В. Н. АЛЕКСЕЕВ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

В. Н. АЛЕКСЕЕВ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ИЗДАНИЕ ЧЕТВЕРТОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ

Под ред. доктора хим. наук П. К. АГАСЯНА

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебника для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
1972

543
УДК 543.7 (075.8)
А 47

Алексеев В. Н.
А 47 Количественный анализ. Под ред. д-ра хим. наук П. К. Агасяна. Издание 4-е, перераб. М., „Химия". 1972.
504 с.; 24 табл.; 76 рис.; список литературы 15 ссылок.

Книга является учебником по количественному анализу неорганических веществ, рассчитанным на студентов нехимических вузов и факультетов.

В ней изложены применительно к учебным программам теоретические основы и описаны практические методы количественного анализа. Рассматриваются приемы работы, аппаратура, приборы, методы вычислений результатов анализов. В книге помещено большое количество контрольных вопросов и задач.

Предлагаемое издание существенно переработано по сравнению с предыдущим (третье издание вышло в 1963 году): даны современные представления о механизме различных типов реакций; все задачи и примеры исправлены с учетом новых данных — констант, стандартных потенциалов и т. п. Расширен раздел, посвященный комплексонометрии. Раздел «Весовой анализ» значительно переработан; уточнения и дополнения внесены и во все другие разделы.

2-5-2
20-72

543

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 7

Глава I. **Введение** 9
§ 1. Предмет количественного анализа 9
§ 2. Методы количественного анализа 11
§ 3. Аналитические весы 15
§ 4. Чувствительность, устойчивость, правильность и точность весов . . 20
§ 5. Правила обращения с аналитическими весами 23
§ 6. Взвешивание 25
§ 7. Демпферные весы и взвешивание на них 30
§ 8. Устранение влияния неравноплечести весов. Приведение массы тела к ее истинному значению (в пустоте) 33
§ 9. Проверка разновесок 36
§ 10. Общие замечания о работе в лаборатории количественного анализа 39
§ 11. Подготовка вещества к анализу 42
§ 12. Материалы, применяемые для изготовления лабораторной посуды. Подготовка посуды к анализу 44
§ 13. Ошибки в количественном анализе 47
§ 14. Обработка результатов анализа 53
§ 15. Вычисления в количественном анализе 58
Вопросы и задачи (к § 1—15) 62

Глава II. **Гравиметрический (весовой) анализ** 65
§ 16. Сущность гравиметрического (весового) анализа 65
§ 17. Требования к осадкам. Выбор осадителя 66
§ 18. Количество осадителя 70
§ 19. Влияние ионов на растворимость осадка, содержащего одноименные ионы 73
§ 20. Влияние посторонних электролитов на растворимость (солевой эффект) 76
§ 21. Влияние температуры и природы растворителя на растворимость . 82
§ 22. Влияние концентрации ионов водорода (pH) на растворимость . . 84
§ 23. Влияние процессов комплексообразования на растворимость. Маскировка 94
§ 24. Образование осадков и их свойства 98
§ 25. Условия образования и свойства кристаллических осадков 101
§ 26. Условия образования и свойства аморфных осадков 105
§ 27. Соосаждение 107
§ 28. Уменьшение соосаждения 117
§ 29. Разделение ионов в количественном анализе 119

Глава III. **Техника общих операций в химическом анализе** 134
§ 30. Взятие точной навески 134
§ 31. Растворение. Сплавление 135
§ 32. Осаждение. Фильтрование 140
§ 33. Промывание осадков 144

§ 34. Высушивание и прокаливание осадков . . . 149
§ 35. Вычисление результатов гравиметрических определений . . . 154
Вопросы и задачи (к § 16—35) . . . 156

Глава IV. **Примеры количественного определения веществ гравиметрическим методом** . . . 161
§ 36. Определение кристаллизационной воды в хлориде бария . . . 161
§ 37. Определение гигроскопической воды . . . 164
§ 38. Определение серы в растворимых сульфатах . . . 165
§ 39. Определение хлора в растворимых хлоридах . . . 170
§ 40. Определение железа в соли Мора . . . 172
§ 41. Определение алюминия . . . 173
§ 42. Определение кальция в карбонате кальция . . . 175
§ 43. Определение двуокиси углерода в карбонате кальция . . . 179
§ 44. Определение магния . . . 182
§ 45. Определение кальция и магния при совместном присутствии . . . 185
§ 46. Определение никеля в стали . . . 187
Вопросы и задачи (к § 36—46) . . . 190

Глава V. **Титриметрический (объемный) анализ** . . . 193
§ 47. Сущность титриметрического анализа . . . 193
§ 48. Требования к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе 194
§ 49. Классификация методов титриметрического анализа . . . 197
§ 50. Измерение объемов . . . 199
§ 51. Проверка емкости мерной посуды . . . 207
§ 52. Нормальность растворов. Грамм-эквивалент . . . 210
§ 53. Приготовление титрованных растворов. Способы титрования . . . 215
§ 54. Вычисления при приготовлении и разбавлении раствора . . . 219
§ 55. Вычисления результатов определений в титриметрическом анализе 223
Вопросы и задачи (к § 47—55) . . . 228

Глава VI. **Метод кислотно-основного титрования (нейтрализации)** . . . 232
§ 56. Сущность метода . . . 232
§ 57. Индикаторы в методе кислотно-основного титрования . . . 238
§ 58. Теория индикаторов . . . 238
§ 59. Интервал перехода индикаторов . . . 245
§ 60. Влияние различных факторов на показания индикаторов . . . 251
§ 61. Кривые титрования. Титрование сильных кислот сильными основаниями (или наоборот) . . . 256
§ 62. Титрование слабых кислот сильными основаниями (или наоборот) 261
§ 63. Титрование слабых оснований сильными кислотами (или наоборот) 267
§ 64. Титрование слабых кислот слабыми основаниями (или наоборот) 270
§ 65. Титрование смеси кислот и многоосновных кислот . . . 272
§ 66. Буферное действие . . . 280
§ 67. Титрование растворов солей . . . 282
§ 68. Индикаторная ошибка титрования . . . 287
Вопросы и задачи (к § 56—68) . . . 291

Глава VII. **Примеры определений по методу кислотно-основного титрования** 294
§ 69. Приготовление рабочего титрованного раствора HCl . . . 294
§ 70. Определение содержания щелочей в растворе . . . 299
§ 71. Определение NaOH и Na_2CO_3 при совместном присутствии . . . 300
§ 72. Определение жесткости воды . . . 303
§ 73. Приготовление рабочего титрованного раствора NaOH . . . 304
§ 74. Определение кислот . . . 307
§ 75. Определение аммиака в солях аммония . . . 308
Вопросы и задачи (к § 69—75) . . . 311

Глава VIII. **Методы осаждения и комплексообразования** . . . 314
§ 76. Общая характеристика . . . 314
§ 77. Кривые титрования по методу осаждения . . . 315
§ 78. Способы фиксирования точки эквивалентности . . . 319
§ 79. Явления адсорбции при титровании. Адсорбционные индикаторы . 325
§ 80. Установка титра раствора нитрата серебра по методу Мора . . . 329
§ 81. Установка титра раствора роданида аммония . . . 330
§ 82. Роданометрическое определение галогенидов . . . 331
§ 83. Определение галогенидов титрованием нитратом серебра с адсорбционными индикаторами . . . 332
§ 84. Меркурометрическое определение хлоридов . . . 333
§ 85. Меркуриметрическое определение хлоридов . . . 335
§ 86. Комплексонометрическое титрование . . . 336
Вопросы и задачи (к § 76—86) . . . 340

Глава IX. **Методы окисления — восстановления (редоксиметрия)** . . . 343
§ 87. Окислительно-восстановительные потенциалы и направление реакции . . . 343
§ 88. Влияние концентраций и реакции среды . . . 351
§ 89. Константы равновесия реакций окисления — восстановления . . . 357
§ 90. Кривые титрования по методу окисления — восстановления . . . 359
§ 91. Индикаторы, применяемые в редоксиметрии . . . 365
§ 92. Скорость реакций окисления — восстановления . . . 370
Вопросы и задачи (к § 87—92) . . . 376
Перманганатометрия . . . 378
§ 93. Общая характеристика метода . . . 378
§ 94. Приготовление и хранение раствора $KMnO_4$ . . . 379
§ 95. Установка титра рабочего раствора $KMnO_4$ . . . 380
§ 96. Определение железа (II), перекиси водорода и нитритов . . . 382
§ 97. Определение кальция в карбонате кальция . . . 387
§ 98. Определение марганца в стали (чугуне) . . . 390
Бихроматометрия . . . 392
§ 99. Общая характеристика метода . . . 392
§ 100. Определение содержания железа в руде . . . 393
Иодометрия . . . 395
§ 101. Общая характеристика метода . . . 395
§ 102. Приготовление рабочих растворов . . . 401
§ 103. Установка титра рабочего раствора $Na_2S_2O_3$ . . . 404
§ 104. Определение активного хлора в белильной извести . . . 406
§ 105. Определение меди . . . 408
§ 106. Определение мышьяка в растворе арсенита натрия . . . 409
§ 107. Определение сульфитов . . . 410
Бромато метрия . . . 412
§ 108. Общая характеристика метода . . . 412
§ 109. Определение сурьмы . . . 413
§ 110. Определение магния . . . 414
Вопросы и задачи (к § 93—110) . . . 416

Глава X. **Электрохимические методы анализа** . . . 421
§ 111. Общая характеристика электрогравиметрического анализа . . . 421
§ 112. Химические процессы при электролизе . . . 422
§ 113. Законы электролиза . . . 425
§ 114. Напряжение разложения . . . 426
§ 115. Электролитическое разделение металлов . . . 432
§ 116. Влияние pH среды . . . 434
§ 117. Значение плотности тока при электролизе. Ускоренный электролиз 436
§ 118. Определение меди в растворе сульфата меди . . . 440

§ 119. Разделение и определение меди и никеля в растворе 444
§ 120. Разделение ионов на ртутном катоде. Определение титана в стали 446
§ 121. Внутренний электролиз 448
§ 122. Сущность полярографического метода анализа 452
Вопросы и задачи (к § 111—122) 456

Глава XI. **Фотометрический метод анализа** 458
§ 123. Общая характеристика метода 458
§ 124. Основные законы поглощения излучения 460
§ 125. Причины несоблюдения законов поглощения излучений 466
§ 126. Точность измерений в спектрофотометрическом методе 467
§ 127. Аппаратура 469
§ 128. Методы измерения поглощения излучений и расчета концентраций 474
веществ в растворах 480
§ 129. Выбор оптимальных условий проведения фотометрической реакции
§ 130. Некоторые примеры практического применения фотометрического
метода анализа 485
§ 131. Определение концентрации водородных ионов (pH) 486
§ 132. Определение железа(III) методом визуального колориметрического
титрования 488
§ 133. Определение циркония(IV) методом спектрофотометрического тит-
рования 489
§ 134. Определение молибдена(VI) экстракционно-фотометрическим ме-
тодом 490
§ 135. Определение железа(III) дифференциальным спектрофотометриче-
ским методом 492
§ 136. Определение никеля в сталях, не содержащих меди 493
§ 137. Определение марганца в сталях 494
Вопросы и задачи (к § 123—137) 496

Предметный указатель 498

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книги В. Н. Алексеева «Курс качественного химического полумикроанализа» и «Количественный анализ» пользуются известностью как одни из лучших учебников по аналитической химии для студентов нехимических вузов.

Автор этого учебника В. Н. Алексеев умер в 1959 г., и с тех пор учебники практически не перерабатывались. Последнее издание учебника «Курс качественного химического полумикроанализа» было выпущено в 1962 г., а «Количественный анализ» — в 1963 г. Сейчас книги В. Н. Алексеева стали библиографической редкостью.

Естественно, за это время теория и практика аналитической химии шагнули далеко вперед, поэтому при подготовке нового издания учебников возникла необходимость в некоторой переработке и существенном дополнении их. К этой работе были привлечены доценты кафедры аналитической химии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, кандидаты химических наук М. Г. Цюрупа («Курс качественного химического полумикроанализа») и Т. А. Белявская («Количественный анализ»).

Видимо, нет необходимости останавливаться на всех изменениях, сделанных редакторами в этих учебниках, но следует указать, что необходимые дополнения и исправления внесены во все главы. Глава, посвященная фотометрическому анализу, написана заново к. х. н. М. И. Громовой и к. х. н. Н. В. Мельчаковой. Приведены новые представления о кислотах и основаниях, о механизме некоторых типов реакций и т. д.

Попытки использовать в данных учебниках современные теоретические достижения в области химической науки, сделанные редакторами, вероятно, далеки от совершенства. По-видимому, и некоторые дополнения и изменения, внесенные в учебники, могли бы быть лучше и точнее. Редакторы, взявшие на себя нелегкий труд переработать книги В. Н. Алексеева, будут благодарны всем, кто

сделает замечания и даст полезные советы, которые, несомненно, будут учтены при переиздании этих учебников.

Редакторы считают своим приятным долгом выразить глубокую признательность сотрудникам кафедры аналитической химии МГУ во главе с заведующим кафедрой академиком И. П. Алимариным за ценные советы и замечания, сделанные при чтении рукописи этих переработанных учебников.

П. К. Агасян

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Предмет количественного анализа

Аналитическая химия состоит из двух разделов: качественного анализа и количественного анализа. При помощи качественного анализа устанавливают, из каких элементов (или ионов) состоит исследуемое вещество. Задачей количественного анализа является определение количественного содержания элементов, ионов или химических соединений, входящих в состав исследуемых веществ и материалов. Результаты качественного анализа не дают возможности судить о свойствах исследуемых материалов, так как свойства определяются не только тем, из каких частей состоит исследуемый объект, но и количественным их соотношением. Например, два различных минерала — каолинит и пирофиллит — имеют одинаковый качественный состав и состоят из SiO_2, Al_2O_3 и H_2O. Различие в свойствах этих минералов определяется различным соотношением названных компонентов.

Результаты анализа обычно выражают в процентах. Например, при анализе карбоната кальция указывают, сколько процентов кальция, углерода и кислорода в нем содержится. Однако $CaCO_3$ можно рассматривать как продукт соединения окиси кальция CaO с двуокисью углерода CO_2, поэтому состав этой соли нередко выражают через процентное содержание окислов CaO и CO_2.

Иногда определения только общего количества отдельных элементов (или их окислов) в исследуемом образце недостаточно для суждения о его свойствах, необходимо также знать, в виде каких соединений эти элементы присутствуют в нем и каковы относительные количества этих соединений. Например, углерод может присутствовать в сплавах черных металлов как в свободном состоянии — в виде графита, так и в связанном — в виде карбидов. В зависимости от этого свойства сплава весьма сильно изменяются. Поэтому наряду с общим содержанием углерода иногда определяют также количество свободного и связанного углерода в сплаве. Подобно этому, при анализе глин или бокситов, кроме общего содержания SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, химически связанной воды и т. д., определяют также, сколько SiO_2 присутствует в виде кварца и сколько — в виде различных силикатов. Определение отдельных соединений того или иного элемента, входящих в состав исследуемого объекта, составляет задачу так называемого фазового анализа. При фазовом анализе определяемое соединение каким-либо способом предварительно отделяют от других соединений данного элемента, присутствующих в анализируемом веществе, после чего это соединение анализируют.

Иногда вещества с одинаковым качественным и количественным составом обладают различными свойствами из-за различия

в структуре. Поэтому в некоторых случаях приходится проводить так называемый рентгеноструктурный анализ.

Аналитическая химия, и в частности количественный анализ, имеет огромное значение для науки и производства. Например, химическую формулу неизвестного вещества устанавливают по процентному содержанию его составных частей, найденному при анализе. Химический анализ является важнейшим методом исследования и применяется во всех областях науки, которые так или иначе соприкасаются с химией. Так, с помощью количественного анализа изучают не только состав земной коры, вод, атмосферы, но и внеземную материю. Количественный анализ широко используется в минералогии, геологии, физиологии, микробиологии, медицинских, агрономических и технических науках. Не менее важное значение имеет химический анализ в производстве. Инженер-технолог на любой стадии производственного процесса должен знать как качественный, так и количественный состав перерабатываемых материалов.

В настоящее время ни один из материалов не поступает в производство и не выпускается без данных химического анализа, характеризующих его качество и пригодность для тех или иных целей. На основании этих данных не только строятся все технологические расчеты процесса производства, но и определяется стоимость соответствующих материалов, лежащая в основе экономических расчетов.

Огромное значение имеет анализ технологического процесса (например, контроль плавки в металлургическом производстве и т. п.). Зная результаты такого анализа, технолог может наилучшим способом использовать сырье, устранить неполадки технологического процесса и тем самым предупредить возникновение брака.

