой причине многие pH-метры предназначены для проведения отсчета менее чем 0,01 единицы pH.

6. *Ошибка в pH буферного раствора.* Поскольку стеклянный электрод следует часто калибровать, любые неточности при приготовлении буферного раствора или изменение его состава при хранении будут включаться в ошибку измерения pH.

Потенциометрическое титрование

С помощью потенциала подходящего индикаторного электрода удобно устанавливать точку эквивалентности титрования *(потенциометрическое титрование)*. При потенциометрическом титровании часто получают другие данные, чем при прямом потенциометрическом измерении. Например, прямое измерение с pH-чувствительным электродом дает концентрацию ионов водорода в растворе уксусной кислоты. Потенциометрическое титрование того же самого раствора дает информацию о том, сколько уксусной кислоты содержится в растворе.

Широко применяемое потенциометрическое фиксирование конечной точки в сущности дает более точные данные, чем соответствующий индикаторный метод. Оно особенно удобно при титровании окрашенных или непрозрачных растворов и для обнаружения в растворе веществ, о существовании которых не предполагали. К сожалению, этот метод более трудоемок, чем титрование с индикатором.

На рис. 17-14 показана типичная установка для проведения потенциометрического титрования. Обычно титрование включает измерение и запись потенциала ячейки (или показания pH) после каждого прибавления реагента. В начале титрования титрант добавляют большими порциями, по мере приближения конечной точ-

Таблица 17-6

Данные потенциометрического титрования 2,433 мэкв хлорида 0,1000 н. раствором нитрата серебра

Объем $AgNO_3$, мл	E, В (отн. НКЭ)	$\Delta E/\Delta V$, В/мл	$\Delta^2E/\Delta V^2$, В/мл^2
5,0	0,062		
		0,002	
15,0	0,085		
		0,004	
20,0	0,107		
		0,008	
22,0	0,123		
		0,015	
23,0	0,138		
		0,016	
23,50	0,146		
		0,050	
23,80	0,161		
		0,065	
24,00	0,174		
		0,09	
24,10	0,183		
		0,11	
24,20	0,194		0,28
		0,39	
24,30	0,233		0,44
		0,83	
24,40	0,316		−0,59
		0,24	
24,50	0,340		−0,13
		0,11	
24,60	0,351		−0,04
		0,07	
24,70	0,358		
		0,050	
25,00	0,373		
		0,024	
25,5	0,385		
		0,022	
26,0	0,396		
		0,015	
28,0	0,426		

ки (на это указывает большое изменение потенциала при добавлении порции реагента) порции уменьшают.

После прибавления каждой порции реагента требуется выждать некоторое время для достижения равновесия. При осадительном титровании для достижения равновесия может потребоваться несколько минут, особенно вблизи точки эквивалентности. На приближение к положению равновесия указывает уменьшение дрейфа при измерении потенциала до нескольких милливольт. Хорошее перемешивание часто эффективно ускоряет достижение равновесия.

Первые два столбца табл. 17-6 содержат типичный ряд данных потенциометрического титрования с помощью установки, показанной на рис. 17-14. Графически эти данные представлены кривой *а* на рис. 17-15. Отметим, что экспериментальная кривая весьма похожа на кривую титрования, рассчитанную теоретически (гл. 8).

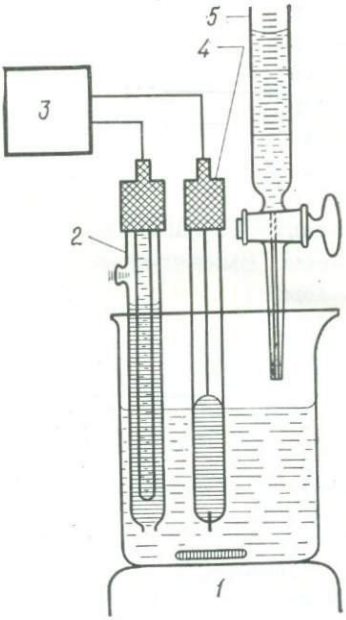


Рис. 17-14. Установка для потенциометрического титрования.

1 — магнитная мешалка; *2* — насыщенный каломельный электрод; *3* — pH-метр с милливольтной шкалой; *4* — индикаторный электрод; *5* — бюретка.

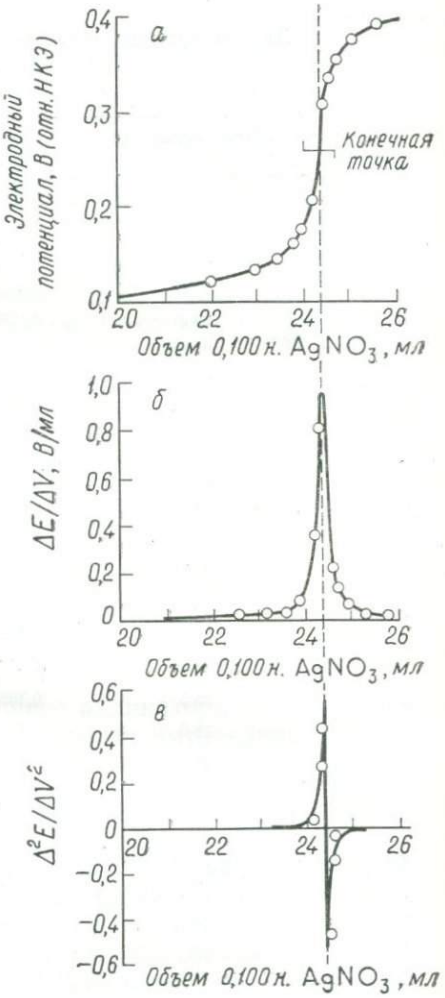


Рис. 17-15. Кривая потенциометрического титрования.

а — титрование 2,433 мэкв Cl^- 0,100 н. раствором $AgNO_3$; *б* — кривая по первой производной; *в* — кривая по второй производной.

Определение конечной точки

Для определения конечной точки потенциометрического титрования можно использовать различные способы. Наиболее простой состоит в построении графика зависимости потенциала от объема реагента (кривая *а* на рис. 17-15). Затем визуально определяют среднюю точку участка, соответствующего вертикальному подъему кривой, и принимают ее за конечную точку. Предложены различные механические способы установления средней точки, но они ненамного улучшают точность ее нахождения.

Второй способ состоит в расчете изменения потенциала на единицу изменения объема реагента (т. е. нахождение $\Delta E/\Delta V$), как это сделано в столбце 3 табл. 17-6. График, построенный с использованием этого параметра как функции относительно объема, имеет острый максимум в конечной точке (см. кривую *б* на рис. 17-15). С другой стороны, это отношение можно вычислить во время титрования и записать вместо потенциала. Как следует из данных, приведенных в столбце 3 табл. 17-6, максимум находится между 24,3 и 24,4 мл; выбор 24,35 мл будет пригоден для большинства случаев.

Лингейн [13] показал, что объем реагента можно зафиксировать более точно, определив точку, в которой вторая производная потенциала по объему (т. е. $\Delta^2E/\Delta V^2$) равна нулю. Эти вычисления несложны, если вблизи точки эквивалентности добавляют равные порции раствора реагента. Величины $\Delta^2E/\Delta V^2$, вычисленные при вычитании соответствующих данных для $\Delta E/\Delta V$, даны в четвертом столбце табл. 17-6. Эта функция должна обратиться в нуль в некоторой точке между двумя объемами, где происходит перемена знака. Соответствующий этой точке объем получают интерполированием. Кривая *в* на рис. 17-15 представляет собой график зависимости $\Delta^2E/\Delta V^2$.

Рассмотренные выше способы основаны на предположении, что кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности и перегиб кривой соответствует этой точке. Это допущение совершенно справедливо при условии, что вещества, участвующие в химической реакции, взаимодействуют друг с другом в эквимолярных соотношениях и что электродный процесс полностью обратим. Если эти условия не выполняются, получается асимметричная кривая титрования, как это показано на рис. 15-1 (гл. 15). Отметим, что кривая титрования железа(II) раствором церия(IV) симметрична относительно точки эквивалентности. С другой стороны, каждый моль перманганата окисляет пять молей железа(II), что приводит к получению совершенно асимметричной кривой титрования. Обычно вблизи точки эквивалентности этих кривых изменения потенциала достаточно велики, и поэтому если за конечную точку принять среднюю точку круто восходящего участка кривой

титрования, то ошибка титрования будет незначительна. Только в том случае, если требуется чрезвычайно высокая точность или если работают с очень разбавленными растворами, следует учитывать этот источник ошибок. При необходимости можно ввести эмпирическую поправку, проведя титрование стандартного раствора. С другой стороны, когда ошибка обусловлена несимметричностью реакции, точное положение точки эквивалентности можно рассчитать теоретически [14].

Другие способы обнаружения конечной точки включают титрование до теоретически рассчитанного значения потенциала электрода или, лучше, до потенциала, эмпирически установленного при титровании стандартных растворов. Применение этого способа требует воспроизводимости точки эквивалентности системы.

Осадительное титрование

Системы электрода. В осадительном титровании в качестве индикаторного электрода часто служит металл, обратимый относительно собственных катионов. Можно использовать мембранные электроды, чувствительные к одному из ионов, участвующих в процессе титрования.

Кривые титрования. Теоретические кривые потенциометрического титрования построить легко. Например, мы можем описать изменение потенциала серебряного электрода в процессе титрования хлорид-ионов ионами серебра с помощью следующего уравнения:

$$E_{Ag} = 0{,}222 - 0{,}0591 \lg [Cl^-],$$

где 0,222 — стандартный потенциал полуреакции

$$AgCl\,(тв.) + e \rightleftarrows Ag\,(тв.) + Cl^-.$$

Изменение потенциала можно также описать уравнением

$$E_{Ag} = 0{,}799 - 0{,}0591 \lg \frac{1}{[Ag^+]},$$

где 0,799 — стандартный потенциал полуреакции образования серебра из ионов серебра.

Первое уравнение более удобно использовать для вычисления потенциала до точки эквивалентности, поскольку общая концентрация хлорид-ионов известна и мы можем записать, что

$$[Cl^-] \cong C_{Cl^-}.$$

За точкой эквивалентности удобнее использовать второе уравнение; в этом случае мы полагаем, что

$$[Ag^+] \cong C_{Ag^+}.$$

Если анодом служит каломельный электрод, объединение его потенциала с потенциалом серебряного электрода дает

$$E_{\text{яч}} = E_{\text{Ag}} - 0{,}242.$$

Теоретическая кривая титрования будет несколько отличаться от экспериментальной, поскольку мы не можем рассчитать потенциал жидкостного соединения.

Кривые титрования смесей. Если анализируемая проба содержит более одного реагирующего вещества, при потенциометрическом титровании часто обнаруживают несколько конечных точек. Наглядным примером служит титрование смеси галогенидов раствором нитрата серебра. На рис. 8-3 (гл. 8) представлена теоретическая кривая титрования смеси хлорида и иодида. Поскольку величина измеряемого потенциала прямо пропорциональна отрицательному логарифму концентрации ионов серебра, экспериментальная кривая потенциометрического титрования должна иметь ту же форму, хотя масштаб по ординате должен быть другим.

Экспериментальная кривая титрования смеси галогенидов не имеет резкого перегиба в первой точке эквивалентности, как это видно из рис. 8-3. Но более существенно то, что объем нитрата серебра, необходимый для достижения первой точки эквивалентности, обычно несколько выше теоретического, но общий объем приближается к правильному значению. Эти наблюдения, относящиеся к титрованию смесей хлорид — бромид, хлорид — иодид и бромид — иодид, можно объяснить, если предположить, что более растворимый галогенид серебра соосаждается во время образования менее растворимого соединения. Поэтому и наблюдается перерасход реагента в первой части титрования.

Несмотря на ошибки, возникающие в результате соосаждения, потенциометрический метод применяется для анализа смесей галогенидов. Если галогениды присутствуют в смеси приблизительно в равных количествах, относительная ошибка может не превышать 1—2% [16].

Комплексометрическое титрование

Для обнаружения конечной точки в реакциях, приводящих к образованию растворимых комплексных соединений, можно применять и металлические, и мембранные электроды. Ртутный электрод, изображенный на рис. 17-16, в частности, используется при титровании раствором ЭДТА. При титровании катионов, образующих комплексные соединения, менее устойчивые, чем HgY^{2-}, он будет функционировать как индикаторный электрод. Рейли и Шмидт [15] провели систематическое изучение определения конечной точки и описали условия, необходимые при различных титрованиях с помощью ЭДТА.

Кислотно-основное титрование

В гл. 9 и 10 мы детально рассмотрели теоретические кривые для различных случаев кислотно-основного титрования. Форма этих кривых может быть близка к форме экспериментальных кривых. Часто, однако, экспериментальные кривые смещены относительно теоретических, поскольку при построении последних обычно оперируют концентрациями, а не активностями. Изучение теоретических кривых показывает, что небольшая погрешность потенциометрического определения pH не имеет значения при определении конечной точки.

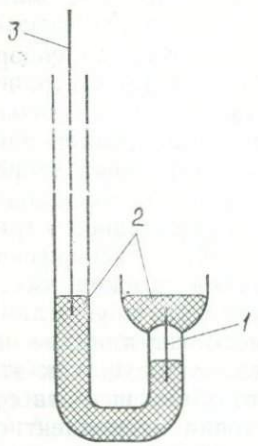


Рис. 17-16. Типичный ртутный электрод.
1 — платиновая проволока; *2* — ртуть; *3* — к потенциометру.

Потенциометрическое кислотно-основное титрование особенно удобно при анализе смесей кислот или многоосновных кислот (оснований), поскольку оно часто позволяет достичь разделения конечных точек титрования. Из кривых потенциометрического титрования можно также определить приближенные значения констант диссоциации реагирующих веществ. Теоретически эту величину можно рассчитать из любой точки на кривой титрования, практически же ее легче найти из значения pH в точке полунейтрализации. Например, при титровании слабой кислоты HA в средней точке можно предположить, что

$$[HA] \cong [A^-],$$

и поэтому

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = [H^+],$$

$$pK_a = pH .$$

Важно заметить, что константы диссоциации, определенные этим способом, отличаются от констант, приводимых в таблицах, поскольку последние включают активности, в то время как первые — концентрации. Так, если мы запишем выражение для константы диссоциации в более точном виде, то получим

$$K_a = \frac{a_{H_3O} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot [A^-] \cdot f_{A^-}}{[HA] \cdot f_A}.$$

Снова примем, что $[A^-]$ и $[HA^-]$ приблизительно равны; более того, потенциал стеклянного электрода дает хорошее приближение для $a_{H_3O^+}$. Поэтому

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot [A^-] \cdot f_{A^-}}{[HA] \cdot f_{HA}} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}}.$$

Прологарифмировав обе части уравнения и изменив знак, получим

$$-\lg K_a = -\lg a_{H_3O^+} - \lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}}.$$

Затем после приведения к p-функции и преобразования получаем:

$$(pK_a)_{эксп} = pH = pK_a + \lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}}.$$

Таким образом, истинное значение pK_a будет отличаться от экспериментального на величину логарифма отношения коэффициентов активности. Обычно при титровании ионная сила равна 0,1 или больше, следовательно, отношение f_{A^-} к f_{HA} должно быть по крайней мере 0,75 (см. табл. 5-4), если HA не заряжена. Для таких соединений, как $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-}, это отношение должно быть даже выше.

Из одного-единственного потенциометрического титрования можно получить и величину эквивалентной массы, и приблизительное значение константы диссоциации очищенной пробы неизвестной кислоты; часто эта информация достаточна для идентификации кислоты.

Окислительно-восстановительное титрование

Построение теоретической кривой титрования для окислительно-восстановительного процесса было рассмотрено в гл. 15. В каждом из рассмотренных там примеров электродный потенциал, определяемый отношением концентраций окисленной и восстановленной форм каждого из реагирующих веществ, находили как функцию объема титранта. Эти кривые можно продублировать экспериментально (они опять могут быть смещены относительно ординаты из-за влияния ионной силы), если имеется индикаторный электрод, чувствительный по крайней мере к одному из веществ, участвующих в реакции. Такие электроды имеются для большинства реагентов, описанных в гл. 16.

Индикаторные электроды для окислительно-восстановительного титрования изготовляют из платины, золота, ртути или серебра.

Выбранный металл должен быть инертным по отношению к веществам, участвующим в реакции, — он служит только для переноса электронов. Платиновый электрод, несомненно, наиболее часто применяется в окислительно-восстановительном титровании. Кривые, подобные изображенным на рис. 15-1, можно получить экспериментально, применив систему платина — каломельный электрод. Конечную точку можно установить обсужденными ранее методами.

Дифференциальное титрование

Мы уже видели, что на производной кривой, построенной по данным обычного потенциометрического титрования (кривая *б* на рис. 17-15), вблизи точки эквивалентности возникает отчетливый максимум. С помощью специального прибора данные титрования можно получить непосредственно в форме производной.

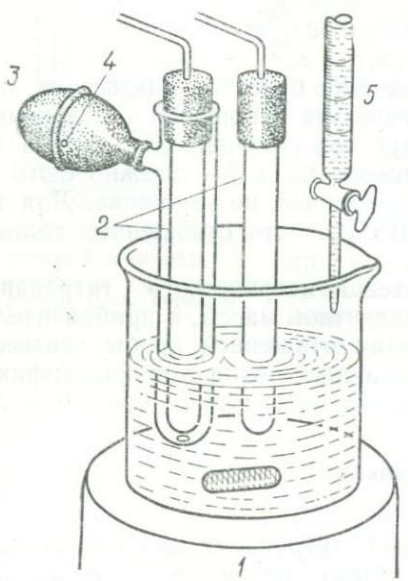


Рис. 17-17. Установка для дифференциального потенциометрического титрования.
1 — магнитная мешалка; *2* — идентичные индикаторные электроды; *3* — резиновая груша; *4* — маленькое отверстие; *5* — бюретка.

Для проведения дифференциального титрования требуются два идентичных индикаторных электрода, один из которых экранирован от массы раствора. Типичная установка для дифференциального титрования показана на рис. 17-17. Здесь один из электродов помещен в пробирку с боковым смесителем. Контакт с массой раствора осуществляется через маленькое отверстие (~1 мм) в дне пробирки. Вследствие этого состав раствора, окружающего экранированный электрод, после добавления титранта к основной массе раствора будет изменяться постепенно. Различие в составе растворов приводит к появлению разности потенциалов ΔE между электродами. После каждого измерения потенциала раствор гомогенизируют, сжимая в течение некоторого времени резиновую грушу, и поэтому ΔE опять становится равной нулю. Если объем раствора в пробирке, экранирующей электрод, будет небольшим (скажем, 1—5 мл), то ошибка, возникающая из-за того, что по-

следняя порция титранта не сможет прореагировать с этой частью раствора, будет пренебрежимо мала.

Для окислительно-восстановительного титрования можно использовать два проволочных платиновых электрода, один из которых помещен в обычный медицинский шприц.

Главное достоинство метода дифференциального титрования состоит в отсутствии электрода сравнения и солевого мостика. В конечной точке обычно наблюдается четко выраженный максимум, подобный изображенному на рис. 17-15 (кривая *б*).

Автоматическое титрование

В последние годы в продаже появились различные автоматические титраторы, основанные на потенциометрическом принципе. Они удобны, если нужно выполнять большое число серийных анализов. Эти приборы не могут дать более точных результатов по сравнению с результатами, полученными ручным способом, но они сокращают необходимое для анализа время и поэтому обладают некоторыми экономическими преимуществами.

По существу, имеются автоматические титраторы двух типов. Первые записывают кривую титрования в координатах потенциал — объем реагента, или в некоторых случаях $\Delta E/\Delta V$, или $\Delta^2 E/\Delta V^2$ — объем. Конечную точку находят затем из кривой титрования. В приборах второго типа титрование прекращается, как только потенциал системы электродов достигнет заданной величины; объем израсходованного реагента затем считывается с прибора или печатается на ленте.

В автоматических титраторах обычно применяют систему бюреток с электромагнитными клапанами для контроля потока реагента или шприц, плунжер которого приводится в рабочее состояние электродвигателем, соединенным с микрометром. В обоих случаях скорость добавления реагента в течение всего времени титрования во избежание перетитровывания должна быть мала или по мере приближения конечной точки необходимо любыми способами уменьшать объем порций реагента. Последний метод предпочтителен, поскольку в этом случае для титрования требуется более короткое время. Сконструирован ряд приборов, которые предвидят конечную точку и добавляют реагент порциями, как это делает оператор. (Такие приборы описаны в [13].)

ЗАДАЧИ

* 1. а) Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции

$$CuSCN\ (тв.) + e \rightleftharpoons Cu\ (тв.) + SCN^-.$$

б) Изобразите схематически ячейку с медным индикаторным электродом в качестве анода и насыщенным каломельным электродом в

качестве катода, которую можно было бы применить для определения SCN^-.