Все это ясно показывает, что одним из важнейших участков производства на каждом заводе или фабрике является аналитическая лаборатория, осуществляющая химический контроль производства.

Приступая к количественному анализу, необходимо точно знать качественный состав исследуемого вещества; к качественному анализу приходится прибегать даже и тогда, когда наличие определяемого элемента в веществе заведомо известно, так как, только зная качественный состав его и примерное содержание компонентов, можно правильно выбрать метод количественного определения интересующего нас элемента.

На практике, однако, стоящая перед аналитиком задача обычно значительно упрощается благодаря тому, что качественный состав большинства исследуемых материалов (руд, сплавов, удобрений и т. п.) хорошо известен. Нередко известно даже и приблизительное содержание отдельных элементов в них.

Понятно, что в таких случаях не только отпадает необходимость в предварительном качественном исследовании вещества, но и сильно облегчается выбор наиболее подходящего метода количественного анализа.

§ 2. Методы количественного анализа

В количественном анализе обычно используют те же самые реакции ионов, которые применяются в качественном анализе. Так, для количественного определения хлора (вернее, хлорид-иона) его осаждают из раствора ионом серебра:

$$Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl\downarrow$$

На основе этой реакции хлорид-ион можно определять различными способами. Можно, например, отфильтровав и тщательно промыв выпавший осадок AgCl, осторожно прокалить (или высушить) его и точно взвесить. По массе осадка AgCl и его формуле нетрудно вычислить, сколько в нем содержится хлора.

Например, при анализе 0,0536 *г* NaCl осадок AgCl весил 0,1290 *г*; принимая во внимание, что 1 грамм-молекула (т. е. 143,3 *г*) AgCl содержит 1 грамм-атом (т. е. 35,45 *г*) Cl, можно написать:

в 143,3 *г* AgCl содержится 35,45 *г* Cl
в 0,1290 *г* AgCl » *x* *г* Cl

$$x = \frac{0{,}1290 \cdot 35{,}45}{143{,}3} = 0{,}03192 \text{ г}$$

Учитывая, что весь найденный хлор содержался раньше во взятой «навеске» (т. е. в отвешенном для анализа количестве) поваренной соли NaCl, легко вычислить процентное содержание хлора:

в 0,536 *г* NaCl содержится 0,03192 *г* Cl
в 100 *г* NaCl » *y* *г* Cl

$$y = \frac{0{,}03192 \cdot 100}{0{,}0536} = 59{,}6\%$$

Такой метод анализа называется *гравиметрическим* (*весовым*) *анализом*, поскольку о количестве определяемого элемента судят по массе продукта реакции.

Определить количество хлора в поваренной соли можно, однако, и иначе, а именно при помощи так называемого *титрования*, т. е. измерения объема раствора реактива ($AgNO_3$) точно известной концентрации, затрачиваемого на осаждение Cl^--ионов. Этих двух величин — объема и концентрации раствора реактива — вполне достаточно для вычисления содержания хлора в исследуемом веществе. Если, например, на осаждение всего хлора из раствора, полученного при растворении навески вещества в воде,

потребовалось 18,00 *мл* раствора $AgNO_3$, в 1 *мл* которого содержится 0,0085 *г* этой соли, то всего на реакцию затрачено, очевидно, 18,00·0,0085, т. е. 0,1530 *г* $AgNO_3$. Из уравнения реакции

$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

видно, что на осаждение 1 грамм-иона (т. е. 35,45 *г*) Cl затрачивается 1 грамм-молекула (т. е. 169,9 *г*) $AgNO_3$. Поэтому можно написать:

на осаждение 35,45 *г* Cl затрачивается 169,9 *г* $AgNO_3$
» » *x* *г* Cl » 0,1530 *г* $AgNO_3$

$$x = \frac{0{,}1530 \cdot 35{,}45}{169{,}9} = 0{,}03192 \text{ г Cl}$$

После этого, как и в предыдущем случае, остается рассчитать процентное содержание хлора во взятой навеске *.

Метод анализа, основанный на точном измерении объема (или массы) раствора реагента точно известной концентрации, затрачиваемого на реакцию, называется *титриметрическим анализом*. Важным преимуществом титриметрического метода является бóльшая скорость выполнения анализов, что на практике, например при контроле производства, имеет существенное значение.

В качественном анализе часто пользуются реакциями, сопровождающимися изменением окраски раствора. Например, при открытии Fe^{3+}-иона с помощью NH_4SCN или KSCN образуются растворимые в воде роданидные комплексы железа (III) темно-красного цвета. Цветные реакции широко используются и в количественном анализе. Метод, основанный на оценке интенсивности окраски раствора (визуально или с помощью соответствующих приборов) называется *фотометрическим анализом*.

Кроме реакций, связанных с изменением окраски, иногда применяют реакции, сопровождающиеся образованием малорастворимых веществ. О содержании определяемого элемента в растворе судят по интенсивности помутнения исследуемого раствора от действия каких-либо реагентов. Метод, основанный на этом принципе, называется *нефелометрическим*.

Фотометрическое (и нефелометрическое) определение возможно лишь при условии, что окраски (или помутнения) растворов не слишком интенсивны, поэтому для таких определений применяют сильно разбавленные растворы. Однако в ряде случаев современные приборы позволяют измерять высокую интенсивность окрасок растворов (т. е. определять сравнительно большие количества веществ).

На практике фотометрическими и нефелометрическими определениями особенно часто пользуются тогда, когда содержание соответствующего элемента в исследуемом объекте мало́ и когда вследствие этого методы гравиметрического и титриметрического анализа оказываются непригодными. Широкому распространению фотометрического метода способствует также экспрессность его, т. е. быстрота выполнения определения.

* Впоследствии будут использованы другие, более удобные методы вычислений.

Наряду с описанными выше методами количественного анализа применяют и ряд других методов. Из них следует отметить *газовый анализ*, сущность которого сводится обычно к определению объемов отдельных компонентов анализируемой газовой смеси при помощи, например, поглощения их теми или иными реагентами. О количестве поглощенной составной части судят по уменьшению объема газа. *Газоволюмометрический метод* анализа используют для определения того или иного элемента или вещества путем измерения объема газа, образующегося в результате химической реакции. Так, содержание углерода в чугунах и сталях определяют обычно по объему CO_2, получающейся при сжигании навески образца в токе кислорода при 1000—1250 °С в специальной электрической печи *.

Широкое распространение (особенно для анализа цветных металлов и сплавов) получил *электрогравиметрический метод анализа*. Для определения элемент (в свободном состоянии) выделяют путем электролиза на предварительно взвешенном электроде (некоторые элементы выделяются при электролизе в виде окислов, например MnO_2 или PbO_2). О количестве выделившегося элемента судят по увеличению массы электрода.

В методах *электрохимического анализа* сохраняется обычный принцип титриметрических определений (см. выше), но момент окончания соответствующей реакции устанавливают либо путем измерения электропроводности раствора (*кондуктометрический метод*), либо путем измерения потенциала того или иного электрода, погруженного в исследуемый раствор (*потенциометрический метод*), и пр. К электрохимическим методам относится и так называемый *полярографический метод*. В этом методе о количестве определяемого элемента (иона) в исследуемом растворе судят по вольт-амперной кривой (или «полярограмме»), получаемой при электролизе исследуемого раствора в особом приборе — полярографе.

В *радиометрических методах анализа*, в частности, основанных на использовании *меченых атомов*, применяют радиоактивные изотопы определяемых элементов. В методе «меченых атомов»

* Для измерения объема образовавшейся CO_2 выходящую из печи смесь газов $CO_2 + O_2$ пропускают через концентрированный раствор КОН, который поглощает CO_2:

$$2KOH + CO_2 \rightleftarrows K_2CO_3 + H_2O$$

О количестве CO_2 судят по уменьшению объема газовой смеси.

используется тождественность химических свойств радиоактивных и устойчивых изотопов и возможность по интенсивности излучения радиоактивных изотопов, измеряемой специальными счетными устройствами, судить о количестве их. Приведем пример. Для того чтобы установить, как распределяется фосфор между металлом и шлаком при плавке стали, вводят в металлургическую печь фосфат кальция, содержащий радиоактивный изотоп фосфора с периодом полураспада 14,3 дня. В процессе плавки отбирают пробы металла и шлака и измеряют при помощи счетного устройства их радиоактивность. Таким путем быстро и легко определяют, как распределяется фосфор между сталью и шлаком и от каких факторов это распределение зависит. Метод меченых атомов отличается высокой чувствительностью, что составляет одну из ценных его особенностей.

Рассмотренные выше методы количественного анализа подразделяются на *химические* и *физико-химические*. К первым относятся методы гравиметрического, титриметрического и газового анализа, ко вторым — колориметрические и нефелометрические, а также электрохимические методы. Кроме того, применяются физические методы количественных определений, например количественный спектральный анализ, и др.

В количественном анализе, как и в качественном, различают макро-, микро- и полумикрометоды.

При *макроанализе* берут сравнительно большие (около 0,1 *г* и более) навески исследуемого твердого вещества или большие объемы растворов (несколько десятков миллилитров и более). Основным рабочим инструментом в этом методе являются аналитические весы, позволяющие взвешивать с точностью до 0,0001—0,0002 *г* в зависимости от конструкции весов (т. е. 0,1—0,2 *мг*).

В микро- и полумикрометодах количественного анализа используют навески от 1 до 50 *мг* и объемы раствора от десятых долей миллилитра до нескольких миллилитров. Для микро- и полумикроопределений применяют более чувствительные весы, например микровесы (точность взвешивания до 0,001 *мг*), а также более точную аппаратуру для измерения объемов растворов или газов. Основными достоинствами микро- и полумикрометодов являются бóльшая скорость выполнения анализов и возможность проводить их, располагая очень малым количеством исследуемого вещества. Однако наиболее распространен все же макрометод, являющийся наиболее удобным методом для изучения количественного состава веществ.

В настоящем руководстве рассматривается методика только количественного макроанализа.

§ 3. Аналитические весы

В количественном анализе основным прибором являются весы. Нужно иметь в виду, что на весах измеряют массу вещества, а не вес, т. е. не силу тяжести.

Результаты анализа, выполненного любым методом, должны быть отнесены к определенному количеству исследуемого вещества, например выражены в процентах от его массы. Поэтому, приступая к анализу, обычно берут навеску вещества, т. е. отвешивают порцию, которую затем исследуют.

К взвешиванию прибегают и при других операциях количественного химического анализа, например при нахождении массы осадка, при приготовлении растворов точно известной концентрации и т. д.

Одним из важнейших требований, предъявляемых к количественному анализу, является получение достаточно точных результатов. Точность анализа определяется его целями и может быть в разных случаях различной. При аналитических работах средней точности погрешность определения не превышает обычно десятых долей процента измеряемой величины.

Указанная точность должна быть достигнута при исследовании сравнительно небольших навесок, так как работа с большими количествами вещества весьма неудобна и отнимает очень много времени. При работе с малыми навесками нужная точность определения может быть достигнута только при условии достаточной точности взвешивания.

Употребляемые в количественном макроанализе аналитические весы обычно позволяют взвешивать различные тела, массой не более 100—200 *г*, с точностью до 0,0002 *г*, т. е. до 0,2 *мг*.

Схема устройства таких весов наиболее распространенной конструкции показана на рис. 1 и 2.

Важнейшая часть их — коромысло — снабжено тремя призмами *1* и *2* из агата или хорошо закаленной стали (см. рис. 2, *а*). Средняя призма *2* своим ребром опирается на особую, тщательно отполированную площадку на колонке весов, сделанную также из агата. К двум крайним призмам при помощи особых подвесок, или «сережек» (см. рис. 2, *б*), подвешены чашки весов.

К середине коромысла прикреплена стрелка *3* (см. рис. 1), нижний заостренный конец которой при колебаниях весов движется вдоль шкалы *9* с делениями, находящейся внизу колонки. Для правильной работы весов необходимо, чтобы ребра всех трех призм были строго параллельны и лежали в одной плоскости; точность взвешивания на аналитических весах в значительной степени зависит от того, насколько остро отточены ребра всех трех призм и насколько хорошо отполированы поверхности, с которыми они соприкасаются.

При работе весов призмы и опорные площадки постепенно изнашиваются и точность взвешиваний понижается. Чтобы изнашивание было возможно меньшим, весы снабжают так называемым

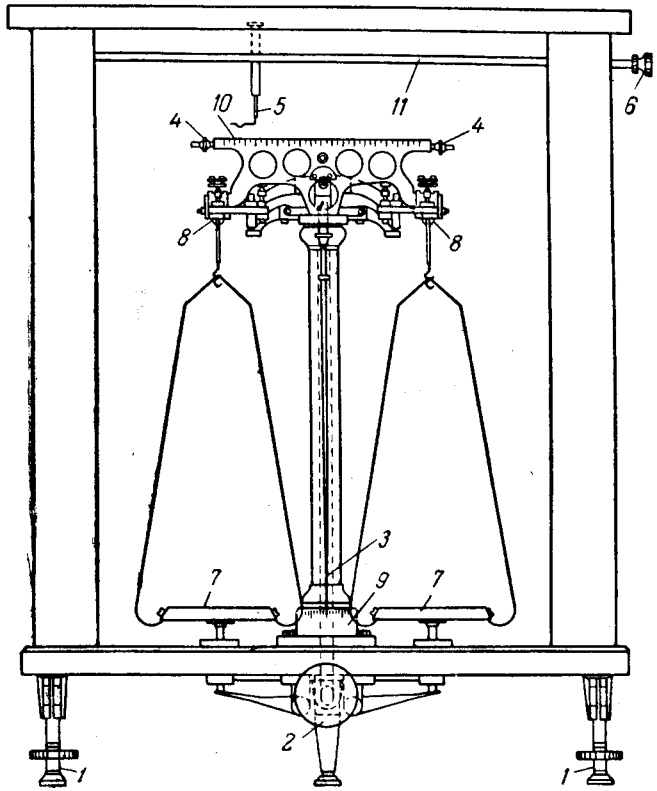


Рис. 1. Аналитические весы:

1 — установочные винты; *2* — дисковая рукоятка арретира; *3* — стрелка весов; *4* — грузики для регулирования нулевой точки; *5* — крючок для рейтера; *6* — головка горизонтального стержня; *7* — чашки весов; *8* — сережки; *9* — шкала для отсчета отклонений стрелки; *10* — шкала коромысла; *11* — горизонтальный стержень.

арретиром, т. е. приспособлением, позволяющим поднимать коромысло весов, или, как говорят, *арретировать* весы. Когда весы арретированы, призмы не касаются соответствующих опорных площадок. Дисковая рукоятка арретира *2* (см. рис. 1) прикреплена к нижней поверхности стеклянной или мраморной доски, на которой монтируется колонка и сам шкаф весов. Весы, на которых в данное время не работают, должны быть арретированы.

Особенно сильно весы изнашиваются от резких толчков и движений. Поэтому *при работе с аналитическими весами необходима*

крайняя осторожность, в частности, нельзя прикасаться к неарретированным весам. В соответствии с этим помещать на чашки весов или снимать взвешиваемый предмет и разновески можно только предварительно арретировав весы. Следует тщательно избегать резких толчков и при самом арретировании. Диск арретира поворачивают осторожно, плавно, приурочивая это движение к тому моменту, когда стрелка весов приближается к среднему делению шкалы.

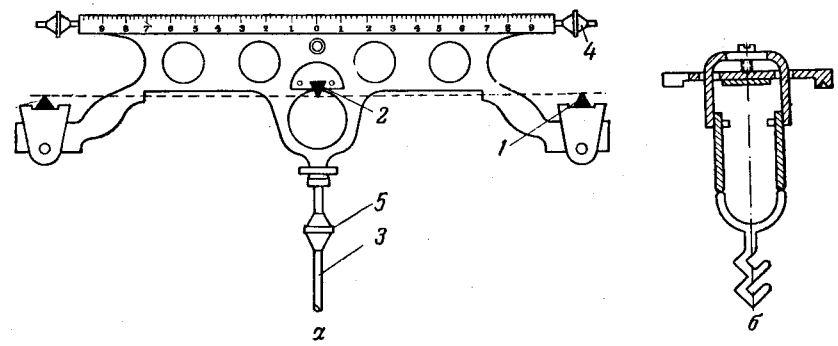


Рис. 2. Детали аналитических весов:

а — коромысло; *б* — сережка; *1* — боковые призмы: *2*—средняя призма; *3*—стрелка; *4*—грузик для регулирования положения нулевой точки; *5*—грузик для перемещения центра тяжести.

Весы помещены в застекленный шкаф, предохраняющий их от пыли, движения воздуха, дыхания работающего и т. п.