в) Выведите уравнение, связывающее измеряемый потенциал ячейки (б) с pSCN, полагая, что потенциал жидкостного соединения равен нулю.

г) Рассчитайте pSCN раствора роданида, насыщенного CuSCN, находящегося в контакте с медным электродом в ячейке (б), если измеренное значение потенциала составляет 0,076 В.

2. а) Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции

$$Ag_2S\,(тв.) + 2e \rightleftarrows 2Ag\,(тв.) + S^{2-}.$$

б) Изобразите схематически ячейку с серебряным индикаторным электродом в качестве катода и насыщенным каломельным электродом в качестве анода, которую можно было бы применить для определения S^{2-}.

в) Выведите уравнение, связывающее измеряемый потенциал ячейки (б) с pS, полагая, что потенциал жидкостного соединения равен нулю.

г) Рассчитайте pS раствора, насыщенного Ag_2S и использованного в ячейке (б), если измеренный потенциал равен 0,538 В.

* 3. Дайте схематическое изображение каждой из указанных ниже ячеек и составьте уравнение, описывающее зависимость потенциала ячейки от концентрации определяемого вещества. Считайте, что потенциалом жидкостного соединения можно пренебречь, а концентрации, если они будут необходимы, равны $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ М. Во всех случаях индикаторный электрод служит катодом.

а) Ячейка с ртутным индикаторным электродом для определения pCl.

б) Ячейка с серебряным индикаторным электродом для определения pCO_3.

в) Ячейка с платиновым электродом для определения pSn(IV).

4. Дайте схематическое изображение каждой из указанных ниже ячеек и составьте уравнение, описывающее зависимость потенциала ячейки от концентрации определяемого вещества. Считайте, что потенциалом жидкостного соединения можно пренебречь, а концентрации, если они будут необходимы, равны $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ М. Во всех случаях индикаторный электрод служит катодом.

а) Ячейка со свинцовым электродом для определения $pCrO_4$.

б) Ячейка с серебряным индикаторным электродом для определения $pAsO_4$.

в) Ячейка с платиновым электродом для определения pTl(III).

* 5. При определении $pCrO_4$ применили следующую ячейку:

$$НКЭ \parallel Ag_2CrO_4\,(нас.), \quad CrO_4^{2-}\,(x\text{М}) \mid Ag.$$

Рассчитайте $pCrO_4$, если потенциал ячейки равен 0,402 В.

6. Рассчитайте потенциал ячейки, пренебрегая потенциалом жидкостного соединения

$$\text{Индикаторный электрод} \parallel НКЭ$$

где индикаторным электродом служит ртуть в растворе

а) $3{,}12 \cdot 10^{-5}$ М Hg^{2+},

б) $3{,}12 \cdot 10^{-5}$ М Hg_2^{2+},

в) насыщенном Hg_2Br_2 и содержащем $5{,}00 \cdot 10^{-4}$ М Br^-,

г) $3{,}00 \cdot 10^{6}$ М $Hg(NO_3)_2$ и 0,020 М KCl:

$$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows HgCl_2, \quad K = 6{,}1 \cdot 10^{12},$$

д) $3{,}00 \cdot 10^{-6}$ М $Hg(NO_3)_2$ и 0,0020 М KCl.

* 7. Константа образования растворимого ацетата ртути(II) для реакции $Hg^{2+}+2OAc^- \rightleftarrows Hg(OAc)_2$ равна $2{,}5\cdot10^8$. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции

$$Hg(OAc)_2 + 2e \rightleftarrows Hg\,(ж.) + 2OAc^-.$$

8. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции

$$HgY^{2-} + 2e \rightleftarrows Hg\,(ж.) + Y^{4-},$$

где Y^{4-} — анион ЭДТА. Константа образования для реакции $Hg^{2+}+Y^{4-} \rightleftarrows HgY^{2-}$ равна $6{,}3\cdot10^{21}$.

* 9. Рассчитайте потенциал ячейки (пренебрегая потенциалом жидкостного соединения)

$$Hg \mid HgY^{2-}\,(7{,}24\cdot10^{-4}\ М),\quad Y^{4-}\,(x М) \parallel НКЭ,$$

где Y^{4-} — анион ЭДТА и константа образования HgY^{2-} равна $6{,}3\cdot10^{21}$. (Для полуреакции $HgY^{2-}+2e \rightleftarrows Hg\,(ж.)+Y^{4-}$ $E^0=0{,}210$ В.) Концентрация Y^{4-}:

а) $2{,}00\cdot10^{-1}$ М,
б) $2{,}00\cdot10^{-3}$ М,
в) $2{,}00\cdot10^{-5}$ М.

10. Рассчитайте потенциал ячейки

$$Hg \mid HgY^{2-}\,(7{,}24\cdot10^{-4}\ М),\quad ЭДТА\,(C_{ЭДТА} = 2{,}00\cdot10^{-2}\ М) \parallel НКЭ,$$

если pH раствора в левой части равен а) 7,00; б) 8,00; в) 9,00. Значение α_4 см. в табл. 13-3 и E^0 — в задаче 9.

* 11. Рассчитайте потенциал ячейки

$$Hg \mid HgY^{2-}\,(7{,}24\cdot10^{-4}\ М),\quad ЭДТА\,(5\cdot10^{-4}\ М),\quad Ca^{2+}\,(x М) \parallel НКЭ.$$

Раствор достаточно щелочной, так что практически вся ЭДТА связана в комплекс с кальцием. Общая концентрация иона кальция равна а) 0,0200 М; б) 0,0400 М; в) 0,100 М. Значение E^0 см. в задаче 9.

12. В щелочном растворе Ca^{2+} концентрации HgY^{2-} и ЭДТА равны соответственно $3{,}37\cdot10^{-4}$ М и $2{,}26\cdot10^{-4}$ М. Этот раствор образует часть ячейки

$$Hg \mid HgY^{2-}\,(3{,}37\cdot10^{-4}\ М),\quad ЭДТА\,(2{,}26\cdot10^{-4}\ М),\quad Ca^{2+}\,(x М) \parallel НКЭ$$

Рассчитайте pCa раствора, если потенциал равен а) —0,269 В; б) —0,174 В; в) —0,100 В. Значение E^0 см. в задаче 9. Считайте, что раствор достаточно щелочной и практически вся ЭДТА присутствует в виде CaY^{2-}.

13. Найдено, что потенциал указанной ниже ячейки равен 0,2094 В, если стеклянный электрод погружен в буферный раствор с pH 4,006:

$$стеклянный\ электрод \mid H^+\,(a = x) \parallel НКЭ$$

Ниже приведены значения потенциалов, полученные при замене буферного раствора неизвестными растворами. Рассчитайте pH и активность ионов водорода для каждого из растворов

* а) 0,3011 В,
* б) 0,0710 В,
в) 0,4829 В,
г) 0,6163 В.

* 14. Предположим, что различие потенциалов жидкостного соединения при калибровке и измерениях pH, описанных в задаче 13, составляет — 0,0005 В. Рассчитайте в процентах относительную ошибку определения pH и активности ионов водорода

15. Найдено, что потенциал ячейки

$$мембранный\ электрод\ для\ Mg^{2+} \mid Mg^{2+}\,(a = 9{,}62\cdot10^{-3}\ М) \parallel НКЭ$$

равен 0,367 В.

а) Найдено, что потенциал стал равным 0,544 В, когда раствор с известной активностью ионов магния заменили неизвестным раствором. Каков pMg этого неизвестного раствора?

б) Каков доверительный интервал активностей Mg^{2+}, внутри которого можно ожидать истинное значение этой величины, если ошибка при определении потенциала жидкостного соединения составляет ±0,002 В?

* **16.** Найдено, что потенциал ячейки

$$Cd \mid CdX_2 \text{ (нас.)}, \quad X^- (0{,}0100\ M) \parallel \text{НКЭ}$$

равен 0,971 В. Рассчитайте растворимость CdX_2, пренебрегая потенциалом жидкостного соединения.

17. Найдено, что потенциал ячейки

$$Pt, H_2 (1 \text{ атм}) \mid HA (0{,}300\ M), \quad NaA (0{,}200\ M) \parallel \text{НКЭ}.$$

равен 0,741 В. Рассчитайте константу диссоциации HA, пренебрегая величиной потенциала жидкостного соединения.

18. 40,0 мл 0,100 н. раствора HNO_2 разбавили до 75,0 мл и оттитровали 0,080 н. раствором Ce^{4+}. В процессе титрования $[H^+]$ в растворе поддерживали равным 1,00. (Формальный потенциал для системы $Ce^{4+}/Ce^{3+} = 1{,}44$ В.)

* а) Рассчитайте потенциал индикаторного электрода относительно насыщенного каломельного электрода сравнения после добавления 5,00; 10,0; 15,0; 25,0; 40,0; 49,0; 50,0; 51,0; 55,0; 60,0 мл раствора Ce(IV).

б) По полученным данным постройте кривую титрования.

19. Рассчитайте потенциал серебряного электрода (относительно НКЭ) после прибавления 5,00; 15,0; 25,0; 30,0; 35,0; 39,0; 40,0; 41,0; 45,0; 50,0 мл 0,100 М раствора $AgNO_3$ к 50,0 мл 0,0800 М раствора KSeCN. По этим данным постройте кривую титрования (ПР для AgSeCN равно $4{,}0 \cdot 10^{-16}$).

20. Рассчитайте потенциал в точке эквивалентности для каждого из описанных ниже случаев потенциометрического титрования. Во всех случаях считайте, что индикаторный электрод служит катодом, электрод сравнения — насыщенный каломельный электрод и что исходные концентрации растворов реагента и титруемого вещества 0,100 н.

* а) Титрование SCN^- стандартным раствором $Hg_2(NO_3)_2$ [для $Hg_2(SCN)_2$ ПР $= 3{,}0 \cdot 10^{-20}$] с применением ртутного индикаторного электрода.

* б) Титрование Sn^{2+} раствором I_3^- с применением платинового индикаторного электрода (считайте, что в точке эквивалентности $[I^-] = 0{,}400$ г-ион/л).

в) Титрование I^- раствором $Pb(NO_3)_2$ с применением свинцового электрода.

г) Титрование U^{4+} раствором MnO_4^- с применением платинового электрода (считайте, что в точке эквивалентности $[H^+] = 0{,}200$ г-ион/л).

21. Хингидрон представляет собой эквимолярную смесь хинона Q и гидрохинона H_2Q. Эти два соединения обратимо реагируют на платиновом электроде:

$$Q + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2Q, \quad E^0 = 0{,}699 \text{ В}.$$

Если раствор, насыщенный хингидроном, поместить в левую часть ячейки

$$Pt \mid \text{хингидрон (нас.)}, \quad H^+ (x\text{М}) \parallel \text{НКЭ},$$

можно определить pH раствора. Было найдено, что потенциал такой ячейки равен —0,313 В. Каков pH раствора, если потенциал жидкостного соединения считать равным нулю?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ионоселективные электроды. Сб. статей под ред. Дарста Р. — М.: Мир, 1972.
2. *Cremer M.,* Z. Biol., **47**, 562 (1906).
3. *Rechnitz G. A.,* Chem. Eng. News, **45** (25), 146 (1967).
4. *Eisenman G.,* Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations, New York, Marcel Dekker, Inc., 1967.
5. *Eisenman G.,* Biophys. J., **2**, Part 2, 259 (1962).
6. *Бейтс Р. Г.* Определение pH. Теория и практика. Изд. 2-е, испр. — Л.: Химия, 1972.
7. *Eisenman G.* in «Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation» Relley C. E., Ed., vol. 4, New York, John Wiley and Sons, Inc., 1965, p. 213.
8. *Frant M. S., Ross J. W., Jr.,* Science, **167**, 987 (1970).
9. *Frant M. S., Ross J. W., Jr.,* Science, **154**, 1553 (1966).
10. Analytical Methods Guide, 6th ed. Cambridge Mass.: Orion Research, Inc., August, 1973.
11. Orion Research News Letter, vol. 2, no. 2, 1973, Orion Research, Inc., Cambridge, Mass.
12. *Bruton L. G.,* Anal. Chem., **43**, 579 (1971).
13. *Lingane J. J.,* Electroanalytical Chemistry, 2d ed., New York; Interscience Publishers, Inc., 1958, p. 93.
14. *Кольтгоф И., Фурман Н. Х.* Потенциометрическое титрование — Л.: Химтеоретиздат., 1935.
15. *Reilley C. N., Schmid R. W.,* Anal. Chem., **30**, 947 (1958).

Ответы на задачи

Глава 2

1. а) 0,119 моль или 119 ммоль, б) $2{,}40 \cdot 10^{-6}$ моль или $2{,}40 \cdot 10^{-3}$ ммоль, в) 0,277 моль или 277 ммоль, г) $2{,}00 \cdot 10^{-5}$ моль или $2{,}00 \cdot 10^{-2}$ ммоль, д) $2{,}23 \cdot 10^{-5}$ моль или $2{,}23 \cdot 10^{-2}$ ммоль.
3. а) 88,0 г, б) 0,144 г, в) 1600 г, г) 0,258 г, д) 1480 г.
5. а) 0,0127 М, б) 0,0254 М, в) 0,121%, г) 0,120%, д) 0,318 ммоль.
7.

Элемент	М	Элемент	М
Cl	$5{,}49 \cdot 10^{-1}$	Ca	$1{,}02 \cdot 10^{-2}$
Na	$4{,}72 \cdot 10^{-1}$	K	$9{,}95 \cdot 10^{-3}$
Mg	$5{,}35 \cdot 10^{-2}$	Br	$8{,}34 \cdot 10^{-4}$
S	$2{,}82 \cdot 10^{-2}$	C	$2{,}39 \cdot 10^{-3}$
		Sr	$1{,}52 \cdot 10^{-4}$

9. 3,04 М.
11. $2{,}50 \cdot 10^{-4}$ М.
13. а) Растворите 20 г глюкозы в H_2O и разбавьте до 200 мл. б) Растворите 20 г глюкозы в 180 г H_2O, в) Растворите 20 мл этанола в H_2O и разбавьте до 200 мл.
15. а) Растворите 51,2 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в H_2O и разбавьте до 525 мл. б) Растворите 40,0 г K_2SO_4 в H_2O и разбавьте до 2,30 л. в) Разбавьте 22,7 мл $AgNO_3$ до 100 мл. г) Разбавьте 26,1 мл $KMnO_4$ до 500 мл. д) Разбавьте 960 мл K_2SO_4 до 3,0 л.
17. а) Растворите 37,9 г $K_2Cr_2O_7$ в H_2O и разбавьте до 750 мл. б) Растворите 710 г Na_2SO_4 в H_2O и разбавьте до 50,0 л. в) Растворите 1,75 г NaCl в H_2O и разбавьте до 2,00 л. г) Разбавьте 835 мл Na_2SO_4 до 20,0 л. д) Растворите 21,3 г Na_2SO_4 в H_2O и разбавьте до 2,00 л.
19. а) Растворите 490 г HNO_3 в 500 мл. б) Разбавьте примерно 10,3 мл концентрированной HNO_3 приблизительно до 800 мл.
21. Разбавьте примерно 164 мл концентрированной H_3PO_4 до 400 мл.
23. а) 4,25 г KIO_3, б) 1284 г. KIO_3, в) 1,09 г $La(NO_3)_3$, г) 3,10 г $La(IO_3)_3$, d) 0,159 г $La(IO_3)_3$.
25. а) 2,02 г KOH, б) 66,7 мл KOH, в) 351 мл HCl, г) 134 мл $AgNO_3$, д) 553 мл $Ba(OH)_2$.
27. 78,1 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$
29. а) 0,953 г $CaCO_3$, б) потеря 6,88 г.

Глава 3

1. а) $ПР = [Tl^+]\,[Cl^-]$, в) $ПР = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}]$, д) $ПР = [Pr^{3+}]\,[OH^-]^3$, ж) $ПР = [Mg^{2+}]\,[NH_4^+]\,[PO_4^{3-}]$.
2. а) $s = (ПР)^{1/2}$, в) $s = (ПР/4)^{1/3}$, д) $s = (ПР/27)^{1/4}$, ж) $s = (ПР)^{1/3}$.
3. а) $C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^-$, $K_b = 4{,}28 \cdot 10^{-4} = [C_2H_5NH_3^+]\,[OH^-]/[C_2H_5NH_2]$, в) $C_5H_5NH^+ + H_2O \rightleftharpoons$

$$\rightleftharpoons C_5H_5N + H_3O^+, \quad K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{1{,}7 \cdot 10^{-9}} = 5{,}9 \cdot 10^{-6} =$$

$$= [C_5H_5N]\,[H_3O^+]/[C_5H_5NH^+],$$

д) $AgCl\ (тв.) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$,

$K = [AgCl_2^-]/[Cl^-] = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$, ж) $Cd^{2+} + 2NH_3 \rightleftarrows Cd(NH_3)_2^{2+}$, $\beta_2 = K_1K_2 = \frac{[Cd(NH_3)_2^{2+}]}{[Cd^{2+}]\,[NH_3]^2} = 3{,}2 \cdot 10^2 \cdot 9{,}1 \cdot 10^1 = 2{,}9 \cdot 10^4$, и) $H_3AsO_4 + 3H_2O \rightleftarrows AsO_4^{3-} + 3H_3O^+$, $K_1K_2K_3 = [H_3O^+]^3[AsO_4^{3-}]/[H_3AsO_4] = 6{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}05 \cdot 10^{-7} \cdot 3{,}0 \cdot 10^{-12} = 1{,}9 \cdot 10^{-21}$.

4. а) $4{,}0 \cdot 10^{-16}$, в) $2{,}0 \cdot 10^{-2}$, д) $7{,}1 \cdot 10^{-9}$, ж) $3{,}5 \cdot 10^{-10}$.
5. а) $5{,}5 \cdot 10^{-8}$, в) $3{,}4 \cdot 10^{-7}$.
6. а) 0,056 г в 100 мл, б) $8{,}2 \cdot 10^{-4}$ г в 100 мл, в) 0,0137 г в 100 мл.
8. а) $2{,}2 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л, б) 0,98 г-ион/л.
10. а) $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.
11. а) 0,025 г-ион/л, б) $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л, в) $7{,}6 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л, г) 0,0167 г-ион/л.
13. а) $[H_3O^+] = 2{,}4 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, $[OH^-] = 4{,}1 \cdot 10^{-10}$ г-ион/л, в) $[H_3O^+] = 1{,}04 \cdot 10^{-12}$ г-ион/л, $[OH^-] = 9{,}6 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л, д) $[H_3O^+] = 5{,}0 \cdot 10^{-11}$ г-ион/л, $[OH^-] = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.
15. а) $1{,}10 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л, б) $1{,}17 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л, д) $1{,}47 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.
16. а) $2{,}38 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.
17.

	$[SCN^-]$, г-ион/л	$[Hg^{2+}]$, г-ион/л
а)	$2{,}4 \cdot 10^{-9}$	0,0050
б)	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	$5{,}2 \cdot 10^{-7}$
в)	0,010	$5{,}6 \cdot 10^{-16}$

18. а) $8 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л, б) $8 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л, в) $8 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л.

Глава 4

1. а) $\bar{x} = 396$ мг, б) медиана = 397 мг, в) $w = 9$ мг, г) абс. отклонение от среднего = 2,7 мг, отн. отклонение = 0,7%, д) абс. ошибка = —2 мг, отн. ошибка = —0,5%, е) абс. ошибка = —4 мг, отн. ошибка = —0,9%.
3.

		Студент А	Студент Б
а)	абс. отклонение от среднего	0,01% H_2O	0,03% H_2O
	отн. отклонение от среднего	0,9%	0,3%
б)	абс. ошибка	—0,03% H_2O	—0,15% H_2O
	отн. ошибка	—2,5%	—1,7%

5. а) —20,0%, б) —4,0%, в) —2,0%, г) —0,4%, д) —0,2%.
7. а) $s = 3$ мг Ca, $s_r = 0{,}9\%$, в) $s = 4$ мг Ca, $s_r = 0{,}9\%$.
9.

		Студент А	Студент Б
а)	s	0,015% H_2O	0,036% H_2O
	s_r	1,2%	0,42%
б)	s	0,018% H_2O	0,041% H_2O
	s_r	1,4%	0,48%

11. $s = 0{,}29\%$.
13. $s = 2{,}6 \cdot 10^{-7}$ %.
15.

	$p = 80\%$	$p = 95\%$
а)	$18{,}5 \pm 3{,}1$	$18{,}5 \pm 4{,}7$
б)	$18{,}5 \pm 2{,}2$	$18{,}5 \pm 3{,}3$
в)	$18{,}5 \pm 1{,}5$	$18{,}5 \pm 2{,}4$

17. $n = 6$ при доверительной вероятности 95%, $n = 10$ при доверительной вероятности 99%.