Основание весов опирается на установочные винты *1* (см. рис. 1), пользуясь которыми агатовые площадки приводят в горизонтальное положение по отвесу, прикрепленному с задней стороны к колонке весов. Для правильной работы весов необходимо, чтобы площадки были строго горизонтальными.

Чашки *7* весов делают из какого-нибудь легкого металла, который во избежание окисления никелируют либо покрывают слоем золота или платины.

Разновески для аналитических весов помещают в специальный ящик (рис. 3), где находится также пинцет, при помощи которого берут разновески, ставят их на чашки весов и снимают. Пинцет, которым берут разновески, должен быть снабжен роговыми кончиками. *Прикосновение руками к разновескам ни в коем случае не допускается.*

Во избежание коррозии и, следовательно, изменения массы, разновески покрыты слоем золота или платины. Мелкие разновески (доли грамма) сделаны из мало корродирующего на воздухе металла, например из алюминия или платины.

Разновески расположены в ящике в определенном порядке. Употребляются обычно две системы разновесок, отвечающие

числам 5 : 2 : 2 : 1 или 5 : 2 : 1 : 1. В соответствии с первой системой в ящике находятся гирьки в 50, 20, 20, 10, 5, 2, 2, 1 *г*, в соответствии со второй — 50, 20, 10, 10, 10, 5, 2, 1, 1, 1 *г*. Доли грамма делаются в той же системе, причем для того, чтобы мелкие разновески было легче отличать друг от друга, им придают различную форму. Например, разновески с цифрой 5 (т. е. 0,5 и 0,05 *г*) делают в виде правильных шестиугольников, разновески с цифрой 2 (т. е. 0,2 и 0,02 *г*) — в виде квадратов и разновески с цифрой 1 (т. е. 0,1 и 0,01 *г*) — в виде треугольников. Каждая мелкая разновеска имеет отогнутый под прямым углом край (или «ушко»), за который ее берут пинцетом.

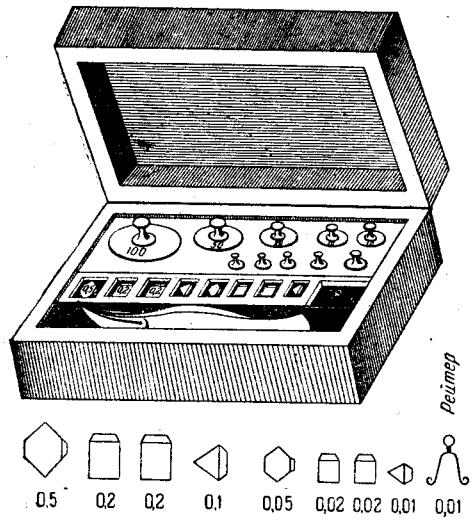


Рис. 3. Ящик с разновесками.

По окончании взвешивания каждую разновеску следует обязательно класть в предназначенное для нее гнездо ящика. Строгое соблюдение этого правила позволяет работающему контролировать правильность подсчета разновесок, который проводят сначала по пустым гнездам в ящике, а затем проверяют при снятии разновесок с весов. Такой контроль крайне необходим, так как всякая ошибка, допущенная при подсчете разновесок, делает негодным весь анализ, над которым работают иногда по нескольку дней.

Пользуясь разновесками, находят массу взвешиваемого предмета с точностью до 0,01 *г*. Тысячные и десятитысячные доли грамма определяют при помощи так называемого *рейтера*.

Рейтер представляет собой изогнутую, как показано на рис. 4, *а*, тонкую (обычно алюминиевую) проволочку массой 0,01 *г* или 0,005 *г*; проволочка перед взвешиванием должна быть при помощи пинцета подвешена за ушко на крючок *5* (см. рис. 1). Этот крючок прикреплен к горизонтальному стержню *11*, оканчивающемуся снаружи весов головкой *6*. Выдвигая и поворачивая этот стержень, рейтер можно поместить на коромысло в любой точке его.

На коромысле имеется шкала *10* с делениями, нумерация которых в весах разных типов различна.

В весах наиболее часто применяемого типа как раз над точкой опоры (т. е. над ребром центральной призмы) находится нулевое деление, а над точками прикрепления чашек (т. е. над ребрами

обеих крайних призм) — десятое деление. Таким образом, каждое плечо коромысла разделено на 10 равных частей, перенумерованных по порядку. Рейтер, помещенный на десятое деление, уравновешивает груз на противоположной чашке весов, равный его массе, т. е. 0,01 *г*. Если поместить рейтер на первое деление, то по закону рычага он уравновешивает груз в 10 раз меньший, т. е. 0,001 *г*, на второе — 0,002 *г*, на пятое — 0,005 *г* и т. д. Следовательно, каждое деление шкалы коромысла соответствует 0,001 *г*, т. е. 1 *мг*.

Расстояние между двумя соседними делениями, обозначенными цифрами, разделено на пять равных частей. Каждая из этих частей соответствует, очевидно, 0,0002 *г* (0,2 *мг*). Если, например, равновесие весов достигается при положении рейтера, изображенном на рис. 4, *б*, то отсчет по коромыслу равен 0,0056 *г*. При взвешивании это значение прибавляют к массе разновесок, помещенных на соответствующую чашку весов.

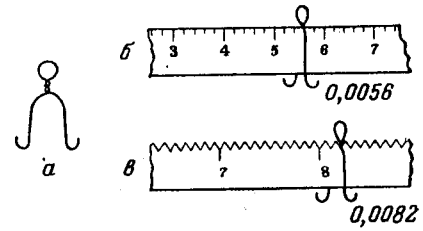


Рис. 4. Рейтер и отсчеты по шкале коромысла весов.

Наряду с описанными применяют также весы, у которых нуль шкалы помещен не в середине коромысла, а слева, над ребром левой призмы. Десятое деление у весов этого типа находится над ребром правой призмы, а над точкой опоры весов помещается пятое деление. Расстояние между делениями здесь вдвое больше, чем в весах с нулем посредине. Это позволяет каждое деление разделить уже не на 5, а на 10 частей, что вдвое увеличивает точность отсчетов по коромыслу.

Для удобства коромысло этого типа весов снабжено зубчиками, углубления которых соответствуют наименьшим делениям шкалы. Масса рейтера этих весов равна не 0,01 *г*, а 0,005 *г* (5 *мг*). Весы регулируют так, чтобы равновесие их в ненагруженном состоянии достигалось при помещении рейтера на нулевое деление шкалы.

Очевидно, что если переместить рейтер с нулевого деления шкалы на пятое (т. е. поместить его как раз над ребром центральной призмы), то это будет равносильно снятию 0,005 *г* с левой чашки весов или такому же увеличению нагрузки на правую чашку. Точно так же перемещение рейтера на десятое деление равносильно увеличению нагрузки на правую чашку еще на 0,005 *г*, а всего на 0,01 *г*.

Следовательно, в весах этого типа каждое большое деление шкалы (обозначенное цифрой) соответствует 0,001 *г* (т. е. 1 *мг*). Малые деления (число которых вдвое больше, чем у весов с нулем в середине шкалы) соответствуют, очевидно, уже не 0,0002 *г*, а 0,0001 *г*.

Таким образом, если весы находятся в равновесии при положении рейтера, изображенном на рис. 4, *в*, то отсчет по коромыслу равен 0,0082 *г*.

§ 4. Чувствительность, устойчивость, правильность и точность весов

Деление шкалы, против которого останавливается после прекращения колебаний стрелка весов, называется нулевой точкой в случае ненагруженных весов и точкой равновесия — в случае нагруженных весов *. При взвешивании необходимо добиться, чтобы обе указанные точки совпали, это и будет свидетельствовать о равенстве нагрузок на обе чашки весов.

Как проводить взвешивание, будет подробно рассмотрено в дальнейшем. Сейчас остановимся на вопросе о чувствительности весов.

Если на одну из чашек находящихся в равновесии весов поместить какой-либо небольшой добавочный груз, то точка равновесия сместится на то или иное число делений шкалы для отсчета отклонений стрелки. Чем это смещение больше, тем более чувствительными являются весы. Следовательно, о чувствительности весов можно судить, например, по тому, на сколько делений смещается точка равновесия весов под влиянием добавочного груза в 1 *мг*.

Точнее чувствительность весов выражается отношением

$$\frac{\operatorname{tg}\alpha}{p}$$

Здесь α — угол, на который отклоняется стрелка весов при переходе точки равновесия из одного положения в другое под влиянием добавочного груза p (рис. 5). Известно, что это отношение равно:

$$\frac{\operatorname{tg}\alpha}{p} = \frac{l}{gd} \qquad (1)$$

Из формулы (1) видно, что чувствительность весов $\operatorname{tg}\alpha/p$ возрастает: с увеличением длины плеча коромысла (l), с уменьшением массы (g) коромысла (вместе с чашками и их нагрузкой), с уменьшением расстояния (d) между точкой опоры и центром тяжести движущихся частей весов.

Чтобы весы были достаточно *устойчивыми*, т. е. чтобы коромысло весов, выведенное из положения равновесия, снова возвращалось к нему, а не оставалось в любом положении, которое ему придадут (безразличное равновесие), или не опрокидывалось (неустойчивое равновесие), центр тяжести должен находиться ниже точки опоры весов. Чем больше расстояние (d) между центром тяжести и точкой опоры весов, тем устойчивее весы.

* В действительности при взвешивании не дожидаются, пока стрелки весов остановятся, а судят о положении нулевой точки, или точки равновесия, по колебаниям стрелки, как это указано в § 6.

Казалось бы, что согласно формуле (1) для увеличения чувствительности весов нужно делать длину плеча коромысла (l) возможно большей. Однако в действительности удлинение плеч коромысла невыгодно, потому что при этом еще сильнее возрастает его масса (g), так как более длинное коромысло во избежание прогиба приходится делать значительно более массивным.

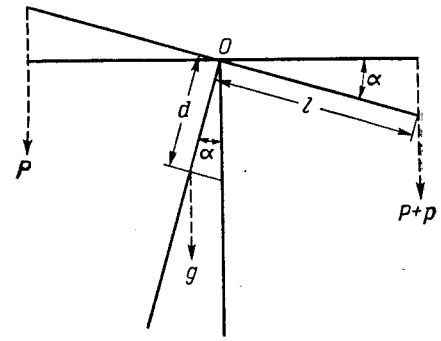


Рис. 5. Определение чувствительности весов.

Поэтому на практике для регулирования чувствительности весов изменяют расстояние между центром тяжести движущихся частей весов и их точкой опоры. Этого достигают перемещением находящегося на стрелке весов грузика *5* (см. рис. 2), который при помощи винтовой нарезки можно поднимать или опускать.

Поднимая грузик, очевидно, повышают центр тяжести, приближая его к точке опоры весов; чувствительность весов при этом возрастает. Однако не нужно забывать, что одновременно уменьшается устойчивость весов; точка равновесия поэтому начинает легко смещаться под влиянием различных внешних воздействий, в результате чего точность взвешивания может не только не увеличиться, но, наоборот, уменьшиться.

Кроме того, с уменьшением расстояния d период колебания весов увеличивается, вследствие чего взвешивание сильно замедляется. Отсюда следует, что повышать чувствительность весов путем изменения положения центра тяжести коромысла имеет смысл лишь до известного предела. Эта операция может проводиться только руководителем, *но ни в коем случае не самим студентом*.

Чувствительность весов выражается формулой (1) только при условии, если ребра всех трех призм находятся в одной горизонтальной плоскости. В действительности это условие почти никогда не соблюдается: если даже оно совершенно точно выполнено при изготовлении весов, под действием взвешиваемых грузов постепенно неизбежно происходит некоторый прогиб коромысла весов. Величина этого прогиба характеризуется углом β между горизонтальной плоскостью, проходящей через ребро центральной призмы, и линиями, соединяющими центральное ребро с боковыми. При

наличии прогиба зависимость чувствительности весов от других величин выражается более сложной формулой:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{pl\cos\beta}{gd + (2P - p)\, l \sin\beta} \qquad (2)$$

Здесь p — величина перегрузки на одной из чашек; P — величина нагрузки на чашки весов.

Из уравнения (2) видно, что чувствительность весов зависит также от величины нагрузки P и от угла прогиба β, убывая с возрастанием их. Из сказанного ясно, как важно не перегружать весы сверх допустимой для них (предельной) нагрузки, так как это вызовет значительный прогиб коромысла и повлечет за собой порчу весов.

Кроме чувствительности, следует также обращать внимание на правильность и точность весов. *Правильность* весов характеризуется величиной расхождения между результатами взвешивания на них и истинной массой тела. Для получения правильных показаний весов нужно, чтобы: а) плечи коромысла весов (т. е. расстояния между ребром центральной призмы и ребрами обеих боковых призм) были равны между собой; б) ребра всех трех призм были параллельны; в) массы обоих плеч коромысла вместе с чашками были одинаковы.

Под *точностью* весов понимают величину расхождений между результатами повторных взвешиваний на них одного и того же тела. Чем меньше различаются между собой эти результаты, тем точнее работают весы. Например, когда говорят, что точность обычных аналитических весов равна 0,0002 *г*, то это значит, что при правильной работе результаты повторных взвешиваний на них могут отличаться от результата первого взвешивания не более чем на 0,0002 *г*.

Весы могут работать точно, т. е. давать при повторных взвешиваниях очень близкие результаты, и в то же время эти результаты будут неправильными, если, например, весы неравноплечие. Как получить правильные результаты при взвешивании на неравноплечих весах, сказано в § 8.

Очень большое влияние на точность весов оказывает состояние призм и поверхностей, на которые они опираются. Так, если какая-либо призма затупилась, то она касается соответствующей поверхности не ребром, а более или менее широкой площадкой. Вследствие этого при колебаниях весов коромысло их может опираться то на один, то на другой край площадки, в результате чего положение точки равновесия весов изменяется и точность взвешиваний уменьшается.

Большое значение имеет также точность отсчетов положения стрелки весов при колебаниях. Поэтому в весах новейших конструкций колебания стрелки наблюдают при помощи лупы или микроскопа.

§ 5. Правила обращения с аналитическими весами

Приступая к взвешиванию, нужно помнить, что аналитические весы представляют собой точный физический прибор, обращение с которым требует весьма большой тщательности и осторожности.

Чтобы весы не портились и взвешивание давало точные результаты, строго соблюдайте следующие правила.

1. Перед каждым взвешиванием (или серией следующих друг за другом взвешиваний) проверьте состояние весов. Смахните мягкой кисточкой пыль с чашек и установите нулевую точку весов (см. § 6).

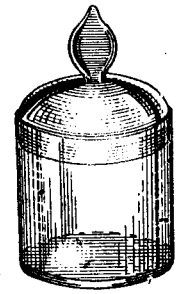


Рис. 6. Бюкс.



Рис. 7. Часовое стекло.

2. Какие бы неисправности ни были замечены при осмотре весов, что бы ни случилось с ними во время работы, ни в коем случае не пытайтесь исправлять весы самостоятельно, а обязательно обращайтесь к преподавателю.

3. Не допускайте никаких прикосновений к неарретированным весам. Взвешиваемый предмет и разновески кладите на чашки весов или снимайте, предварительно арретировав весы. Перемещать рейтер по шкале коромысла можно лишь после того, как весы арретированы. При арретировании диск арретира следует поворачивать медленно и осторожно.

4. Не сдвигайте весы с занимаемого ими места.

5. Никогда не нагружайте весы сверх установленной предельной нагрузки (обычно 100 *г*), так как это вызывает их порчу. В сомнительных случаях необходимо предварительно взвесить предмет на технических весах и только после этого приступить к взвешиванию на аналитических весах.

6. Не ставьте на весы влажных или грязных предметов. Не просыпайте и не проливайте ничего внутри шкафа весов.

7. Не кладите взвешиваемое вещество непосредственно на чашку весов. Не взвешивайте его на листке бумаги, так как, во-первых, бумага гигроскопична, а во-вторых, с нее не удается полностью (без потерь) перенести отвешенное вещество в сосуд, в котором его

будут растворять (часть вещества обязательно останется на бумаге!). Поэтому взвешиваемые вещества помещают либо в специальный весовой стаканчик с пришлифованной крышкой, называемый бюксом (рис. 6), либо на часовое стекло (рис. 7), либо, наконец, в тигель, пробирку и т. п.

8. Гигроскопичные вещества, а также жидкости, особенно выделяющие едкие, действующие на весы пары, взвешивайте обязательно в герметически закрытых сосудах (бюксах).

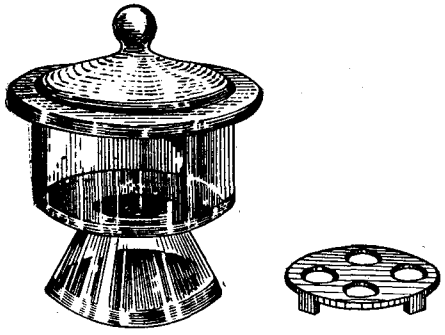


Рис. 8. Эксикатор и вкладка к нему.