19. а) $s = 0{,}25$ ($p = 90\%$), $7{,}24 \pm 0{,}42$, б) $7{,}24 \pm 0{,}26$ ($p = 90\%$).
21. $s = 0{,}031$ ($p = 95\%$), $0{,}72 \pm 0{,}077$.
23. а) $s = 0{,}061$ ($p = 95\%$), $3{,}22 \pm 0{,}15$. б) $3{,}22 \pm 0{,}06$ ($p = 95\%$).
24. а) $s = 0{,}13$; $0{,}18$; $0{,}21$; $0{,}15$; $0{,}11$ соответственно, б) объединенное $s = 0{,}15$ мэкв K^+/мл, в) да, г) $6{,}26 \pm 0{,}12$ и $6{,}26 \pm 0{,}10$, д) $5{,}0 \pm 1{,}6$ и $5{,}02 \pm 0{,}21$.
26. а) 4, в) 3.
27. Доверительные границы $= \pm 0{,}25$ ($p = 90\%$) и $\pm 0{,}29$ ($p = 95\%$).
28. а) 3.
30.

	$\bar{x} - \mu$	$ts/\sqrt{n}$	Ошибка
а)	—0,01% V	0,004%	да
б)	—0,03% Ni	0,017%	да
в)	—0,08% Cu	0,021%	да

32. а) $\bar{x} - \mu = 0{,}11\%$ CaO, $z\sigma/\sqrt{n} = 0{,}092$, систематическая ошибка допущена, б) $\bar{x} - \mu = 0{,}11\%$ CaO, $ts/\sqrt{n} = 0{,}14\%$, систематическая ошибка не выявлена.
34. а) $\bar{x} - \mu = 0{,}06\%$ Cu, $z\sigma/\sqrt{n} = 0{,}039\%$, разница значима, б) $\bar{x} - \mu = 6 \cdot 10^{-5}$ %, $ts/\sqrt{n} = 8{,}7 \cdot 10^{-6}$ %, разница не обнаружена.
36. а) Не обнаружено значимой разницы, б) разница значима, в) разница значима.
38. Разница в результатах определения La и Th значима, следовательно, есть основания сомневаться в идентичности обоих образцов.
40. а) 3, б) 4, в) 4, г) 7, д) 4, е) 5.
42.

	s_y	y
а)	0,03	$0{,}57(\pm 0{,}03)$
б)	0,09	$21{,}26(\pm 0{,}09)$
в)	$0{,}1 \cdot 10^{-16}$	$6{,}9(\pm 0{,}1) \cdot 10^{-16}$
г)	$0{,}01 \cdot 10^{5}$	$1{,}84(\pm 0{,}01) \cdot 10^{5}$
д)	0,5	$6{,}0(\pm 0{,}5)$
е)	$0{,}1 \cdot 10^{-3}$	$8{,}1(\pm 0{,}1) \cdot 10^{-3}$
ж)	55	$8{,}8(\pm 0{,}6) \cdot 10^{2}$
з)	$0{,}06 \cdot 10^{-6}$	$4{,}69(\pm 0{,}06) \cdot 10^{-6}$

44.

	s_y	y
а)	0,008	$0{,}238(\pm 0{,}008)$
б)	0,04	$-1{,}36(\pm 0{,}04)$
в)	0,001	$23{,}800(\pm 0{,}001)$
г)	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$	$3{,}4(\pm 0{,}4) \cdot 10^{-4}$
д)	$6 \cdot 10^{5}$	$5(\pm 6) \cdot 10^{5}$
е)	1	10 ± 1

46. а) Оставить, б) исключить.

Глава 5

1. а) PbI_2 ($1{,}2 \cdot 10^{-3}$ М) > TlI ($2{,}6 \cdot 10^{-4}$ М) > BiI_3 ($1{,}3 \cdot 10^{-5}$ М) > AgI ($9{,}1 \cdot 10^{-9}$ М),
   б) PbI_2 ($7{,}1 \cdot 10^{-7}$ М) > TlI ($6{,}5 \cdot 10^{-7}$ М) > AgI ($8{,}3 \cdot 10^{-16}$ М) > BiI_3 ($8{,}1\ 10^{-16}$ М).

в) PbI_2 ($1{,}3\cdot10^{-4}$ М) > BiI_3 ($6{,}7\cdot10^{-7}$ М) > TlI ($6{,}5\cdot10^{-7}$ М) > AgI ($8{,}3\cdot10^{-16}$ М).

3. а) $UO_2(OH)_2$, б) $3{,}3\cdot10^{-8}$ М, в) да, $8{,}0\cdot10^{-7} - 3{,}3\cdot10^{-8}$ М.
4. б) Осуществимо, $1{,}1\cdot10^{-6} - 1{,}2\cdot10^{-5}$ М, г) неосуществимо, е) осуществимо, $1{,}3\cdot10^{-9} - 3{,}4\cdot10^{-11}$ М.
5. а) Осуществимо, $3{,}4\cdot10^{-4} - 0{,}18$ М, в) осуществимо, $4{,}8\cdot10^{-9} - 1{,}6\cdot10^{-10}$, д) неосуществимо.
6. а) $2{,}8\cdot10^{-10}$, б) $5{,}1\cdot10^{-19}$, в) $6{,}4\cdot10^{-10}$, г) $1{,}6\cdot10^{-31}$.
8. а) $1{,}4\cdot10^{-6}$ и $1{,}0\cdot10^{-6}$ М, б) $2{,}0\cdot10^{-3}$ и $1{,}2\cdot10^{-3}$ М, в) $2{,}8\cdot10^{-8}$ и $3{,}9\cdot10^{-9}$ М, г) $1{,}4\cdot10^{-5}$ и $2{,}0\cdot10^{-6}$ М.
10. а) $1{,}1\cdot10^{-5}$ М, б) $3{,}5\cdot10^{-5}$ М.
11. а) $2{,}1\cdot10^{-4}$ М, б) $2{,}9\cdot10^{-4}$ М, в) $1{,}2\cdot10^{-3}$ М.
14. а) $7{,}8\cdot10^{-4}$ М.
15. а) $2\cdot10^{-18}$ М и $3{,}7\cdot10^{-14}$ М, в) $5\cdot10^{-7}$ М и $1{,}4\cdot10^{-4}$ М.
16. $7{,}1\cdot10^{-5}$ М и $1{,}3\cdot10^{-4}$ М.
18. а) $4\cdot10^{-17}$ М, в) $4{,}0\cdot10^{-6}$ М.
19. а) $1{,}2\cdot10^{-4}$ М, б) $1{,}5\cdot10^{-5}$ М, в) $1{,}1\cdot10^{-6}$ М, г) $3{,}7\cdot10^{-7}$ М.
21. 14,1 мл.
23. $3{,}1\cdot10^{-3}$ М.

Глава 6

1. а) $\frac{\text{мол. масса } Na_2B_4O_7}{4\cdot\text{мол. масса } KBF_4}$, б) $\frac{2\cdot\text{мол. масса Nb}}{\text{мол. масса } Nb_2O_5}$, в) $\frac{\text{мол. масса } Nb_2O_3}{\text{мол. масса } Nb_2O_5}$, г) $\frac{\text{мол. масса } SiF_4}{\text{мол. масса } SiO_2\cdot12MoO_3}$, д) $\frac{12\cdot\text{мол. масса Mo}}{\text{мол. масса } SiO_2\cdot12MoO_3}$, е) $\frac{2\cdot\text{мол. масса P}}{\text{мол. масса } Zn_2P_2O_7}$.
3. Если обозначить мол. массу $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ через Y то: а) $\frac{2Y}{3\cdot\text{мол. масса } Fe_2O_3}$, б) $\frac{Y}{3\cdot\text{мол. масса } SiO_2}$, в) $\frac{Y}{\text{мол. масса } Al_2O_3}$, г) $\frac{Y}{2\cdot\text{мол. масса } Al(C_9H_6ON)_3}$.
5. Если обозначить массу $CuCrO_4\cdot2CuO\cdot2H_2O$ через Z, то: а) $\frac{Z}{3\cdot\text{мол. масса Cu}}$, б) $\frac{2Z}{\text{мол. масса } Ag_2Cr_2O_7}$, в) $\frac{Z}{\text{мол. масса } PbCrO_4}$, г) $\frac{Z}{2\cdot\text{мол. масса } H_2O}$, д) $\frac{2Z}{3\cdot\text{мол. масса } Cu_2(SCN)_2}$, е) $\frac{Z}{3\cdot\text{мол. масса CuO}}$.
6. Максимальная масса получается при использовании в качестве весовой формы $Cu_2(SCN)_2$, минимальная—при использовании H_2O.
8. 1,46%.
10. 0,0393 г.
12. 18,8 мл.
14. а) 16,1 мл, б) 14,5 мл.
16. 25,1%.
18. 66,9%.
20. а) 53,2%, б) 853 фунта (384 кг).
22. 1,42%.
24. 10,7%.
27. 0,0203 М.

29. Высушенный образец содержит 26,2% Si и 75,8% Ca; исходный—24,9% Si и 72,0% Ca.
31. 20,7% $MgSO_4$ и 12,5% $Al_2(SO_4)_3$.
33. 40,8% $Al_2(SO_4)_3$ и 59,2% $BeSO_4$.
35. 30,6% NaBr и 5,86% $NaBrO_3$.
37. 0,087 г.
39. а) $8{,}8 \cdot 10^{-6}$ г, б) $7{,}6 \cdot 10^{-3}$ г, в) 7,6%.