9. Не взвешивайте горячих (или слишком холодных) предметов. Поставив на весы более горячий (или более холодный) предмет, тем самым несколько удлиняют (или укорачивают) соответствующее плечо коромысла, что вызывает неправильные показания весов. Кроме того, горячие предметы, нагревая соприкасающийся с ними воздух, вызывают движение его в направлении снизу вверх, поэтому чашка весов также движется вверх, вследствие чего погрешность взвешивания еще более увеличивается. Наоборот, при взвешивании холодных предмегов получается ток воздуха, направленный сверху вниз, и возникающая ошибка имеет противоположный знак.

Для того чтобы взвешиваемый предмет принял температуру весов, надо оставить его не менее чем на 20 *мин* около весов. Поскольку при выдерживании взвешиваемого предмета на воздухе возможно поглощение им заметного количества водяных паров и соответствующее увеличение его массы, предмет следует выдерживать в *эксикаторе* (рис. 8). В нижнее отделение эксикатора кладут куски свежепрокаленной окиси кальция CaO или (хуже) прокаленного хлорида кальция, поглощающих водяные пары, поэтому воздух в эксикаторе становится сухим, и помещенное в верхнее отделение эксикатора (на фарфоровую вкладку внутри его, на рисунке — справа) вещество не поглощает при охлаждении водяных паров.

Шлиф эксикатора должен быть хорошо смазан тонким слоем сплава вазелина с воском или парафином. Открывая эксикатор, крышку следует сдвигать в сторону, т. е. в горизонтальном направлении, а не поднимать кверху. Точно так же при закрывании эксикатора крышку постепенно надвигают сбоку. Перенося эксикатор с места на место, следует придерживать крышку большими пальцами обеих рук, так как она легко может упасть и разбиться.

10. При взвешивании пользуйтесь исключительно боковыми дверками шкафа весов. Передняя дверка шкафа, защищающая весы и взвешиваемый предмет от излучаемого работающим тепла и выдыхаемых им водяных паров и двуокиси углерода, должна быть все время закрыта.

11. Не касайтесь весов, разновесок или рейтера руками. Разновески следует класть и снимать специальны пинцетом с роговыми кончиками. Этим же пинцетом вешайте рейтер на крючок стержня или снимайте его.

12. Не перепутывайте разновесок. Каждую разновеску кладите обязательно в предназначенное для нее гнездо ящика.

13. Для ослабления влияния погрешностей взвешивания на результаты анализа все взвешивания проводите обязательно на одних и тех же весах, пользуясь одним и тем же набором разновесок.

14. Не облокачивайтесь на полку, на которой установлены весы, во избежание смещения и нарушения их горизонтальности.

15. Находитесь в весовой комнате только во время взвешивания.

§ 6. Взвешивание

Определение нулевой точки. Как указывалось, нулевой точкой называется то деление шкалы, против которого останавливается после прекращения колебаний стрелка ненагруженных весов.

Приступая к взвешиванию, прежде всего устанавливают нулевую точку весов, потому что она часто изменяется под влиянием различных случайных причин.

На практике, конечно, не дожидаются того момента, когда стрелка весов остановится, так как это сильно задержало бы взвешивание, а находят нулевую точку из наблюдений над отклонениями стрелки вправо и влево при ее колебаниях. Очевидно, что эти отклонения в обе стороны от нулевой точки не могут быть одинаковыми.

Самое определение нулевой точки весов проводится следующим образом. Не открывая дверок шкафа, осторожно поворачивают влево до отказа дисковую рукоятку арретира и наблюдают колебания стрелки. Нужно, чтобы отклонения ее от среднего деления не выходили в каждую сторону за пределы десятого деления шкалы для отсчета отклонения стрелки. Если нужного размаха стрелки сразу достигнуть не удалось, весы осторожно арретируют, после чего снова отпускают арретир.

Когда нужный размах достигнут, первые два колебания стрелки, вызванные толчком, во внимание не принимают. Начиная с третьего колебания, отсчитывают крайние положения стрелки по

шкале с точностью до десятых долей деления (учитываемых на глаз).

При отсчетах нулевым делением шкалы можно считать либо среднее деление ее, либо одно из крайних. В первом случае оба крайних деления шкалы отмечаются одной и той же цифрой (10). Поэтому для того чтобы показать направление отклонений стрелки, отклонения вправо от нуля считают положительными, а влево — отрицательными.

Если за нуль шкалы принимают одно из крайних делений ее, то другое крайнее деление обозначают цифрой 20, а среднее — цифрой 10. Надобность в отрицательных числах при этом отпадает.

Особенно удобно за нуль принимать крайнее правое деление шкалы, потому что тогда при возрастании массы разновесок, накладываемых на правую чашку весов, точка равновесия смещается в сторону возрастающих делений шкалы.

Колебания стрелки весов постепенно затухают вследствие сопротивления воздуха и трения. Чтобы учесть затухание колебаний, при определении нулевой точки весов делают *нечетное* число отсчетов, обычно 3 (или 5).

Предположим, что нуль шкалы находится справа и что наблюденные отсчеты при колебаниях стрелки ненагруженных весов были такими:

Отклонения влево	Отклонения вправо
$l_1 = 16{,}4$	$l_2 = 4{,}7$
$l_3 = 16{,}2$	
Среднее 16,3	

Следовательно, нулевая точка весов равна:

$$l_0 = \frac{16{,}3 + 4{,}7}{2} = 10{,}5$$

В том, что полученная величина (10,5) представляет собой действительно нулевую точку весов, нетрудно убедиться, подсчитав величины отклонений стрелки в ту и другую сторону от нее:

Отклонения вправо $10{,}5 - 4{,}7 = 5{,}8$ делений
» влево $16{,}3 - 10{,}5 = 5{,}8$ »

Нулевую точку можно также вычислить по формуле:

$$l_0 = \frac{l_1 + 2l_2 + l_3}{4} = \frac{16{,}4 + 2 \cdot 4{,}7 + 16{,}2}{4} = \frac{42}{4} = 10{,}5$$

Приведем пример нахождения нулевой точки в том случае, когда за нуль шкалы принято среднее деление ее и сделано 5 отсчетов:

Отклонения влево	Отклонения вправо
−5,0	+6,2
−4,6	+5,9
−4,4	
Среднее −4,7	Среднее +6,1

$$l_0 = \frac{-4{,}7 + 6{,}1}{2} = +0{,}7$$

Найденный результат показывает, что нулевая точка весов находится на 0,7 деления вправо от среднего деления шкалы.

Такое небольшое несовпадение нулевой точки с серединой шкалы не имеет значения. Если же оно слишком велико (например, превышает 2 деления), то весы нужно отрегулировать, пользуясь грузиками *4* (см. рис. 1). Конечно, делать это самим студентам не следует: весы, как правило, исправляет преподаватель.

При нахождении нулевой точки весов, у которых нуль шкалы коромысла расположен не в середине, а слева, нужно прежде всего поместить рейтер (0,005 *г*) на нулевое деление шкалы. Весы этого типа должны находиться в равновесии именно при таком положении рейтера.

При обычных аналитических работах определение нулевой точки (а также точки равновесия) можно значительно упростить, если пользоваться методом коротких качаний. Этот метод основан на том, что если стрелка весов отклоняется от среднего деления шкалы не более чем на 4 деления, то затухание колебаний становится незначительным и может во внимание не приниматься. Поэтому можно нулевую точку с достаточной точностью определить, сделав только два отсчета (один при отклонении вправо, другой — влево) и взяв из полученных величин среднее.

Взвешивание. Установив положение нулевой точки весов, приступают к взвешиванию. Арретируют весы и осторожно открывают боковые дверки шкафа. На левую чашку весов посредине ее ставят взвешиваемый предмет (тигель, бюкс, часовое стекло и т. п.), принявший температуру весов, и закрывают левую дверку. На правую чашку при помощи пинцета кладут разновески. Для ускорения взвешивания разновески следует помещать на весы обязательно в том порядке, в котором расположены в ящике, а не как попало.

Рассмотрим процесс взвешивания на конкретном примере. Пусть взвешивают бюкс. Начинают подбор разновесок с той, которая заведомо тяжелее бюкса, например с разновески в 20 *г*. Поместив ее на чашку весов, слегка поворачивают диск арретира так, чтобы только стало ясно, в какую сторону отклоняется стрелка. В данном случае она отклоняется влево. Следовательно,

разновеска действительно слишком тяжела. Арретировав весы, снимают ее и кладут следующую по порядку разновеску в 10 *г*. Предположим, она оказалась слишком легкой. Тогда, арретировав весы, добавляют следующую разновеску в 5 *г*. Этого оказывается много. Сняв ее, кладут далее 2 *г* (мало) и еще 2 *г* (тоже мало). Поскольку 5 *г* было уже много, прибавлять 1 *г* смысла не имеет. Вместо этого переходят к отысканию числа десятых и сотых долей грамма, что делают совершенно так же.

Добившись того, что чашка с разновесками начинает перевешивать от прибавления одной лишней сотой грамма (например, 14,78 *г* — мало, а 14,79 *г* — много), приступают к нахождению тысячных и десятитысячных долей грамма при помощи рейтера. Эту операцию проводят уже при закрытых дверках шкафа весов. Для нахождения этих долей существуют различные способы.

Способ совпадения. Поместив рейтер на крючок *5* горизонтального стержня (см. рис. 1), закрывают дверки шкафа. Далее, убедившись, что весы арретированы, при помощи горизонтального стержня *11* помещают рейтер на среднее (пятое) деление правого плеча коромысла. После этого, подняв крючок стержня вращением наружной головки *6* и опустив арретир, наблюдают колебания стрелки. В зависимости от того, в какую сторону она отклоняется больше, передвигают рейтер при помощи того же стержня вправо и влево, *не забывая при этом каждый раз арретировать весы.* Наконец, находят такое положение рейтера, при котором точка равновесия, определяемая так же, как нулевая точка, с достаточной точностью совпадет с ней.

Добившись этого, подсчитывают разновески по пустым гнездам ящика и записывают результаты подсчета. Затем проверяют правильность своей записи, снимая разновески с весов и помещая их обратно в ящик. После этого делают отсчет положения рейтера по шкале коромысла весов. Этот отсчет дает 3-й и 4-й десятичные знаки определяемой массы. Например, если подсчет разновесок дал 14,78 *г*, а отсчет по шкале коромысла равен 44, то масса взвешиваемого предмета равна 14,7844 *г*.

С какой точностью нужно добиваться совпадения точки равновесия с нулевой точкой, легко подсчитать, зная чувствительность весов. Действительно, ошибками, зависящими от несовпадения точки равновесия с нулевой точкой, можно пренебречь, если они не выходят за пределы точности весов, т. е. не превышают 0,2 *мг*. Если чувствительность весов равна, например, 3,0 *дел/мг*, то максимально допустимое расхождение определится из пропорции:

$$\begin{array}{l} 1\ мг \text{ соответствует } 3{,}0 \text{ делениям} \\ 0{,}2\ мг \quad » \quad x \quad » \end{array}$$

$$x = 3 \cdot 0{,}2 = 0{,}6 \text{ деления}$$

Следовательно, можно пренебречь разницей между точкой равновесия и нулевой точкой, если она не превышает $^1/_5$ чувствительности весов при данной нагрузке. Определение чувствительности весов рассматривается ниже.

Способ качаний. Находят два таких положения рейтера, отличающихся один от другого на одно большое деление шкалы (т. е. на 1 *мг*), из которых одно соответствует недогрузке, а другое перегрузке. Например, пусть 14,784 *г* оказалось недогрузкой, тогда как 14,785 *г* уже превышает массу взвешиваемого предмета, т. е. является перегрузкой, а действительная масса предмета равна какому-то промежуточному значению. Для нахождения числа тысячных и десятитысячных долей грамма обычным способом определяют точки равновесия весов при обоих положениях рейтера. Предположим, что полученные при этом данные таковы:

Недогрузка (14,784 *г*)	
влево	вправо
13,7	—
13,5	3,8
Среднее 13.6	

Перегрузка (14,785 *г*)	
влево	вправо
15,8	—
15,6	7,7
Среднее 15,7	

Точка равновесия

$$l_1 = \frac{13{,}6 + 3{,}8}{2} = 8{,}7$$

Точка равновесия

$$l_2 = \frac{15{,}7 + 7{,}7}{2} = 11{,}7$$

Следовательно, чувствительность весов равна 11,7 — 8,7 = 3,0 деления. Каждому делению соответствует, очевидно, масса, равная $^1/_3$ *мг* (цена деления шкалы).

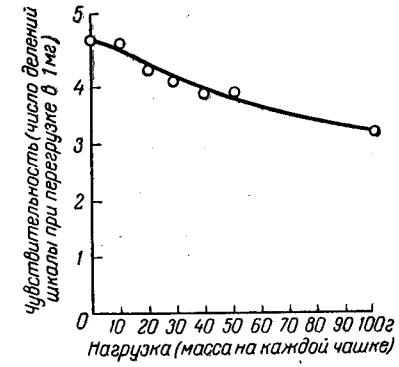


Рис. 9. Кривая чувствительности весов.

Если положение нулевой точки весов (l_0) равно 10,5, то для достижения равновесия нужно сместить точку равновесия из положения ее при недогрузке на 10,5 — 8,7 = 1,8 деления. А так как каждое деление шкалы соответствует $^1/_3$ *мг*, искомый добавочный груз равен $1{,}8 \cdot {}^1/_3 = 0{,}6$ *мг* = 0,0006 *г*. Следовательно, масса взвешиваемого предмета равна 14,7846 *г*.

Обозначив цену деления шкалы через S и заметив, что $S = 1/(l_2 - l_1)$, ход вычислений можно в общем виде представить следующими формулами:

$$x = S\,(l_0 - l_1)\ мг \qquad (1)$$

или

$$x = \frac{l_0 - l_1}{l_2 - l_1}\ мг \qquad (2)$$

где x — искомый добавочный груз (в *мг*), который надо прибавить к недогрузке, чтобы найти массу взвешиваемого предмета.

Как видно из формулы (2), чувствительность весов не остается постоянной, а несколько уменьшается с увеличением нагрузки. Поэтому чувствительность приходится или каждый раз определять на опыте, как было указано выше, или

раз навсегда определить для различных нагрузок (0, 10, 20, 30, 40, 50 *г* и т. д.). На основании полученных данных строят кривую чувствительности весов (рис. 9), по которой и находят чувствительность весов при данной нагрузке.

Способ качаний более удобен тогда, когда взвешивают какой-либо предмет в первый раз. Наоборот, при повторных взвешиваниях одного и того же предмета (например, тигля при доведении его до постоянной массы) удобнее пользоваться способом совпадения.

§ 7. Демпферные весы и взвешивание на них

Взвешивание сильно ускоряется, если проводить его на так называемых демпферных весах, например на весах АДВ-200.*

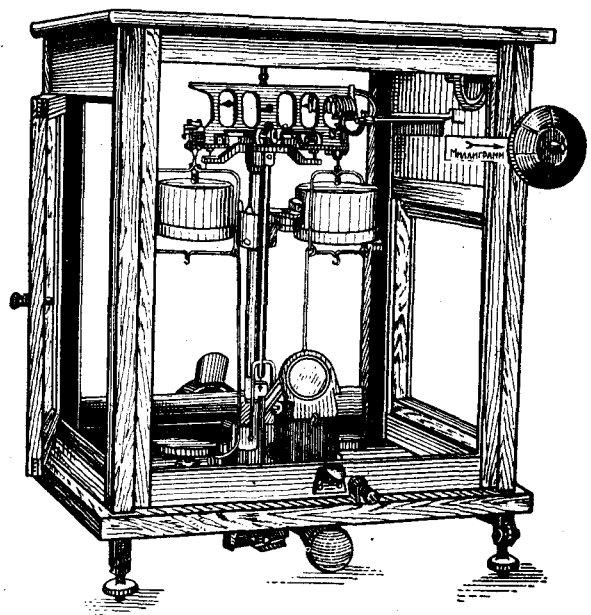


Рис. 10. Демпферные весы АДВ-200.

Основная особенность устройства этих весов заключается в том, что они снабжены воздушными успокоителями (демпферами), очень быстро останавливающими колебания стрелки весов. Эти весы имеют также автоматическое устройство для накладывания мелких разновесок и специальное приспособление для отсчета положения стрелки.

* Название АДВ-200 расшифровывается так: аналитические демпферные весы с предельной нагрузкой 200 *г*.

Демпферы представляют собой полые алюминиевые цилиндры, закрытые крышкой сверху и открытые снизу. Они подвешены при помощи крючков к сережкам и находятся, таким образом, над обеими чашками весов (в демпферных весах других систем демпферы иногда помещены под чашками весов). Демпферные цилиндры входят внутрь двух других алюминиевых цилиндров немного большего диаметра, открытых сверху и закрытых снизу. Эти цилиндры укреплены неподвижно на колонке весов. При опускании арретира вместе с коромыслом весов и чашками в колебательное движение приходят и демпферные цилиндры, которые вдвигаются внутрь наружных цилиндров или выдвигаются из них, благодаря чему создается воздушное торможение, почти сразу останавливающее колебания весов. При этом стрелка весов застывает в определенном положении, отвечающем нулевой точке (или точке равновесия, если весы нагружены).

На правой сережке коромысла перпендикулярно к нему укреплена горизонтальная планка для навешивания мелких разновесок общей массой от 10 до 990 *мг*. Эти разновески имеют вид колец. При помощи системы рычагов их навешивают на планку поворотом дисковой рукоятки, находящейся снаружи, на правой стороне ящика весов. Эта рукоятка представляет собой два вращающихся независимо друг от друга (в обе стороны) диска с нанесенными на них цифрами. Поворотом внешнего диска на планку можно навесить разновески в 100, 200, 300, ..., 900 *мг*. Это, очевидно, равносильно помещению на правую чашку весов соответственно 0,1, 0,2, 0,3, ..., 0,9 *г*. Точно так же при вращении внутреннего диска на планку навешиваются 10, 20, 30, ..., 90 *мг*, т. е. на правую чашку помещаются сотые доли грамма.

Общую массу помещенных таким образом разновесок находят с помощью неподвижного указателя (имеющего вид стрелы), расположенного около дисков. Если, например, против этого указателя на внешнем диске стоит цифра 8, а на внутреннем — цифра 3, это значит, что на планку или (что то же) на правую чашку весов помещено 830 *мг*, т. е. 0,83 *г*.

Миллиграммы и их десятые доли на этих весах определяют по величине отклонения стрелки. Это отклонение отсчитывают с помощью так называемого *вейтографа*, т. е. оптического приспособления со световым экраном, на котором видно увеличенное изображение микрошкалы, укрепленной на стрелке весов. Экран освещается специальным осветителем, помещенным в задней стенке шкафа и автоматически включающимся (через трансформатор) при повороте диска арретира.

Чувствительность весов отрегулирована таким образом, что при перегрузке одной из чашек весов на 10 *мг* стрелка с микрошкалой отклоняется от риски (вертикальной линии на экране микрошкалы) точно на 10 делений. Другими словами, если весы

были отрегулированы так, что при отсутствии нагрузки изображение нулевого деления микрошкалы на экране совпадало с риской (по которой проводят отсчеты), то при помещении на правую чашку 10 *мг* эта линия будет после прекращения колебаний стрелки точно совпадать с десятым делением шкалы *. Каждое деление шкалы, обозначенное цифрой, отвечает, следовательно, 1 *мг*. А так как расстояние между двумя соседними делениями разделено на десять равных частей, каждая из которых соответствует 0,1 *мг*, то отсчет по шкале на экране вейтографа дает число миллиграммов и их десятых долей, т. е. третий и четвертый десятичные знаки определяемой массы.

Из всего сказанного ясно, что взвешивание при употреблении демпферных весов значительно ускоряется и облегчается. Действительно, в этом случае не приходится делать отсчетов колебаний стрелки и вычислять нулевую точку и точку равновесия; становятся излишними также и операции с рейтером при нахождении тысячных и десятитысячных долей грамма, отнимающие довольно много времени. Они заменяются одним отсчетом по шкале на экране вейтографа. Кроме того, благодаря быстроте навешивания колец (разновесок) с помощью вращающихся дисков упрощается и ускоряется также и нахождение первых двух десятичных знаков определяемой массы. Точность демпферных весов — того же порядка, что и точность обычных аналитических весов.

Ускорение взвешивания, достигаемое с помощью демпферных весов, особенно важно для заводских лабораторий, осуществляющих контроль производства, при котором скорость выполнения анализов имеет нередко решающее значение.

Техника взвешивания на демпферных весах

1. Приступая к взвешиванию, прежде всего при помощи штепсельной вилки со шнуром включите осветитель.

2. Далее отрегулируйте положение нулевой точки. Для этого, не открывая дверок шкафа, осторожно поверните до отказа диск арретира. При этом автоматически включается лампочка осветителя и на экране вейтографа появляется увеличенное изображение микрошкалы, прикрепленной к стрелке весов. Пока стрелка колеблется, изображение микрошкалы перемещается вдоль экрана. Однако благодаря демпферам стрелка почти сразу останавливается и перемещение изображения микрошкалы прекращается. При ненагруженных весах нуль шкалы должен точно совпадать с вертикальной линией на экране (риской). Если такого совпадения нет, его нужно добиться, вращая в ту или иную сторону головку регулировочного винта, находящуюся снаружи, на нижней доске весов над диском арретира.

3. Поместив взвешиваемый предмет на левую чашку весов и накладывая на правую чашку разновески из ящика, обычным способом найдите число целых граммов в определяемой массе, т. е. проведите взвешивание с точностью до 1 *г*.

4. Затем, закрыв дверку шкафа, приступайте к нахождению десятых и сотых долей грамма. Для этого, поворачивая внешний диск, совмещайте неподвижный указатель с различными цифрами диска, каждый раз проверяя, в какую сторону отклоняется стрелка весов. Как и всегда, при наложении или снятии каких-либо разновесок, т. е. *при каждом повороте диска, необходимо предварительно арретировать весы.*

Когда число десятых долей грамма будет установлено, приступайте к нахождению сотых долей грамма, которое проводится с помощью внутреннего диска и ведется совершенно так же.

5. Найдя, как описано выше, определяемую массу с точностью до 0,01 *г*, поверните до отказа диск арретира и после прекращения колебаний сделайте отсчет положения вертикальной линии по шкале на экране. Крупные деления этой шкалы, соответствующие целым миллиграммам, обозначены цифрами со знаком плюс или минус. Знак плюс показывает, что величину сделанного отсчета нужно прибавить к массе помещенных на весы разновесок. Наоборот, если отсчет по шкале получается со знаком минус, величину отсчета нужно вычесть из величины массы разновесок.

Например, если на весы помещены разновески общей массой 11,83 *г*, а отсчет на экране равняется 2,7 *мг*, т. е. 0,0027 *г*, то если этот отсчет положителен, масса взвешиваемого предмета равна $11{,}83 + 0{,}0027 = 11{,}8327$ *г*. Наоборот, при отрицательном отсчете эта масса равнялась бы $11{,}83 - 0{,}0027 = 11{,}8273$ *г* *.

После окончания взвешивания снимите с весов взвешиваемый предмет и разновески. Для снятия мелких разновесок нулевые деления обоих дисков совместите с неподвижным указателем.

§ 8. Устранение влияния неравноплечести весов. Приведение массы тела к ее истинному значению (в пустоте)

Прямое взвешивание еще не дает вполне правильного представления об истинной массе тела, так как остаются неучтенными

* С течением времени чувствительность весов может несколько изменяться. В таком случае ее можно снова отрегулировать поворотом гайки, навинченной на вертикальный стержень, укрепленный посредине коромысла. Конечно, *эта регулировка ни в коем случае не должна проводиться самими студентами.*

* Когда отсчет превышает 5 *мг*, для получения более точного результата целесообразно увеличить нагрузку правой чашки весов на 10 *мг*, если отсчет положителен, или уменьшить ее на 10 *мг*, если он отрицателен. После этого делают новый отсчет, которым и пользуются при нахождении массы предмета.

погрешности, зависящие от фактической неравноплечести весов и от потерь массы вследствие взвешивания в воздухе. При большинстве обычных аналитических работ влияние этих погрешностей можно не учитывать, поскольку они одинаково (или почти одинаково) отражаются как на величине навески вещества (g), так и на количестве определяемого компонента (a).

Вследствие этого на окончательный результат анализа, т. е. на процентное содержание определяемого компонента, они не повлияют. Действительно, процентное содержание (p) вычисляется по формуле:

$$p = \frac{a}{g} 100\%$$

Если вследствие неравноплечести весов найденные массы (a и g) окажутся, например, на 1% меньше истинных, то, приняв во внимание это обстоятельство, мы придем к тому же результату, что и без учета его. В самом деле:

$$p = \frac{a + 0{,}01a}{g + 0{,}01g} 100 = \frac{1{,}01a}{1{,}01g} 100 = \frac{a}{g} 100\%$$

Однако в некоторых случаях требуется знать истинную массу вещества (или тела), причем влиянием погрешностей от неравноплечести весов и взвешивания в воздухе пренебречь уже нельзя. Это имеет место, например, при проверке разновесок, при определении емкости измерительных сосудов для жидкостей и газов (проводимом по массе вмещаемой ими воды), при установлении атомных весов элементов и т. д.

Знание истинной массы может иногда оказаться необходимым и при анализе. Например, содержание азота в селитре определяют путем измерения объема газа NO, образующегося при реакции:

$$NaNO_3 + 3FeCl_2 + 4HCl \longrightarrow 3FeCl_3 + NaCl + 2H_2O + NO\uparrow$$

Массу окиси азота NO вычисляют, исходя из найденного объема ее. Следовательно, компенсации ошибок взвешивания здесь уже произойти не может, и поэтому необходимо знать истинную массу взятой для анализа селитры.

Учитывая все изложенное выше, рассмотрим способы устранения погрешностей взвешивания.

Взвешивание с учетом неравноплечести весов. Как известно из физики, весы представляют собой равноплечий рычаг первого рода, и только при совершенно точном равенстве длин плеч коромысла показания весов могут быть правильными. Однако вполне точное осуществление этого условия на практике невозможно. Поэтому каждые весы приходится рассматривать как более или менее неравноплечие. Чтобы устранить влияние неравноплечести на результат взвешивания, применяют специальные способы взвешивания.

Способ двойного взвешивания. Взвешиваемый предмет помещают сначала на левую чашку весов, а разновески — на правую. Проведя взвешивание, получают массу P_1. После этого повторяют взвешивание, поместив предмет на правую чашку весов, а разновески — на левую. Если бы весы были совершенно равноплечими, эта масса совпала бы с найденной при первом взвешивании. Но вследствие неравноплечести весов в действительности получится несколько отличающаяся от первой масса P_2.

Обозначив действительную массу предмета через P, а длины правого и левого плеча коромысла соответственно через l_1 и l_2, по закону рычага можно написать:

$$l_2 P = l_1 P_1 \quad \text{(для 1-го взвешивания)}$$
$$l_1 P = l_2 P_2 \quad \text{(для 2-го взвешивания)}$$

Перемножив почленно эти равенства, получим:

$$l_1 l_2 P^2 = l_1 l_2 P_1 P_2$$

откуда

$$P = \sqrt{P_1 P_2}$$

Таким образом, действительная масса взвешиваемого предмета в воздухе равна среднему геометрическому из результатов обоих взвешиваний. Поскольку же последнее при мало различающихся между собой величинах P_1 и P_2 практически совпадает со средним арифметическим, вычисляемым значительно проще, принимают, что

$$P = \frac{P_1 + P_2}{2}$$

Способ замещения. Поместив взвешиваемый предмет на любую из чашек весов, уравновешивают его какой-либо тарой, помещенной на другую чашку. После этого взвешиваемый предмет снимают с весов, а вместо него на соответствующую чашку кладут столько разновесок, чтобы снова восстановилось нарушенное равновесие.

Так как взвешиваемый предмет и разновески помещают на одну и ту же чашку, т. е. действуют на одно и то же плечо коромысла, неравноплечесть весов роли не играет и действительную массу взвешиваемого предмета находят непосредственно.

Способ Д. И. Менделеева. Третий способ, предложенный Д. И. Менделеевым, заключается в следующем. На одну из чашек весов помещают какой-либо груз, по массе близкий к предельной нагрузке весов, и уравновешивают его разновесками, помещаемыми на другую чашку. Затем помещают взвешиваемый предмет на ту чашку, где находятся разновески, и снимают с нее столько разновесок, чтобы нарушенное равновесие восстановилось.

Масса снятых разновесок, очевидно, равна массе взвешиваемого предмета.

Приведение массы тела к ее истинному значению (в пустоте). Как следует из закона Архимеда, при взвешивании в воздухе взвешиваемые тела и разновески, посредством которых их взвешивают, теряют в весе столько, сколько весит вытесненный ими воздух. А так как объемы взвешиваемого тела и разновесок различны, то различными должны быть и потери в весе. Это обстоятельство, подобно неравноплечести весов, обусловливает погрешность при определении массы тела. Чтобы найти истинную массу тела, нужно ввести поправку на взвешивание в воздухе.

Нетрудно понять, что эта поправка должна быть равна разности объемов взвешиваемого тела и разновесок, умноженной на плотность (в $г/см^3$) воздуха ($\rho_в$). Если найденная масса взвешиваемого тела (а значит, и разновесок) равна P, а плотности его и разновесок равны соответственно ρ_m и ρ_p, то, учитывая, что объем всякого тела равен его массе, деленной на плотность, можно написать:

$$P_0 = P + \rho_в \left(\frac{P}{\rho_m} - \frac{P}{\rho_p} \right) \qquad (1)$$

где P_0 — искомая масса тела в пустоте (истинная масса тела).

Плотность воздуха зависит от давления, температуры и влажности воздуха и может быть вычислена по особой формуле. Однако при обычных аналитических работах надобности в этих вычислениях нет. С достаточной для практических целей точностью можно принять $\rho_в = 0{,}0012$ *г/см*³. Плотность латунных разновесок равна 8,4 *г/см*³, а алюминиевых 2,6 *г/см*³.

Рассмотрим числовые примеры приведения массы к массе в пустоте.

Пример 1. Привести к массе в пустоте массу осадка (плотность 5,6 *г/см*³), равную в воздухе 0,5000 *г*.

Решение. Учитывая, что взвешивание проводилось при помощи алюминиевых разновесок, по формуле (1) находим:

$$P = 0{,}5000 + 0{,}0012\left(\frac{0{,}5}{5{,}6} - \frac{0{,}5}{2{,}6}\right) = 0{,}5000 - 0{,}00012 = 0{,}49988 \text{ г}$$

Из примера видно, что величина поправки на взвешивание в воздухе (равная в данном случае 0,00012 *г*) лежит обычно за пределами точности взвешивания и может не приниматься во внимание.

При взвешивании больших масс, например при проверке емкости мерных сосудов, ошибка значительно увеличивается, и ее необходимо учитывать.

Пример 2. При взвешивании на технических весах воды, вмещаемой мерной колбой, получено 250,80 *г* при 20 °С. Привести массу воды к массе ее в пустоте.

Решение. Учитывая, что взвешивание проводилось латунными разновесками и что плотность воды при 20 °С равна 0,9982 *г/см*³, имеем:

$$P = 250{,}80 + 0{,}0012\left(\frac{250{,}80}{0{,}9982} - \frac{250{,}80}{8{,}4}\right) = 250{,}80 + 0{,}27 = 251{,}07 \text{ г}$$

Таким образом, истинная масса воды на 0,27 *г* отличается от кажущейся массы ее в воздухе. Эта разница настолько велика, что ею нельзя пренебречь, хотя взвешивание проводили на технических весах с точностью до 0,01 *г*.

§ 9. Проверка разновесок

Разновески для аналитических весов изготовляются с большой точностью, однако масса их с течением времени может измениться. Поэтому время от времени разновески необходимо проверять.

Следует отметить, что обычно интересуются не абсолютной, а относительной точностью массы разновесок. Другими словами, нужно, чтобы массы всех разновесок данного набора надлежащим образом соответствовали друг другу, т. е. чтобы, например, разновеска с номинальной массой в 1 *г* была ровно вдвое тяжелее разновески в 0,5 *г*, в 5 раз тяжелее разновески в 0,2 *г* и т. д.

Так как в наборе имеются разновески с одной и той же номинальной массой (например, по две разновески, помеченные цифрой 2, или по три — помеченные цифрой 1), то для отличия их некоторые из разновесок снабжают меткой в виде одной или двух точек, помещаемых около соответствующей цифры, другие же оставляют без метки.

При проверке разновесок необходимо исключить влияние неравноплечести весов, пользуясь, например, способом двойного взвешивания.

Самую проверку удобно проводить следующим способом.

Принимают (временно) массу рейтера равной точно 0,01 *г* и сопоставляют с ней массы всех остальных разновесок (табл. 1).