Глава 7

1. а) $pNa = pBr = 2{,}00$, в) $pBa = 2{,}46$, $pOH = 2{,}16$, д) $pCa = 2{,}28$, $pBa = 2{,}44$, $pCl = 1{,}75$.
2. а) $pI = 0{,}89$, в) $pPb = 1{,}90$, $pI = 3{,}12$, д) $pPb = -0{,}26$.
3. а) $2{,}1 \cdot 10^{-9}$ М, в) 0,92 М, д) 2,09 М, е) 0,99 М.
4. а) Кислотно-основная реакция, $\frac{\text{мол. масса } H_2SO_4}{2}$, $\frac{\text{мол. масса } Ca(OH)_2}{2}$, $\frac{\text{мол. масса } Ca_2P_2O_7}{4}$; б) окислительно-восстановительная реакция, $\frac{\text{мол. масса } I_2}{2}$, $\frac{\text{мол. масса } KI}{1}$, $\frac{\text{мол. масса } SnCl_4}{2}$, $\frac{\text{мол. масса } Sn_2O(NO_3)_2}{4}$; в) реакция осаждения, $\frac{\text{мол. масса } Ce^{3+}}{3}$, $\frac{\text{мол. масса } Na_2C_2O_4}{2}$, $\frac{\text{мол. масса C}}{1}$, $\frac{\text{мол. масса } NaHC_2O_4}{2}$; г) реакция комплексообразования, $\frac{\text{мол. масса } Al(OH)_2Cl}{3}$, 2·мол. масса NaF, мол. масса BaF_2, $\frac{2 \cdot \text{мол. масса } C_6H_3F_3}{3}$.
6. а) Реакция комплексообразования, $\frac{\text{мол. масса } Ag_2SO_4}{2}$, мол. масса Ag, 2·мол. масса $Na_2S_2O_3$; б) реакция окисления-восстановления, $\frac{\text{мол. масса } I_2}{2}$, мол. масса $Na_2S_2O_3$, $\frac{\text{мол. масса } Na_2S_4O_6}{2}$; в) реакция осаждения, $\frac{\text{мол. масса } LaCl_3}{3}$, мол. масса $NaIO_3$, $\frac{\text{мол. масса } AlOH(IO_3)_2}{2}$, $\frac{\text{мол. масса } I_2O_5}{2}$; г) кислотно-основная реакция, $\frac{\text{мол. масса } H_3PO_4}{2}$, $\frac{\text{мол. масса } P_2O_5}{4}$, $\frac{\text{мол. масса } Ba(OH)_2}{2}$.
8. а) $5{,}98 \cdot 10^{-3}$ М, б) 0,0120 н., в) 0,0120 н., г) 0,0120 н., д) 0,336 мг/мл.
10. а) 0,200 н., б) 1,00 н., в) 0,600 н., г) 0,800 н.
11. а) 0,0108 М, б) 0,0108 н., в) 0,0324 н., г) 2,47 мг/мл.
13. а) 2,00 мэкв, б) 4,00 мэкв, в) 2,00 мэкв, г) 2,00 мэкв, д) 1,00 мэкв, е) 12,00 мэкв.
15. а) 0,0834 г, б) 11,0 г, в) 1,24 г, г) 9,13 г, д) 2,14 г, е) 4,28 г.
17. Разбавьте в каждом случае указанное количество до 3,00 л:
а) 40,0 мл, б) 90,5 г, в) 1,3 л, г) 6,7 мл.
19. Разбавьте в каждом случае указанное количество до 500,0 мл:
а) 3,73 г, б) 4,95 г, в) 13,6 г, г) 3,51 г.

21. 0,0914 н.
23. 0,0462 н.
25. 0,297 н. $HClO_4$ и 0,326 н. NaOH.
27. 29,1%.
31. 7,47 г/100 мл.

Глава 8

1. а) Растворите 24,5 г и разбавьте до 2,00 л. в) Растворите 11,8 г и разбавьте до 750 мл.
2. а) 0,0220 н., б) 2,21 мг/мл.
4. 32,4% F и 67,9% Na_2SeF_6.
6. 21,5%.
8. $25{,}9 \cdot 10^{-3}$ %.
10. 14,1 мг/мл.
12. 32,4% $BaCl_2$ и 67,6% KBr.
13.

Избыток реагента (относительно конечной точки)	p-Катион		
	pAg (а)	pAg (в)	pBa (д)
—10,0	2,40	3,70	2,12
—1,00	3,47	4,61	3,17
—0,100	4,48	4,84	4,18
0,000	5,98	4,87	4,94
+0,100	7,48	4,90	5,71
+1,00	8,47	5,12	6,70
+10,0	9,42	5,90	7,66

Глава 9

1. а) 2,12, б) 2,48, в) 11,40, г) 11,52, д) 2,12, е) 7,00.
3. 0,16.
5. а) 9,91, б) 2,30, в) 12,00, г) 4,70, д) 5,13, е) 4,1, ж) 4,52.
7. а) 2,13 (точно), 2,10 (приблизительно), б) 2,87 (точно), 2,83 (приблизительно), в) 7,83, г) 12,60, д) 4,26, е) 2,77 (точно), 2,74 (приблизительно), ж) 0,60.
9. а) 4,41, б) 4,81, в) 12,72.
10. а) 1,98, б) 4,59, в) 8,15.
11. а) 9,22, б) 10,16, в) 0,79.
13. а) 3,58, б) 0,13, в) 0,075, г) $5{,}3 \cdot 10^{-3}$.
15. а) 9,55, б) 9,79.
17. а) 1,21, б) 0,43, в) 0,09.
19. а) —0,41, б) —0,41, в) —0,04.
21. а) 0,96, б) 0,48, в) 0,04.
23. 0,294 г.
25. Смешайте 26,6 мл HA и 223,4 мл NaA.
27. Смешайте 122 мл $HClO_4$ и 178 мл пиридина.
29.

Реагент, мл	pH			
	(а)	(б)	(в)	(г)
0,00	11,07	11,98	9,47	11,45
5,00	10,09	11,72	6,87	10,85
20,00	9,25	11,08	6,03	10,00
35,00	8,40	10,25	5,18	9,16
39,00	7,65	9,51	4,44	8,41
40,00	5,30	6,23	3,69	5,68
41,00	2,96	2,96	2,96	2,96
45,00	2,28	2,28	2,28	2,28
50,00	2,00	2,00	2,00	2,00

Глава 10

1. а) 4,23, б) 1,16, в) 12,78, г) 11,35.
3. а) 9,92, б) 2,95, в) 4.56, г) 8,39.
5. а) 1,55, б) 2,00, в) 12.07, г) 12,00.
7. а) $[HAsO_4^{2-}]/[H_2AsO_4^-] = 0,105$, б) $[Cit^{3-}]/[HCit^{2-}] = 0,402$, в) $[M^{2-}]/[HM^-] = 2,01$, г) $[T^{2-}]/[HT^-] = 43,1$.
9. а) 2,06, б) 7,20, в) 10,63, г) 2,09, д) 2,01.
11. а) 2,11, б) 7,37.
13. Смешайте 558 мл HCl и 442 мл Na_2CO_3.
16. 44,0 г.

18.

а) реагент, мл	pH	в) Реагент, мл	pH
0,00	11,66	0,00	0,96
12,50	10,33	12,50	1,32
20,00	9,73	20,00	1,52
24,00	8,95	24,00	1,62
25,00	8,34	25,00	1,64
26,00	7,74	26,00	1,67
37,50	6,35	37,50	2,14
45,00	5,75	45,00	2,65
49,00	4,97	49,00	3,40
50,00	3,83	50,00	7,31
51,00	2,70	51,00	11,30
60,00	1,74	60,00	12,26

19.

а) pH	α_0	α_1	α_2
2,00	0,899	0,101	$3,9 \cdot 10^{-5}$
4,00	0,079	0,886	0,035
6,00	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,204	0,796
8,00	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,997
10,00	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	1,000
12,00	$2,3 \cdot 10^{-16}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	1,000

в) pH	α_0	α_1	α_2	α_3
2,00	0,931	0,069	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$
4,00	0,103	0,765	0,132	$5,3 \cdot 10^{-4}$
6,00	$5,3 \cdot 10^{-5}$	0,039	0,685	0,275
8,00	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,024	0,976
10,00	$1,9 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,999
12,00	$1,9 \cdot 10^{-22}$	$1,4 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	1,000

Глава 11

1. Растворите указанные количества веществ и разбавьте до 2,00 л: а) 17 г, б) 4,7 г, в) 120 мл, г) 54,0 г.
3. а) 0,0996, б) $4,6 \cdot 10^{-4}$.
5. а) 0,056 — 0,072 г, в) 0,85 — 1,1 г, д) 0,044 — 0,056 г.
6. 0,119 н.
8. 0,121 г в 100 мл.
10. 76,8 г-экв.
12. 14,1%.
14. 19,0%.
16. 0,12%.
18. 0,0274 н.

20. 14,0%.
22. 0,524% ацетальдегида и 0,651% этилацетата.
24. 6,38%.
26. 69,5% KOH, 22% K_2CO_3, 8,5% H_2O.
28. а) 18,1 мл, б) 45,3 мл, в) 38,2 мл, г) 12,2 мл.
30. Ответы даны в мг/мл.
    а) NaOH 4,31, б) Na_2CO_3 7,97 и $NaHCO_3$ 4,35, в) Na_2CO_3 3,45 и NaOH 4,39, г) Na_2CO_3 8,20, д) $NaHCO_3$ 13,4.
32. Ответы даны в мг/мл.
    а) H_3PO_4 2,30 и HCl 2,42, б) HCl 1,39, в) NaH_2PO_4 9,66, г) H_3PO_4 6,17 и NaH_2PO_4 5,16, д) H_3PO_4 6,27.

Глава 12

1. а) $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$, $K_w = [H_3O^+]\,[OH^-]$; в) $2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$, $K_s = [H_3SO_4^+]\,[HSO_4^-]$; д) $2HCOOH \rightleftharpoons HCOOH_2^+ + HCOO^-$, $K_s = [HCOOH_2^+]\,[HCOO^-]$.
2. а) 7,00, в) 1,93, д) 3,11.
3. а)

Объем	pH	Объем	pH
0,00	1,30	25,0	9,55
12,5	1,70	25,1	15,2
24,0	2,87	26,0	16,2
24,9	3,87	30,0	16,9

   б) ΔpH для этанола = 11,3, для воды = 6,25.

5.

	pH в этаноле	pH в воде
а)	5,78	3,03
б)	10,25	4,76
в)	14,0	8,72

7.

	pH в этаноле	pH в воде
а)	11,4	8,30
б)	6,0	4,90
в)	3,8	3,30

9.

	pH			pH	
Титрант, мл	этанол	вода	Титрант, мл	этанол	вода
0	3,3	2,80	49,9	8,4	7,29
10,0	5,1	3,99	50,0	11,8	8,65
25,0	5,7	4,60	50,1	15,1	10,00
40,0	6,3	5,20	51,0	16,1	11,00
49,0	7,4	6,28	60,0	17,1	11,96

Глава 13

1. а) 0,0452 М, б) 0,0226 н., в) 0,0226 н., г) 2,44 мг/мл, д) 0,807 мг/мл.
3. а) 0,0192 М, б) 0,774 мг/мл, в) 1,54 мг/мл.
5. 0,0103 М.
7. 0,01005 М.
9. 322 мг Ca^{2+} и 257 мг Mg^{2+}, содержание обоих ионов нормальное.
11. 93,9%.