Прежде всего проверяют разновеску в 10 *мг* (0,01 *г*). Для этого помещают ее сначала на левую чашку весов, а рейтер — на десятое деление правого плеча коромысла. Наблюдают колебания стрелки и вычисляют точку равновесия весов. Предположим, что она равна 9,8 деления (l_1). Чтобы исключить влияние неравноплечести весов, перемещают разновеску на правую чашку, а рейтер — на десятое деление левого плеча коромысла и снова определяют точку равновесия весов. Пусть она оказалась равной 10,3 деления (l_2). Можно доказать, что

Таблица 1. **Примерные результаты проверки разновесок***

P_1	P_2	l_1 делений	l_2 делений	S, *мг*/деление	$P_1 - P_2$, *мг*	P, *г*	Δ *мг*
	Рейтер (эталон) — 10 *мг*	—	—	—	—	0,01000	0,00
	Рейтер	9,8	10,3	0,25	+0,06	0,01006	+0,06
10 *мг*	10 *мг* + рейтер	10,5	9,5	0,25	—0,12	0,01994	—0,07
20 *мг*	20 *мг*	9,8	10,3	0,25	+0,06	0,02000	—0,01
20 *мг*	10 *мг*	10,1	9,9	0,25	—0,03	0,04997	—0,05
50 *мг*	20 *мг*						
	20* *мг*	9,6	9,8	0,25	+0,03	0,10000	—0,04
100 *мг*	10 + 20 + 20* + 50 *мг*	9,2	10,0	0,25	+0,10	0,20007	—0,01
200 *мг*	100 + 50 + 20 + 20* + 10 *мг*	10,3	9,4	0,25	—0,11	0,19996	—0,12
200 *мг*	200 *мг*	9,5	10,3	0,25	+0,10	0,50013	—0,07
500 *мг*	100 + 200 + 200* *мг*	9,2	10,7	0,25	+1,19	1,00035	—0,04
1 *г*	100 + 200 + 200* + 500 *мг*	10,0	10,0	0,25	0,00	1,00035	—0,04
1* *г*	1 *г*	10,0	10,0	0,25	0,00	1,00035	—0,04
1** *г*	1 *г*	10,0	10,0	0,25	—0,01	2,00069	—0,09
2 *г*	1 + 1* *г*	10,2	10,4	0,25	+0,03	5,00177	—0,19
5 *г*	1 + 1* + 1** + 2 *г*	9,0	12,2	0,26	+0,41	10,00392	0,00
10 *г*	1 + 1* + 1** + 2 + 5 *г*	10,3	11,0	0,26	+0,09	10,00401	+0,09
10* *г*	10 *г*	9,9	12,4	0,29	+0,36	20,00829	+0,45
20 *г*	10 + 10* *г*	9,6	11,6	0,37	+0,37	50,02010	+0,50
50 *г*	1 + 1* + 1** + 2 + 5 + 10 + + 10* + 20 *г*						

*Алексеевский Е. В., Гольц Р. К., Мусакин А. П., Количественный анализ, Госхимиздат, 1957.

разность масс проверяемой разновески (P_1) и рейтера (P_2) равняется (в миллиграммах):

$$P_1 - P_2 = \frac{1}{2}(l_2 - l_1)\,S$$

где S — цена деления шкалы. Если чувствительность весов равна, например, 4 делениям на 1 *мг*, то $S = 1/4 = 0{,}25$ *мг* на 1 деление и

$$P_1 - P_2 = \frac{1}{2}(10{,}3 - 9{,}8)\,0{,}25 = +0{,}06 \text{ мг}$$

Таким образом, масса разновески в 10 *мг* больше массы рейтера на 0,06 *мг*, $P_1 = 10{,}06$ *мг* $= 0{,}01006$ *г*.

Далее переходят к проверке одной из разновесок массой 20 *мг* (без отметки). Для этого помещают ее на левую чашку весов, а на правую кладут уже проверенную разновеску массой 10 *мг* и рейтер (поместив его на десятое деление правого плеча коромысла).

Допустим, что положение точки равновесия l_1 равнялось 10,5 деления. Переменив далее разновески (вместе с рейтером) местами, получают новую точку равновесия $l_2 = 9{,}5$ деления. Следовательно, масса разновески в 20 *мг* (P_3) отличается от суммы масс (P_2) разновески в 10 *мг* и рейтера, уравновешивающих ее:

$$P_3 - P_2 = \frac{1}{2}(9{,}5 - 10{,}5)\,0{,}25 = -0{,}12 \text{ мг}$$

Так как разновеска в 10 *мг* весит 10,06 *мг*, то масса проверяемой разновески равна:

$$P_1 = 10 + 10{,}06 - 0{,}12 = 19{,}94 \text{ мг} = 0{,}01994 \text{ г}$$

Далее находят массу второй разновески массой 20 *мг*, отмеченной точкой (20·). При этом сравнивают ее массу с массой первой разновески в 20 *мг* (без точки) и после операций, аналогичных рассмотренным выше, вычисляют ее массу ($P = 0{,}02000$ *г*).

Массу разновески в 50 *мг* сравнивают с суммой масс трех разновесок: 20 *мг* + 20· *мг* + 10 *мг* и т. д. Таким образом находят массу P всех разновесок набора (см. предпоследнюю графу табл. 1), основываясь на допущении, что масса рейтера правильна, т. е. точно соответствует 10 *мг*.

Однако практически удобнее считать точно соответствующей номинальной массе не массу рейтера, который постоянно находится в работе и поэтому подвергается сравнительно быстрому изнашиванию, а массу какой-нибудь более крупной разновески, из тех, которые применяют сравнительно редко, например разновески в 10 или 50 *г*. Так, если принять массу разновески в 10 *г* (которая была найдена равной 10,00392 *г*) точно за 10 *г*, то массу всех остальных разновесок придется, очевидно, пропорционально изменить путем умножения на отношение 10 : 10,00392. После этого находят величины поправок (см. последнюю графу табл. 1), которые при взвешиваниях прибавляют (учитывая знак) к номинальным массам соответствующих разновесок. Например, если при каком-либо взвешивании были употреблены разновески в 5 *г* + 2 *г* + 1· *г* + 1·· *г* + 0,2 *г* + 0,02 *г* + 0,02· *г*, то общая величина поправки будет равна: $\Sigma\Delta = (-0{,}19 - 0{,}09 - 0{,}04 - 0{,}04 - 0{,}01 - 0{,}07 - 0{,}01) = -0{,}45$ *мг* $= -0{,}00045$ *г*. Следовательно, общая масса всех разновесок равна $9{,}24 - 0{,}00045 = 9{,}23955$ *г* $= 9{,}2395$ *г*.

Таблицу поправок помещают в ящик с разновесками или на стену около тех весов, для которых данный набор разновесок предназначен.

§ 10. Общие замечания о работе в лаборатории количественного анализа

Приступая к практическим занятиям по количественному анализу, студент должен помнить, что он работает в лаборатории точных измерений, где малейшая неаккуратность приводит к искажению результатов анализа, на который затрачено много труда и времени.

Строгое выполнение обычных правил, касающихся соблюдения порядка и чистоты в работе, приобретает здесь особенно важное значение. Следует внимательно следить за тем, чтобы рабочее место было всегда чистым и сухим. Нельзя загромождать его посторонними предметами. Все лишнее надо убирать, на столе должно находиться только то, что необходимо для проведения текущей операции.

Требуемая для данного определения посуда должна быть заранее подготовлена и тщательно вымыта. Расположить все нужное для анализа на столе необходимо так, чтобы случайно что-либо не задеть или не опрокинуть. Стаканы, колбы, чашки и другие сосуды во время проведения анализа должны быть прикрыты, чтобы в них не попадала пыль; все сосуды, содержащие растворы и твердые вещества, должны быть подписаны и пронумерованы, чтобы их нельзя было перепутать.

Работая в лаборатории, надо избегать резких движений. Немало анализов бывает испорчено потому, что перед самой последней операцией — взвешиванием полученного при анализе осадка — вследствие неловкого движения работающего или случайного столкновения его с соседом опрокидывают тигель, содержащий осадок. В результате весь анализ, над которым работали иной раз два — три занятия, приходится переделывать заново.

При выполнении отдельных количественных определений следует тщательно соблюдать установленную методику работы. Нужно помнить, что результаты анализа могут быть хорошими только тогда, когда строго соблюдаются все условия, при которых данная методика была разработана и проверена. Отклонения от этих условий всегда приводят к ошибкам и сильно уменьшают точность метода.

Не менее тщательно должны соблюдаться правила, касающиеся техники выполнения отдельных операций, например фильтрования, промывания, высушивания и прокаливания осадков и т. д. Какими бы незначительными ни казались некоторые из этих правил, следует помнить, что все они разработаны на основании огромного опыта многих химиков и что только при самом строгом их соблюдении может быть достигнута требуемая точность результатов анализа.

Нужно, чтобы безукоризненно правильное выполнение всех технических приемов работы сделалось привычным. Для достижения

этого необходимо первое время тщательно следить за правильностью выполнения каждой отдельной операции, за каждым своим движением при работе. Только тогда приобретаются навыки точного экспериментирования.

Одних этих навыков, однако, еще недостаточно. Правильному выполнению технических приемов анализа можно научить человека, даже вовсе не обладающего надлежащей химической подготовкой. Но он окажется совершенно беспомощным при малейшем отклонении от привычного шаблона. Такой работник не сможет, например, самостоятельно выбрать наиболее рациональные методы исследования данного вещества, разработать новый метод анализа, правильно истолковать полученные результаты и т. д. Все это требует основательного знания теории анализа, на изучение которой следует обратить самое серьезное внимание. Все наблюдения и данные по анализу нужно сразу же заносить в лабораторный журнал.

Ни в коем случае не разрешается делать записи на отдельных листках. Отдельные листки или клочки бумаги с необходимыми цифровыми данными могут быть легко утеряны, и тогда негодным оказывается сам анализ. При анализах, имеющих не учебный, а производственный характер, ведение лабораторного журнала имеет еще и другое значение: по нему, как по основному документу, проверяют полученные аналитиком результаты (иногда даже по истечении значительного времени), когда они почему-либо вызывают сомнение.

Порядок расположения записей будет показан на конкретных примерах при описании отдельных анализов. Здесь отметим только, что эти записи должны содержать все необходимые данные (результаты взвешиваний и измерений объемов, вычисления и т. д.) и должны вестись так, чтобы в них можно было легко разобраться при проверке результатов, полученных аналитиком.

Каждому определению отводят особую страницу, лучше даже две. На одной из них записывают данные непосредственных измерений и другие сведения (время выполнения анализа, примененный метод и т. д.), а на другой — все необходимые вычисления.

Числовые значения величин, с которыми приходится иметь дело аналитику, подразделяются на точные и приближенные. К точным относятся:

1) значения, принятые за постоянные, например атомные веса элементов, массовые числа изотопов и т. д.;

2) соотношения между единицами измерения, например в 1 *кг* содержится 1000 *г*;

3) результаты счета предметов или операций, например число известных элементов и их порядковые номера, число выполненных измерений и т. д.

К приближенным величинам относятся результаты, полученные при любых измерениях, в том числе и при измерении массы. Действительно, как бы точно мы ни старались взвешивать, всегда последняя цифра найденной массы будет недостоверной. Например, если взвешивая тигель на технических весах, мы нашли его массу равной 7,12 *г*, то это значит, что указанная масса находится в пределах между 7,11 и 7,13 *г*. Увеличив точность взвешивания, мы опять-таки найдем лишь приближенную массу тигля. Так, если при взвешивании того же тигля на аналитических весах было получено 7,1244 *г*, то, учитывая сказанное выше о точности взвешивания на аналитических весах, придется заключить, что масса тигля должна лежать в пределах 7,1242—7,1246 *г*. Из этих примеров видно, что последняя цифра полученной массы всегда оказывается недостоверной. То же самое наблюдается и при любых других измерениях, например при измерении объемов жидкостей или газов, при определении атомных или молекулярных весов.

Раз это так, то и *запись всех результатов измерений нужно вести таким образом, чтобы только последняя цифра в них была недостоверной.* Например, было бы совершенно неправильным, найдя в результате взвешивания на аналитических весах массу тигля, равную точно 7,12 *г*, так и записать ее. Указанное выше правило требует, чтобы эта масса была записана в виде 7,1200 *г*. Ведь взвешивая на аналитических весах, мы за правильность первых трех десятичных знаков числа 7,1200 можем ручаться. Недостоверной в этом числе является лишь его последняя цифра, а это как раз и соответствует правилу. Наоборот, если бы тот же результат был получен при взвешивании тигля на технических весах, точность которых не превышает 0,01 *г*, массу его пришлось бы записать в виде 7,12, но не в виде 7,120 или 7,1200 *г*.

Итак, соблюдение указанного правила позволяет аналитику в самой записи полученных им цифровых данных отразить степень их точности.

В заключение следует сказать несколько слов о технике безопасности в лаборатории количественного анализа. Все операции с ядовитыми газами и жидкостями (H_2S, Br_2, Cl_2, ртуть и ее соединения, соединения мышьяка и т. п.) необходимо проводить под тягой. С большой осторожностью нужно работать с фтористоводородной и хлорной кислотами. Первая может причинить серьезные ожоги, вторая взрывается при нагревании в присутствии органических веществ. Выпаривание всех сильных кислот и растворов, содержащих пахучие вещества, необходимо проводить в вытяжном шкафу, при отмеривании едких и ядовитых жидкостей нужно пользоваться мерными цилиндрами и специальными пипетками.

§ 11. Подготовка вещества к анализу

Прежде чем приступить к анализу, необходимо подготовить исследуемое вещество. При этом могут встретиться два случая:

1) требуется определить состав какого-либо чистого вещества;

2) требуется найти средний состав большой массы вещества, представляющего собой более или менее неоднородную природную смесь или продукт производства; с такими объектами работают, например, при анализе руд, шлаков, цементов, сплавов, почв, удобрений и т. д.

В первом случае подготовка вещества к анализу должна заключаться, очевидно, в очистке его от всевозможных примесей, т. е. в получении его в химически чистом состоянии. Твердые кристаллические вещества обычно очищают путем *перекристаллизации.*

Во втором случае, поскольку в результате анализа небольшой навески вещества хотят получить правильное представление о составе больших масс его (например, целой партии какого-либо продукта), важнейшей задачей подготовки вещества к анализу является получение так называемой *средней пробы* его, т. е. пробы, действительно характеризующей средний состав анализируемой партии.

Очистка вещества от примесей. Сущность операции перекристаллизации заключается в том, что очищаемое вещество растворяют в возможно малом количестве горячей воды, полученный раствор фильтруют для отделения от нерастворимых примесей, после чего фильтрат быстро охлаждают.

При охлаждении растворимость вещества обычно уменьшается и некоторая часть его выпадает из раствора в виде кристаллов. С другой стороны, загрязнявшие вещество растворимые в воде примеси, присутствуя в значительно меньших количествах, обычно при охлаждении не выкристаллизовываются, а остаются в маточном растворе. Отделив кристаллы от этого раствора фильтрованием и подсушив их между листами фильтровальной бумаги, получают вещество в более чистом состоянии.

Иногда при однократной перекристаллизации достигнуть этого не удается, тогда ее повторяют 2—3 раза. Встречаются, однако, материалы, даже многократная перекристаллизация которых не приводит к цели вследствие того, что соответствующая примесь участвует в построении кристаллической решетки очищаемого вещества, образуя с ним так называемые *смешанные кристаллы.*

Кроме перекристаллизации для очистки твердых веществ иногда применяют так называемую *сублимацию*, или *возгонку.* Процесс сублимации заключается в том, что очищаемое вещество (например, иод) при нагревании, не плавясь, переходит в пар, при охлаждении которого снова образуются кристаллы, уже свободные от нелетучих примесей.

Жидкости от растворенных в них твердых веществ очищают путем *перегонки*, или *дистилляции*; примером может быть общеизвестный процесс дистилляции воды, $GeCl_4$ и др.

Смеси жидкостей, в частности органических, разделяют путем *дробной*, или *фракционной*, перегонки. Подробнее она рассматривается в практических руководствах по органической химии.

Отбор средней пробы. Эта операция имеет весьма важное значение, так как от нее зависит большее или меньшее соответствие результатов анализа действительному составу анализируемого объекта. При неправильно отобранной средней пробе самый тщательный и точно выполненный анализ вещества теряет свою ценность.

Техника отбора средней пробы в отдельных случаях, в зависимости от агрегатного состояния материала и других его свойств, может быть совершенно различной. Для каждого типа анализируемого материала существуют специальные инструкции по проведению этой ответственной операции, составленные с учетом специфических особенностей взятого материала, его количества, назначения и т. п. Соответствующие инструкции приводятся в руководствах по техническому анализу. Здесь необходимо упомянуть лишь об общем принципе, лежащем в основе отбора средней пробы.

Принцип этот заключается в том, что *средняя проба должна быть составлена из возможно большего числа порций вещества, взятых совершенно произвольно из разных точек исследуемой партии.*

Чтобы понять причину этого, следует иметь в виду, что сырье, как правило, неоднородно. В различных своих частях, кусках и крупинках оно может в пределах данной партии быть весьма различным по составу. Очевидно, чем больше число порций данного вещества, отобранных из разных его частей или кусков, берут для составления средней пробы, тем больше будет вероятность того, что все случайные отклонения от среднего в ту или иную сторону компенсируют друг друга, и состав взятой пробы приблизится к среднему составу анализируемого вещества.

Полученная таким образом первичная средняя проба еще непригодна для непосредственного анализа, так как она и слишком велика и очень неоднородна. Поэтому ее измельчают (в результате чего увеличивается однородность вещества) и делят на части, например *квартованием.* Этот прием заключается в следующем: Куски отобранной, как описано выше, первичной средней пробы сначала измельчают примерно до размеров грецкого ореха, перемешивают и раскладывают ровным слоем так, чтобы получился квадрат. Его делят диагоналями на четыре треугольника, причем содержимое двух противоположных треугольников отбрасывают, а

двух других соединяют вместе, после чего подвергают дальнейшему измельчению.

Полученный при этом значительно более однородный материал снова подвергают квартованию и измельчению до тех пор, пока не останется около 25 *г* (иногда и больше) вещества. Затем его особенно тщательно измельчают и помещают в банку с притертой пробкой. Из полученного таким образом весьма однородного материала берут в дальнейшем навески для анализа.

В некоторых случаях при измельчении может происходить изменение определяемого вещества: оно может окисляться или частично терять кристаллизационную воду. Для предупреждения этого рекомендуется измельчение проводить быстро; иногда вещество измельчают под слоем жидкости, защищающей его от действия воздуха.

Взятие средней пробы металлов и сплавов описанным методом невозможно. В этом случае пробу берут в виде стружек или опилок особыми методами, которые обсуждаются в специальных руководствах.

§ 12. Материалы, применяемые для изготовления лабораторной посуды. Подготовка посуды к анализу

Наиболее важное значение при работах по химическому анализу имеет стеклянная посуда. Кроме нее, применяют также посуду и приборы из фарфора, кварца, платины, серебра и других материалов.

Стекло. Стекло по своему составу бывает различным. Не всякое стекло пригодно для химических работ. Лучшим сортом является жаростойкое стекло (так называемое пирекс), отличающееся сравнительно малым коэффициентом расширения, высокой температурой размягчения и большой химической устойчивостью. Хотя жаростойкое и другие устойчивые сорта стекла лучше сопротивляются разрушающему действию различных растворов, чем обычное стекло, все же вода и растворы, особенно горячие, действуют и на стекло этих сортов.

Наиболее сильно разрушают стекло щелочные растворы; кислые растворы (кроме содержащих HF) действуют на него даже слабее, чем чистая вода.

При нагревании всех стеклянных изделий необходимо избегать резкого изменения температуры, а также неравномерного нагревания их в разных частях*. Нагревать стеклянные сосуды следует только на асбестированной сетке, но не на голом огне.

* Бо́льшая или меньшая чувствительность к резким колебаниям температуры зависит от сорта стекла. Так, стекла марок Б-2 и № 846, из которых в большинстве случаев приготовляется химическая посуда, выдерживают быстрое охлаждение от 120—140 °С до комнатной температуры. Стекло пирекс не растрескивается при резком охлаждении от 220—240 °С до комнатной температуры.

Фарфор. Фарфоровая посуда (тигли, чашки, стаканы и пр.) выдерживает сравнительно высокую температуру. Фарфор устойчив к действию щелочей и других реактивов. Однако при сплавлении веществ со щелочами или карбонатами фарфоровые тигли (или чашки) частично разрушаются, и продукты этого разрушения в дальнейшем попадают в анализируемый раствор.

Чаще всего в лабораторной практике употребляются фарфоровые тигли, применяемые обычно для прокаливания осадков. Они в достаточной мере удовлетворяют требованиям, предъявляемым при анализах средней точности. Для более точных анализов необходимо использовать платиновые тигли.

Кварц. Во многих случаях вместо стеклянной посуды применяют посуду из плавленого кварца. Она чрезвычайно устойчива к резким изменениям температуры; кварц плавится при высокой температуре (около 1700 °С). Едкие щелочи и даже карбонаты щелочных металлов разрушают кварцевое стекло, кислоты же на него не действуют (кроме HF и отчасти H_3PO_4).

Изделия из плавленого кварца бывают двух сортов: прозрачные, подобно стеклу, и полупрозрачные.

Платина. Вследствие очень малой химической активности и высокой температуры плавления (1770 °С) платина является ценнейшим материалом для изготовления различных химических приборов и сосудов (тиглей, чашек, электродов для электрогравиметрических определений и т. д.). Однако, несмотря на большую устойчивость платины, хлор, бром, царская водка (смесь концентрированных HNO_3 и HCl), едкие щелочи ее разрушают. Платина образует сплавы со свинцом, сурьмой, мышьяком, оловом, серебром, висмутом, золотом и др. Соединения указанных элементов в платиновой посуде нагревать нельзя.

Платина соединяется с углеродом, кремнием и фосфором, причем становится хрупкой и быстро ломается. Поэтому платиновую посуду нельзя нагревать на светящемся (коптящем) пламени газовой горелки; нагревание ее следует вести так, чтобы внутренний синий конус пламени, содержащий углеводороды, не касался дна сосуда (тигля, чашки и т. п.). Платиновые тигли при прокаливании в них осадков берут щипцами с никелевыми или платиновыми наконечниками и помещают в треугольник из металлической проволоки, на которую надеты фарфоровые трубки, защищающие платину от соприкосновения с металлом, из которого сделана проволока.

Применение платиновой посуды сильно ограничено ее весьма высокой стоимостью.

Полиэтилен. В настоящее время в лабораториях применяют посуду из полиэтилена. Важнейшим ее преимуществом является химическая устойчивость к реактивам, в том числе к фтористоводородной кислоте.

Чистота посуды. Перед началом работы познакомьтесь по описанию в учебнике с тем, какая посуда и в каком количестве потребуется для данного определения. Необходимую посуду тщательно вымойте.

Чистота посуды имеет для количественного анализа огромное значение. Посуда может быть названа чистой, если на ней при самом внимательном рассмотрении нельзя заметить каких-либо загрязнений и если вода стекает со стенок ее ровно, нигде не оставляя капель. Появление капель наблюдается в тех случаях, когда поверхность стекла загрязнена жировыми веществами; присутствие этих веществ крайне нежелательно, так как выпадающие при реакции осадки обычно очень плотно прилипают к жировому слою, вследствие чего перенесение их на фильтр сильно затрудняется. Особенно вредно загрязнение жиром сосудов для точного измерения объемов, так как при выливании из них жидкости часть ее остается на стенках сосуда в виде капель и измерение объема становится неточным.

Стеклянную посуду моют следующим способом. Прежде всего в отмываемый сосуд наливают горячую воду и тщательно оттирают его внутри и снаружи особыми для каждого вида посуды щетками (ершами). Затем эту операцию повторяют, заменив воду раствором мыла или соды, после чего хорошенько промывают сосуд водопроводной водой. Если таким способом не удается хорошо отмыть сосуд и на его внутренних стенках остаются капли, его моют так называемой «хромовой смесью», т. е. смесью водного раствора бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ с концентрированной серной кислотой *. Для этого, налив хромовую смесь в очищаемый сосуд, хорошенько смачивают внутренние стенки сосуда и оставляют на некоторое время. После этого хромовую смесь следует слить обратно в содержащий ее сосуд; она может употребляться много раз.

Пользуясь хромовой смесью, надо соблюдать большую осторожность, так как смесь может причинить ожоги и прожечь одежду. Если хромовая смесь попала на руки или на лицо, необходимо пострадавшее место тотчас же промыть большим количеством воды, а затем раствором $NaHCO_3$.

Вместо хромовой смеси можно употреблять для мытья посуды смесь равных объемов приблизительно 0,1 н. раствора $KMnO_4$ и концентрированный H_2SO_4. Употребляют также щелочной раствор $KMnO_4$, спиртовые растворы KOH или NaOH и др. Для очистки от жира лучше всего применять растворы едких щелочей. В отдельных случаях можно применять синтетические моющие вещества.

* Для приготовления хромовой смеси в фарфоровом стакане растворяют 5—6 *г* бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в 10 *мл* воды и в полученный раствор *осторожно* вливают 100 *мл* концентрированной H_2SO_4 (*но не наоборот!*).

После окончания обработки хромовой смесью (или другими названными выше реактивами) сосуд следует тщательно вымыть водопроводной водой и, наконец, ополоснуть изнутри несколько раз небольшим количеством (5—10 *мл*) дистиллированной воды. Вытирать сосуд изнутри полотенцем не следует, так как при этом он неизбежно снова загрязнится. Вообще химическую посуду вытирают только снаружи, если же она должна быть сухой также и внутри, ее помещают в специально предназначенный для этой цели сушильный шкаф, обогреваемый газовой горелкой или электрическим током. Однако обычно в этом нет необходимости.

Иногда для очистки посуды прибегают к *пропариванию*. Для этого очищаемый сосуд надевают на трубку показанного на рис. 11 прибора, через которую в него поступает струя пара из колбы с кипящей водой. Конденсирующаяся на стенках сосуда вода стекает через воронку обратно в колбу. Пропаривание продолжают до тех пор, пока на стенках очищаемого сосуда уже не будет заметно капель. При этой операции достигается не только тщательная очистка сосуда, но и выщелачивание из стекла растворимых составных частей его, что иногда необходимо.

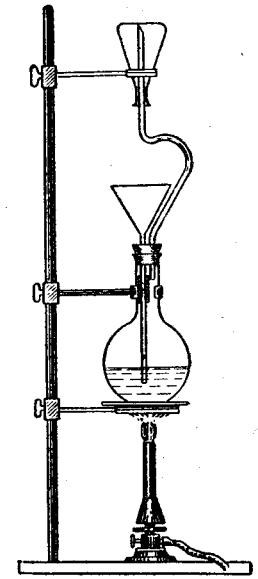


Рис. 11. Пропаривание стеклянной посуды.

Фарфоровые тигли, в которых прокаливают осадки, очищают горячей разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, затем хромовой смесью и водой. Нередко при этом осадки (например, Fe_2O_3, CuO), окрашивающие тигель, удалить не удается, так как они сплавились с глазурью фарфора. Однако такие тигли можно употреблять для дальнейшей работы.

Платиновые изделия (тигли, чашки и т. п.) должны быть предварительно очищены. Их моют одной соляной или одной азотной кислотой (но *не смесью их*!). Если такая очистка не помогает, то в платиновом сосуде расплавляют пиросульфат калия и держат его в расплавленном состоянии 5—10 *мин*, затем расплавленную массу выливают на сухой камень или на металлическую пластинку, а платиновый сосуд обрабатывают соляной кислотой.

§ 13. Ошибки в количественном анализе

С какой бы тщательностью ни проводилось то или иное количественное определение, полученный результат, как правило, всегда

несколько отличается от действительного содержания определяемого вещества, т. е. содержит некоторую ошибку.

По своему характеру ошибки анализа подразделяются на: 1) систематические ошибки; 2) случайные ошибки; 3) промахи.

Систематические ошибки. Систематическими ошибками называют погрешности, одинаковые по знаку, происходящие от определенных причин, влияющих на результат либо в сторону увеличения, либо в сторону уменьшения его. Систематические ошибки можно обычно предусмотреть и устранить их или же ввести соответствующие поправки. Отметим следующие виды систематических ошибок.

Ошибки методические. Эти ошибки зависят от особенностей применяемого метода анализа, например от не вполне количественного протекания реакции, на которой основано определение, от частичной растворимости осадка, от соосаждения вместе с ним различных посторонних примесей, от частичного разложения или улетучивания осадка при прокаливании, от гигроскопичности прокаленного осадка, от течения наряду с основной реакцией каких-либо побочных реакций, искажающих результаты титриметрических определений, от свойств примененного при титровании индикатора и т. д. Методические ошибки составляют наиболее серьезную причину искажения результатов количественных определений, устранить их трудно.

Ошибки, зависящие от применяемых приборов и реактивов. Сюда относятся, например, ошибки, связанные с неравноплечестью или недостаточной точностью весов, с употреблением непроверенных разновесок или сосудов для точного измерения объемов. К этой же категории относятся ошибки, происходящие в результате загрязнения раствора продуктами разрушения стекла или фарфора, из которых сделана применяемая при анализе посуда; ошибки, происходящие от присутствия в употребляемых реактивах определяемого элемента или веществ, мешающих определению.

Ошибки оперативные. Оперативные ошибки происходят от неправильного или недостаточно тщательного выполнения аналитических операций. Сюда относится, например, недостаточное промывание осадков, приводящее к постоянному завышению результатов, иногда — излишнее промывание осадков, приводящее к систематическим потерям. Систематические ошибки появляются также в результате недостаточной или чрезмерной продолжительности прокаливания осадков, недостаточно тщательного перенесения осадков из стакана в тигель, неправильного способа выливания растворов из пипеток и т. п.

Ошибки индивидуальные. Эти ошибки зависят от индивидуальных особенностей самого аналитика, например от его неспособности точно улавливать момент перемены окраски при титровании, и т. д. К индивидуальным ошибкам следует отнести также так называемые *психологические ошибки*, заключающиеся в некоторой предвзятости, часто встречающейся у студентов. Например, при повторных взвешиваниях или титрованиях из двух смежных делений шкалы весов или бюретки * студент нередко старается брать не то деление, которое ближе подходит к определяемым массе или объему, а то, которое более совпадает со сделанными ранее определениями. Разумеется, это только снижает точность результатов анализа, а подчас может сделать их и вовсе неприемлемыми. Поэтому нужно поставить себе за правило — быть как можно объективное и не допускать никакой предвзятости при оценке результатов опыта.

Ошибки, зависящие от применяемых приборов и реактивов, оперативные и индивидуальные, могут быть учтены и сведены до ничтожно малых величин.

Случайные ошибки. Случайными называются неопределенные по величине и знаку ошибки, в появлении каждой из которых не наблюдается какой-либо закономерности. Они могут быть, например, вызваны изменением температуры, влажности воздуха, случайными потерями вещества и т. п.

Случайные ошибки происходят при всяком измерении, и в том числе при любом аналитическом определении, как бы тщательно оно ни проводилось. Наличие их сказывается в том, что повторные определения того или иного элемента в данном образце, выполненные одним и тем же методом, дают, как правило, не одинаковые, а несколько различающиеся между собой результаты.

В отличие от систематических ошибок случайные ошибки не могут быть учтены или устраненены введением каких-либо поправок. Однако они могут быть значительно уменьшены при увеличении числа параллельных определений (см. ниже). Влияние случайных ошибок на результат анализа может быть учтено теоретически, путем обработки результатов, полученных в серии параллельных определений данного элемента, с помощью методов математической статистики (см. § 14).

Промахи. Промахами называются грубые ошибки, сильно искажающие результат анализа. Сюда относятся, например, ошибки, зависящие от неправильного подсчета разновесок или отсчета по шкале весов при взвешивании, от неправильного отсчета по шкале бюретки при титровании, от проливания части раствора или просыпания части осадка при определении и т. п. Из-за промахов результат данного определения становится неверным, и потому он отбрасывается при выводе среднего из серии параллельных определений.

---

* Бюреткой называется измерительный сосуд для жидкостей, которым пользуются при титровании.

Правильность и точность (воспроизводимость) анализа. Под правильностью в анализе понимают близость полученного результата к истинному значению. Точность результата — это его воспроизводимость, которая характеризуется разбросом ряда отдельных измерений, проведенных одним и тем же методом. Разброс оценивается по отношению к среднему результату измерений или к истинному значению определяемой величины.

Следовательно, анализ считается выполненным тем более точно, чем меньше результаты параллельных определений различаются между собой, т. е. чем выше воспроизводимость.

Следует заметить, что эта терминология не является общепринятой. Так, до сих пор вместо термина *точность* в химической литературе часто применяют термин *воспроизводимость*, а вместо термина *правильность* пользуются термином *точность*. В частности, такая терминология была принята и в первом издании настоящего учебника. Недостатком ее является расхождение с терминологией, общепринятой в метрологии и математической статистике. Такое расхождение является тем более недопустимым, что в настоящее время применение методов математической статистики при обработке результатов анализов становится все более необходимым в практике. В соответствии с этим в ряде работ, посвященных вопросу об учете влияния случайных ошибок на результат анализа, устаревшая терминология заменена терминологией, применяемой в математической статистике и метрологии. Считая это вполне целесообразным, автор ввел новую терминологию в настоящий учебник.