13. 31,4% NaBr и 48,3% $NaBrO_3$.
15. 0,0839 М.
17. 7,51% Pb, 9,44% Zn и 4,29% Mg.
19. 8,52% Pb, 24,8% Zn, 64,1% Cu и 2,6% Sn.
20. а) $1{,}4\cdot10^{9}$, б) $3{,}3\cdot10^{11}$, в) $2{,}2\cdot10^{13}$.
22. а) $8{,}1\cdot10^{12}$, б) $1{,}3\cdot10^{14}$, в) $5{,}0\cdot10^{9}$, г) $8{,}1\cdot10^{10}$.

24.

мл	pSr	мл	pSr
0,00	2,00	25,00	5,37
10,00	2,30	25,10	6,17
24,00	3,57	26,00	7,17
24,90	4,57	30,00	7,88

26.

мл	pCo	мл	pCo
0,00	2,48	20,00	8,87
5,00	2,68	22,00	14,02
10,00	2,92	30,00	14,72
18,00	3,71		

Глава 14

1. а) $Tl^{3+} + 2Ag\,(тв.) + 3Br^- \rightleftarrows TlBr\,(тв.) + 2AgBr\,(тв.)$, б) $2Fe^{2+} + UO_2^{2+} + 4H^+ \rightleftarrows 2Fe^{3+} + U^{4+} + 2H_2O$, в) $N_2\,(газ) + 2H_2\,(газ) + H^+ \rightleftarrows N_2H_5^+$, г) $Cr_2O_7^{2-} + 9I^- + 14H^+ \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 3I_3^- + 7H_2O$, д) $2Ce^{3+} + O_2\,(газ) + 2H^+ \rightleftarrows 2Ce^{4+} + H_2O_2$, е) $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftarrows 3I_2\,(тв.) + 3H_2O$.
3. Окислители (подчеркнуты)
   а) $\underline{Tl^{3+}} + Br^- + 2e \rightleftarrows TlBr\,(тв.)$, б) $\underline{UO_2^{2+}} + 4H^+ + 2e \rightleftarrows U^{4+} + 2H_2O$,
   в) $\underline{N_2}\,(газ) + 5H^+ + 4e \rightleftarrows N_2H_5^+$, г) $\underline{Cr_2O_7^{2-}} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$, д) $\underline{O_2}\,(газ) + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2O_2$, е) $\underline{2IO_3^-} + 12H^+ + 10e \rightleftarrows I_2\,(тв.) + 6H_2O$.
   Восстановители (подчеркнуты)
   а) $\underline{AgBr}\,(тв.) + e \rightleftarrows \underline{Ag}\,(тв.) + Br^-$, б) $Fe^{3+} + e \rightleftarrows \underline{Fe^{2+}}$, в) $2H^+ + 2e \rightleftarrows \underline{H_2}\,(газ)$, г) $\underline{I_3^-} + 2e \rightleftarrows \underline{3I^-}$, д) $Ce^{4+} + e \rightleftarrows \underline{Ce^{3+}}$,
   е) $I_2\,(тв.) + 2e \rightleftarrows \underline{2I^-}$.
5. а) $3\cdot10^{45}$, б) $2\cdot10^{-15}$, в) $3\cdot10^{-16}$, г) $4\cdot10^{80}$, д) $2\cdot10^{-26}$ в 1 М растворе H_2SO_4 или $3\cdot10^{-35}$ в 1 М растворе $HClO_4$, е) $6\cdot10^{55}$.
7. а) 0,813 В, б) 0,748 В, в) 0,351 В, г) 0,664 В.
9. а) 0,794 В, б) —0,689 В, в) 0,600 В, г) 0,39 В, д) 0,437 В, е) 0,171 В.
11. а) анод, —0,235 В, б) катод, 0,163 В, в) анод, —0,014 В, г) анод, —0,01 В, д) катод, 0,331 В, е) катод, 0,119 В.
13. а) слева направо, б) справа налево, в) справа налево, г) слева направо, д) справа налево, е) слева направо.
15. а) 0,496 В, гальванический элемент, б) —0,117 В, электролитическая ячейка, в) —0,077 В, электролитическая ячейка, г) 0,804 В, гальванический элемент, д) —0,589 В, электролитическая ячейка, е) 1,23 В, гальванический элемент.
17. 0,391 В.
19. $1{,}3\cdot10^{-6}$.
21. —1,25 В.
23. $1{,}5\cdot10^{-14}$.
25. $2{,}7\cdot10^{8}$.
27. $4{,}5\cdot10^{14}$.
29. $9\,47\cdot10^{-6}$.

Глава 15

1. а) —0,02 В, б) 1,17 В, в) 1,25 В.
3. а) 0,07 = 0,1 В.
4. а) $5{,}4\cdot10^{17}$, б) $6{,}5\cdot10^{9}$ (в 1 М растворе H_2SO_4), в) 10^{96}.
6. а) $6\cdot10^{-8}$ М, б) $1{,}4\cdot10^{-6}$ М, в) $1{,}0\cdot10^{-16}$ М.
8.

мл	*E*, В		
	(а)	(в)	(д)
10,00	—0,291	0,32	0,32
25,00	—0,255	0,36	0,33
49,00	—0,155	0,46	0,38
49,90	—0,096	0,52	0,41
50,00	0,018	0,95	1,17
50,10	0,074	1,17	1,48
51,00	0,104	1,20	1,49
60,00	0,133	1,23	1,50

Глава 16

1. а) $2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightleftarrows 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$, б) $2Ce^{3+} + BiO_3^- + 6H^+ \rightleftarrows 2Ce^{4+} + Bi^{3+} + 3H_2O$, в) $U^{4+} + H_2O_2 \rightleftarrows UO_2^{2+} + 2H^+$, г) $V(OH)_4^+ + Ag + Cl^- + 2H^+ \rightleftarrows AgCl + VO^{2+} + 3H_2O$, д) $2SCN^- + 3IO_3^- + 6Cl^- + 4H^+ \rightleftarrows 2SO_4^{2-} + 2HCN + 3ICl_2^- + H_2O$, е) $3H_2C_2O_4 + BrO_3^- \rightleftarrows 6CO_2 + Br^- + 3H_2O$, ж) $5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightleftarrows 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$, з) $ClO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightleftarrows 3I_2 + Cl^- + 3H_2O$.
3. а) 2 моль H_2CO и 4 моль HCOOH, б) 2 моль HCOOH, в) 1 моль HCOOH и 1 моль CH_3CHO.
5. Растворите 12,2 г и разбавьте до 2,50 л.
7. Растворите 3,13 г и разбавьте до 750 мл.
9. 8,00 мг/мл.
11. 2,35 мг/мл.
13. 0,0668 н.
15. 35,9%.
17. а) 15,3%, б) 21,4%.
19. 0,700%.
21. 0,552 г (экв. м. Tl = 2·моль. масса/3).
23. а) 15,7%, б) 7,28%.
25. а) $4Mn^{2+} + MnO_4^- + 20F^- + 8H^+ \rightleftarrows 5MnF_4^- + 4H_2O$, б) 0,0936, в) 40,8%.
27. 63,4% Fe и 15,5% Cr.
29. 26,2%.
31. 1,76%.
33. 0,365 мг/л H_2S и 0,311 мг/л SO_2.
35. 26,4%.
37. 0,0397 мг/мл.
39. 7,64.
41. а) $SCN^- + 3I_2 + 4H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + HCN + 7H^+ + 6I^-$, б) 15,4%.
43. 84,0%.

Глава 17

1. а) —0,32 В, б) Cu | CuSCN (нас.), SCN^- (*x*М) || НКЭ, в) $E_{\text{ячейка}} = E_{\text{НКЭ}} - \left(E^0_{\text{CuSCN}} - 0{,}0591 \lg [SCN^-]\right)$, $-\lg [SCN^-] = \text{pSCN} =$

$$= \frac{E_{НКЭ} - E^0_{CuSCN} - E_{ячейка}}{0,0591}, \quad pSCN = (0,56 - E_{ячейка})/0,0591, \quad г)\ 8,2.$$

3. а) $НКЭ \| Hg_2Cl_2$ (нас.), Cl^- (xM) | Hg, $pCl = (E_{ячейка} - 0,026)/0,0591$,
б) $НКЭ \| Ag_2CO_3$ (нас.), CO_3^{2-} (xM) | Ag, $pCO_3 = (E_{ячейка} - 0,229) \cdot 2/0,0591$,
в) $НКЭ \| Sn^{4+}$ (xM), Sn^{2+} ($1,00 \cdot 10^{-4}$ M) | Pt, $pSn\,(IV) =$
$= (0,030 - E_{ячейка}) \cdot 2/0,0591$.
5. 6,70.
7. 0,606 В.
9. а) 0,104 В, б) 0,045 В, в) —0,014 В.
11. а) —0,238 В, б) —0,247 В, в) —0,259 В.
13. а) 5,558, б) 1,665.
14. а) 0,2% и —2%, б) 0,5% и —2%.
16. $9,3 \cdot 10^{-16}$.
18.

а) Объем	$E_{отн.\ НКЭ}$, В	Объем	$E_{отн.\ НКЭ}$, В
5,00	0,67	49,0	0,75
10,0	0,68	50,0	0,86
15,0	0,69	51,0	1,10
25,0	0,70	55,0	1,14
40,0	0,72	60,0	1,16

20. а) 0,35 В, б) 0,097 В.

Содержание

Предисловие редактора перевода 5
Предисловие 9
Глава 1. Введение 11
Области применения количественного анализа 11
Выполнение количественного анализа 13
Отбор пробы 13
Подготовка лабораторной пробы к анализу 14
Измерение пробы 14
Растворение пробы 14
Отделение мешающих примесей 14
Заключительная стадия анализа 15
Выбор метода анализа 15

Глава 2. Некоторые основные положения 16
Химический состав растворов 16
Электролиты 16
Самоионизация растворителей 17
Поведение кислот и оснований в различных растворителях 18
Химические единицы массы и концентрации 20
Химические формулы, формульная масса и молекулярная масса . . 20
Концентрация растворов 22
Стехиометрические соотношения 26
Задачи 29

Глава 3. Методы расчета констант простых равновесий 33
Состояние равновесия 33
Выражения для константы равновесия 35
Способы представления констант равновесия 35
Выражения для констант равновесия реакций наиболее обычных типов 37
Диссоциация воды 37
Равновесие в насыщенных растворах малорастворимых электролитов 39
Диссоциация слабых кислот и оснований 42
Комплексообразование 49
Окисление-восстановление 50
Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями 50
Ступенчатое равновесие 50
Задачи 51
Список литературы 53

Глава 4. Оценка достоверности аналитических данных 54
Некоторые определения 55
Среднее и медиана 55
Воспроизводимость 55

Правильность 57
Воспроизводимость и правильность экспериментальных данных . . 57
Классификация ошибок 58
Типы систематических ошибок 59
Влияние систематической ошибки на результаты анализа 60
Проявление систематической ошибки 61
Обнаружение инструментальных и индивидуальных ошибок . . . 61
Обнаружение ошибок метода 62
Влияние случайной ошибки 64
Распределение данных параллельных измерений 66
Основные понятия классической статистики 68
Применение статистических методов к малой выборке 71
Использование методов статистики 74
Доверительный интервал 74
Статистические методы проверки гипотез 80
Исключение данных 84
Распространение ошибок на вычисления 86
Сложение систематических ошибок 86
Сложение случайных ошибок 89
Распространение ошибок на вычисление степеней 91
Распространение ошибок на вычисления логарифмов и антилогарифмов 92
Условие значимости цифр 94
Задачи 96
Список литературы 103

Глава 5. Растворимость осадков 104

Влияние конкурирующих равновесий на растворимость осадков . . . 104
Описание сложных равновесий 105
Схема решения задач, включающих несколько равновесий . . . 106
Влияние pH на растворимость 107
Расчет растворимости при заданной концентрации ионов водорода 108
Расчет растворимости при различной концентрации ионов водорода 110
Растворимость гидроксидов металлов в воде 115
Комплексообразование и растворимость 117
Разделение ионов при контролируемой концентрации осадителя . . 121
Влияние концентрации электролита на растворимость 124
Дополнительные факторы, влияющие на растворимость осадков 132
Задачи 133
Список литературы 136

Глава 6. Гравиметрический анализ 137

Вычисление результатов по данным гравиметрического анализа . . . 137
Свойства осадков и осадителей 141
Фильтруемость и чистота осадка 142
Аморфные осадки 145
Кристаллические осадки 149
Ошибки, вызываемые соосаждением 151
Осаждение из гомогенного раствора 151
Высушивание и прокаливание осадков 153
О недостатках гравиметрического метода анализа 154
Продолжительность гравиметрического анализа 154
Чувствительность гравиметрического анализа 155
Точность гравиметрических методов 156
Специфичность гравиметрического метода 156

Применимость гравиметрических методов 157
Применение гравиметрического метода анализа 157
Неорганические осадители 157
Реагенты с восстановительными свойствами 157
Органические осадители 157
Гравиметрическое определение органических функциональных групп 162
Гравиметрические методы определения отдельных органических соединений 162
Методы отгонки 164
Задачи 164
Список литературы 169

Глава 7. Введение в титриметрические методы анализа 170

Основные понятия 170
Реакции и реагенты, применяемые в титриметрическом анализе . . . 171
Первичные стандарты 171
Стандартные растворы 172
Конечная точка в титриметрических методах 173
Изменение концентраций в процессе титрования 173
Расчеты в титриметрических методах 176
Эквивалентная или миллиэквивалентная масса в кислотно-основных реакциях 176
Эквивалентная масса в окислительно-восстановительных реакциях 177
Эквивалентные массы в реакциях осаждения и комплексообразования 179
Эквивалентные массы соединений, не принимающих непосредственного участия в реакции титрования 180
Единицы концентраций, применяемые для расчетов в титриметрии 182
Некоторые важные соотношения между массой и объемом . . . 182
Расчет концентрации стандартных растворов 184
Расчет результатов по данным титрования 185
Задачи 187
Список литературы 192

Глава 8. Осадительное титрование 193

Кривые осадительного титрования 193
Значимость цифр при расчетах кривой титрования 195
Факторы, влияющие на отчетливость конечной точки 195
Кривые титрования смесей 197
Химические индикаторы метода осадительного титрования . . . 199
Другие методы обнаружения конечной точки 206
Применение метода осадительного титрования 206
Задачи 206
Список литературы 209

Глава 9. Теория кислотно-основного титрования для простых систем . . 210

Стандартные реагенты для кислотно-основного титрования 210
Индикаторы для кислотно-основного титрования 210
Теория поведения индикаторов 211
Типы кислотно-основных индикаторов 213
Ошибки титрования с кислотно-основными индикаторами . . . 216
Факторы, влияющие на поведение индикаторов 217
Кривые титрования сильных кислот или сильных оснований 217
Титрование сильной кислоты сильным основанием 217
Титрование сильного основания сильной кислотой 220

Кривые титрования слабых кислот или слабых оснований 220
Вычисление pH растворов, содержащих сопряженную кислотно-основную пару 220
Влияние ионной силы на кислотно-основное равновесие 224
Буферные растворы 225
Кривые титрования слабых кислот 231
Кривые титрования слабых оснований 235
Задачи 237
Список литературы 239

Глава 10. Кривые титрования сложных кислотно-основных систем . . . 240

Кривые титрования смеси сильной и слабой кислот или смеси сильного и слабого оснований 240
Расчет равновесий многоосновных кислотно-основных систем . . . 243
Растворы солей типа NaHA 244
Растворы многоосновных кислот 246
Растворы многоосновных оснований 249
Буферные растворы, содержащие многоосновные кислоты 250
Кривые титрования многоосновных кислот 252
Кривые титрования многоосновных оснований 256
Кривые титрования амфолитов 257
Состав раствора многоосновных кислот как функция pH 259
Задачи 261

Глава 11. Практическое применение метода кислотно-основного титрования 264

Реагенты для кислотно-основных реакций 264
Приготовление стандартных растворов кислот 264
Стандартизация растворов кислот 265
Приготовление стандартных растворов оснований 266
Стандартизация оснований 269
Типичные примеры применения метода кислотно-основного титрования 270
Элементный анализ 270
Определение неорганических веществ 274
Определение функциональных групп органических соединений . . 277
Задачи 279
Список литературы 283

Глава 12. Кислотно-основное титрование в неводных средах 284

Растворители для неводного титрования 284
Кислотно-основные реакции в амфипротных растворителях . . . 286
Кислотно-основные реакции в апротонных и смешанных растворителях 292
Обнаружение конечной точки при титровании в неводных растворителях 292
Применение титрования в неводных растворителях 292
Титрование в ледяной уксусной кислоте 293
Титрование в основных растворителях 295
Титрование в апротонных, или нейтральных, растворителях . . . 296
Задачи 297
Список литературы 298

Глава 13. Комплексометрическое титрование 299

Титрование неорганическими комплексообразующими реагентами . . 301
Титрование аминополикарбоновыми кислотами 302

Реагенты 302
Комплексы ЭДТА с ионами металлов 304
Построение кривых титрования 306
Конечная точка при титровании ЭДТА 313
Методы титрования раствором ЭДТА 315
Область применения комплексометрического титрования 316
Задачи 317
Список литературы 320

Глава 14. Равновесия в окислительно-восстановительных системах . . . 321

Основные понятия электрохимии 323
Ячейки 323
Электродные процессы 324
Электродный потенциал 325
Ячейки и потенциалы ячеек 339
Расчет констант равновесий по стандартным электродным потенциалам 341
Потенциометрическое определение констант диссоциации, произведений растворимости и констант устойчивости комплексов 344
Некоторые ограничения применения стандартных электродных потенциалов 346
Задачи 348
Список литературы 351

Глава 15. Теория окислительно-восстановительного титрования 352

Кривые титрования 352
Потенциал в точке эквивалентности 354
Зависимость потенциала от объема реагента 356
Титрование смесей 361
Окислительно-восстановительные индикаторы 363
Химические индикаторы 364
Выбор химических индикаторов 368
Потенциометрическое определение конечной точки 368
Заключение 369
Задачи 369
Список литературы 370

Глава 16. Применение окислительно-восстановительного титрования . . . 371

Вспомогательные реагенты 371
Окислители 372
Восстановители 372
Перманганат калия 374
Реакции перманганат-иона 375
Конечная точка 375
Устойчивость растворов перманганата 376
Приготовление, стандартизация и хранение растворов перманганата 377
Титрование перманганатом в кислых растворах 378
Четырехвалентный церий 382
Свойства растворов четырехвалентного церия 382
Приготовление и стандартизация растворов церия(IV) 384
Применение растворов церия(IV) 385
Бихромат калия 385
Приготовление растворов бихромата и их свойства 385
Применение бихромата 386
Бромат калия 386

Индикаторы титрования броматом 387
Прямое титрование 387
Применение бромата в качестве бромирующего реагента 387
Иодат калия 390
Реакции иодата 390
Конечная точка титрования иодатом 391
Иодная кислота 392
Приготовление растворов иодной кислоты и их свойства 392
Стандартизация растворов периодата 392
Применение иодной кислоты 393
Иодиметрические методы 395
Приготовление растворов иода и их свойства 395
Стандартизация растворов иода 398
Применение стандартных растворов иода 399
Иодометрические методы 401
Реакция иода с тиосульфат-ионом 401
Приготовление стандартных растворов тиосульфата и их свойства 402
Стандартизация растворов тиосульфата 403
Источники ошибок в иодометрических методах 404
Применение иодометрического метода 405
Задачи 409
Список литературы 414

Глава 17. Потенциометрические методы 415

Измерение потенциала 415
Измерение потенциала с помощью потенциометра 415
Электроды сравнения 419
Каломельные электроды 419
Хлорсеребряные электроды 421
Индикаторные электроды 422
Металлические индикаторные электроды 422
Мембранные электроды 424
Стеклянный электрод для измерения pH 425
Стеклянные электроды для определения других катионов 432
Электроды с жидкими мембранами 433
Электроды с твердыми или осадочными мембранами 438
Газочувствительные электроды 438
Прямые потенциометрические измерения 443
Потенциал жидкостного соединения 443
Уравнения, используемые в прямой потенциометрии 444
Метод калибровки электрода 445
Метод калибровочных кривых в прямой потенциометрии 447
Метод стандартной добавки 448
Потенциометрические измерения pH со стеклянным электродом . . 449
Потенциометрическое титрование 450
Определение конечной точки 453
Осадительное титрование 454
Комплексометрическое титрование 455
Кислотно-основное титрование 456
Окислительно-восстановительное титрование 457
Дифференциальное титрование 458
Автоматическое титрование 459
Задачи 459
Список литературы 463
Ответы на задачи 464

3044