Нетрудно понять, что хорошая точность анализа не может служить доказательством его правильности. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим следующий пример. Положим, что при ряде повторных титрований равных объемов исследуемого раствора щелочи раствором соляной кислоты были израсходованы весьма близкие между собой объемы ее; это указывает на хорошую точность выполнения анализа. Однако для получения окончательного результата анализа необходимо по затраченному объему раствора HCl и его концентрации вычислить из уравнения реакции соответствующее количество определяемой щелочи. Если концентрация раствора HCl была в свое время определена неверно, то эта ошибка в качестве постоянной систематической ошибки отразится на всех результатах отдельных определений и, несмотря на хорошую воспроизводимость, полученные результаты будут совершенно неправильными.

Таким образом, *по точности результата анализа можно судить о его правильности только при отсутствии систематических ошибок.* Но, не переоценивая значения точности, не следует все же забывать, что хорошая точность свидетельствует об отсутствии сколько-нибудь значительных случайных ошибок при выполнении анализа. Такие ошибки (и даже промахи) могут быть у самого опытного и добросовестного аналитика, поэтому *всякое определение, как правило, проводят по крайней мере дважды, из двух навесок вещества* (*параллельные определения*). Анализ считают

выполненным удовлетворительно лишь при условии хорошей воспроизводимости результатов отдельных определений; из этих данных берут среднее арифметическое, которое и принимают за окончательный результат анализа.

В математической теории ошибок доказывается, что ошибка среднего арифметического из n определений в $\sqrt{n}$ раз меньше ошибки единичного определения. Однако это справедливо только при условии, если ошибки являются случайными, и поэтому значения их колеблются в обе стороны от значения измеряемой величины, т. е. они меньше или больше ее.

Между тем при анализе могут встретиться случаи, когда соответствующие ошибки имеют только один знак. Например, результаты взвешивания какого-либо гигроскопичного вещества будут всегда больше, но не меньше истинной массы. Понятно, что среднее арифметическое будет больше отклоняться от истинного значения массы вещества, чем наименьшая из полученных масс. Очевидно, что ошибки, с которыми здесь имеют дело, не являются в действительности случайными, а носят систематический характер.

Ошибки количественных определений, как и при любых других измерениях, можно выражать различно. По способу выражения они разделяются на абсолютные и относительные.

В большинстве случаев интерес представляет не абсолютная, а относительная ошибка определения.

Абсолютная ошибка. Разность между полученным результатом и истинным (или наиболее достоверным) значением определяемой величины, выраженная в абсолютных единицах, называется абсолютной ошибкой. Допустим, что в кристаллическом хлориде бария было найдено 14,70% кристаллизационной воды. Из формулы $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ легко вычислить, что в действительности хлорид бария должен содержать 14,75% кристаллизационной воды. Следовательно, абсолютная ошибка определения (D) равна:

$$D = 14{,}70 - 14{,}75 = -0{,}05\%$$

Относительная ошибка. Отношение абсолютной ошибки к истинному значению определяемой величины называется относительной ошибкой. Чаще всего ее выражают в процентах, умножая указанное отношение на 100. Например, в рассматриваемом случае относительная ошибка (D_0) равна:

$$D_0 = \frac{-0{,}05}{14{,}75} \cdot 100 = -0{,}34\%$$

Очевидно, что при такой же величине абсолютной ошибки относительная ошибка будет тем меньше, чем больше истинное значение определяемой величины. Так, если ту же абсолютную ошибку ($\pm 0{,}05\%$) мы сделали бы при определении бария в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$,

то, поскольку содержание его равно 56,20%, относительная ошибка в этом случае равнялась бы:

$$D_0 = \frac{\pm 0{,}05}{56{,}20} \cdot 100 = \pm 0{,}09\%$$

Если истинное значение определяемой величины неизвестно, то вместо него берут среднее арифметическое (x) из результатов проделанных определений и сравнивают с ним каждый из результатов (x_i). Полученные величины ($d = x - x_i$) называются отклонениями от среднего значения отдельных результатов. По ним можно (как это будет подробнее разъяснено в § 14) судить о точности результатов анализа. Отклонения от среднего значения можно представить также либо в абсолютных единицах, либо в относительных, принимая за 100% величину соответствующего среднего значения.

Влияние ошибок отдельных измерений на результат анализа. При количественных определениях приходится проводить несколько отдельных измерений, например взятие навески и определение массы полученного осадка (или объема раствора реактива, израсходованного на реакцию при объемных определениях) и т. д. При вычислении результата анализа ошибки отдельных измерений так или иначе складываются и обусловливают ошибку всего анализа. Как именно происходит суммирование ошибок отдельных измерений, зависит от того, какие математические действия проводятся с соответствующими величинами при вычислении результатов анализа.

Приведенные ниже формулы иллюстрируют правила сложения ошибок в различных случаях:

$$r = nxy \qquad \Delta r = \Delta x + \Delta y \qquad (а)$$

$$r = n\,(x : y) \qquad \Delta r = \Delta x - \Delta y \qquad (б)$$

$$r = n\,(x \pm y) \qquad \Delta r = n\left(\frac{x}{r}\,\Delta x \pm \frac{y}{r}\,\Delta y\right) \qquad (в)$$

$$r = nx^a y^b \qquad \Delta r = a\,\Delta x + b\,\Delta y \qquad (г)$$

Здесь Δx и Δy — относительные ошибки отдельных измерений величин x и y; Δr — относительная ошибка результата вычисления (r); n — фактор, практически свободный от ошибки (такими факторами являются, например, атомные и молекулярные веса, ошибка которых ничтожна по сравнению с другими ошибками).

Рассмотрим пример, иллюстрирующий применение приведенных формул. Положим, что навеска 0,5000 *г* какого-либо вещества растворена в воде и объем полученного раствора доведен до 250,0 *мл*. Требуется вычислить концентрацию (C) данного вещества в растворе. Она, очевидно, равна:

$$C = \frac{g}{V} = \frac{0{,}5000}{250{,}0} = 0{,}002\ г/мл$$

где g — навеска, *г*; V — объем раствора, *мл*.

Вычислим, с какой точностью определена эта концентрация, если взвешивание проводилось на аналитических весах с точностью до $\pm 0{,}0002$ *г*, а измерение объема раствора содержит ошибку, равную $+0{,}5$ *мл*. Относительная ошибка взвешивания в данном случае равна:

$$\Delta g = \frac{\pm 0{,}0002 \cdot 100}{0{,}5000} = \pm 0{,}04\%$$

Относительная ошибка при измерении объема составляет

$$\Delta V = \frac{+0{,}5 \cdot 100}{250{,}0} = +0{,}2\%$$

Отсюда, применяя формулу (б), получим:

$$\Delta C = \Delta g - \Delta V = \pm 0{,}04 - (+0{,}2)$$

Следовательно, относительная ошибка, допущенная при приготовлении раствора заданной концентрации (0,002000 *г/мл*), колеблется в пределах от —0,16% до —0,24% (в зависимости от того, какой знак имеет ошибка взвешивания Δg при взятии навески).

Компенсация ошибок. Из формулы (б) (см. выше, мелкий шрифт) видно, что если при вычислении результатов анализа одну из измеренных величин приходится делить на другую, то ошибки отдельных измерений могут частично или полностью компенсировать друг друга. Такая компенсация ошибок весьма выгодна, и нужно стараться выполнять определения так, чтобы она имела место. Именно поэтому необходимо все взвешивания проводить на одних и тех же весах с одним и тем же набором разновесок. Ведь при вычислении результатов анализа придется найденное по массе осадка количество определяемого элемента делить на величину взятой навески. Будет происходить тем большая компенсация ошибок взвешивания, чем идентичнее были условия этих взвешиваний. Выше говорилось также, что именно вследствие компенсаций ошибок (взвешивание на одних и тех же весах) можно во многих случаях не считаться с неравноплечестью весов, а также не вводить поправок на взвешивание в воздухе.

§ 14. Обработка результатов анализа

Как уже указывалось (§ 13), для уменьшения влияния случайных погрешностей на результат анализа обычно проводят не одно, а два и более определения интересующего нас элемента в данном веществе. Как правило, ни при одном из этих определений не получается истинного значения определяемой величины, так как все они содержат ошибки. Поэтому *задачей анализа является нахождение наиболее вероятного значения определяемой величины и оценка точности полученного результата.*

При отсутствии систематических ошибок, когда число измерений (n) очень велико (стремится к бесконечности), наблюдается так называемое нормальное (по закону Гаусса) распределение случайных ошибок, графически представленное на рис. 12. При построении графика по оси абсцисс откладывают значения определяемой величины (x), а по оси ординат — соответствующие вероятности получения их при анализе *. Из приведенной на рис. 12 кривой видно: а) наиболее

* Вероятностью какого-либо события в математике называют отношение числа случаев, при которых это событие имело место, к общему числу наблюдавшихся случаев. Так, если из 20 проделанных определений данный результат (например, $x = 1{,}50\%$) наблюдался в четырех случаях, то вероятность получения этого результата равна $\alpha = 4 : 20 = 0{,}2$ (или 20%). Вероятность $\alpha = 1$ соответствует полной достоверности, а вероятность $\alpha = 0$ показывает невозможность данного события.

вероятным значением определяемой величины является среднее арифметическое $\bar{x}$ из n раз проделанных определений x_i; отсюда $\bar{x} = \Sigma x_i/n$; б) отклонения от среднего арифметического со знаком плюс и со знаком минус одинаково вероятны; в) малые отклонения более вероятны, чем большие.

Важное значение для суждения о точности определения имеют среднее отклонение и среднее квадратичное отклонение единичного результата. Среднее отклонение ($d_{ср}$) представляет собой среднее арифметическое отдельных отклонений от средней величины, причем знаки этих отклонений во внимание не принимают. Следовательно, если абсолютные значения отдельных отклонений обозначить через $[d_1]$, $[d_2]$, ..., $[d_n]$, а число определений — через n, то среднее отклонение равно:

$$d_{ср} = \frac{\Sigma[x_i - \bar{x}]}{n} = \frac{[d_1] + [d_2] + \ldots + [d_n]}{n} = \frac{\sum [d_i]}{n} \qquad (1)$$

Чем меньше полученное значение $d_{ср}$, тем, очевидно, точнее выполнено определение, т. е. тем меньше результат его искажен *случайными* ошибками. В математической теории ошибок доказывается, однако, что более правильное представление о значении случайных ошибок дает так называемое *стандартное отклонение* σ, вычисляемое по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n}} \qquad (2)$$

Пользуясь этой величиной, можно вычислить вероятную случайную ошибку анализа.

В теории ошибок доказывается, что при большом числе определений можно с вероятностью, или, как говорят, *с надежностью* $\alpha = 0{,}997$, утверждать, что случайная ошибка определений не выйдет за пределы $\pm 3\sigma$. Другими словами, при очень большом количестве определений результат x, выходящий за пределы $\bar{x} \pm 3\sigma$, получился бы только в трех случаях из каждых 1000 определений.

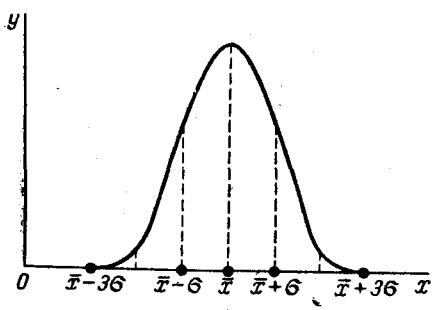


Рис. 12. Нормальное (по закону Гаусса) распределение случайных ошибок.

Если удовольствоваться меньшей надежностью α, то значительно большее число результатов x выйдет за пределы границ, обусловленных величиной σ. Например, при $\alpha = 0{,}95$ вероятность того, что значение каждого результата x будет находиться в пределах $\bar{x} \pm 2\sigma$ равна 95%, иначе говоря, из 100 результатов уже 5 могут находиться вне этих границ. Соответственно при $\alpha = 0{,}68$ возможные колебания x составляют $\bar{x} \pm \sigma$, а при $\alpha = 0{,}50 - \bar{x} \pm \frac{2}{3}\sigma$ и т. д. Итак, практически все случайные колебания определяются значениями x_i, заключающимися в пределах $\bar{x} \pm 3\sigma$. Поэтому ошибки, превышающие 3σ, следует рассматривать как промахи.

Приведенные выше выводы, основанные на классической теории ошибок, справедливы только тогда, когда число определений очень велико ($n \to \infty$). На практике при анализе всегда имеют дело с небольшим (конечным) числом определений, так что классическая теория ошибок здесь неприменима. Поэтому при учете влияния случайных ошибок на результаты анализа приходится пользоваться новейшими методами математической статистики, разработанными для не-

большого числа определений. При этом, как и в классической теории, ошибка оказывается пропорциональной среднему квадратичному отклонению, обозначаемому буквой S и равному:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \qquad (3)$$

Относительное стандартное отклонение равно:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \qquad (4)$$

Особый интерес представляет стандартное отклонение среднего результата $\bar{x}$ или, что то же самое, стандартное отклонение среднеарифметической величины $\bar{x}$

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \qquad (5)$$

В данном случае имеется в виду, что если были бы проведены еще раз серии определений, для которых получили бы средние значения $\bar{x}_1, \bar{x}_2 \ldots, \bar{x}_n$, то стандартное отклонение стало бы равным $S_{\bar{x}}$; тем самым по одной серии определений величины $\bar{x}$ можно вычислить стандартное отклонение среднего значения $\bar{x}$ без проведения дополнительных серий определений. Но поскольку число n невелико, для установления доверительного интервала (ε_α) стандартного отклонения среднего результата $S_{\bar{x}}$ при заданной надежности α необходимо $S_{\bar{x}}$ умножить на t_α, зависящую не только от надежности α, но и от числа определений n:

$$\varepsilon_\alpha = S_{\bar{x}} t_\alpha = \frac{S}{\sqrt{n}} t_\alpha \qquad (6)$$

Границы, внутри которых может заключаться каждая определяемая величина x_i (границы доверительных интервалов), определяются формулой:

$$x_i = \bar{x} \pm \varepsilon_\alpha = \bar{x} \pm S_{\bar{x}} t_\alpha \qquad (7)$$

Величины t_α вычислены для всевозможных значений α и n; их можно найти в специальных таблицах *.

Рассмотрим такой способ вычисления на конкретном примере **.

При определении хрома в стандартном образце стали № 146 были получены результаты, приведенные в табл. 2.

При математической обработке этих результатов прежде всего находят среднее арифметическое $\bar{x}$ и отклонения отдельных результатов от среднего, а также среднее отклонение $d_{ср}$. Затем вычисляют квадраты отдельных отклонений и их сумму (Σd_i^2). Подставляя эту величину, а также значение n в уравнение (3), получим:

$$S = \sqrt{\frac{0{,}0019}{4}} = 0{,}022\%$$

Следует заметить, что с достаточной для практических целей точностью S можно вычислить также по формуле:

$$S \approx 1{,}25 d_{ср}$$

---

* См. Романовский В. И., Основные задачи теории ошибок, Гостехиздат, 1947.

** Дымов А. М., Технический анализ руд и металлов, Металлургиздат, 1949, стр. 36.

Таблица 2. **Содержание хрома в стандартном образце стали № 146**

№ определения	Содержание хрома, %	Среднее арифметическое, $\bar{x}$	Отклонение от среднего $d=(x_i-\bar{x})$	Квадраты отклонений от среднего $d_i^2=(x_i-\bar{x})^2$
1	1,12		1,13 — 1,12 = —0,01	$0{,}01^2 = 0{,}0001$
2	1,15		1,13 — 1,15 = +0,02	$0{,}02^2 = 0{,}0004$
3	1,11	5,66 : 5 = 1,13%	1,13 — 1,11 = —0,02	$0{,}02^2 = 0{,}0004$
4	1,16		1,13 — 1,16 = +0,03	$0{,}03^2 = 0{,}0009$
5	1,12		1,12 — 1,13 = —0,01	$0{,}01^2 = 0{,}0001$
$n=5$	$\sum x_i = 5{,}66$		$d_{ср} = 0{,}018\%$	$\sum d_i^2 = 0{,}0019$

Так, в данном случае

$$S \approx 1{,}25 \cdot 0{,}018 = 0{,}022\%$$

Находим значение множителя t_α по табл. 3. При пользовании таблицей нужно иметь в виду, что в ней вместо числа определений даны величины K, которые на единицу меньше n: $K = n - 1$. Если задаться надежностью $\alpha = 0{,}95$ (что вполне достаточно в большинстве случаев), то в соответствующем значению этой надежности вертикальном столбце на пересечении его с горизонтальным рядом, соответствующем $K = 4$, находим значение $t_\alpha = 2{,}78$. Подставив его в уравнение (7), получим:

$$\varepsilon_\alpha = \pm \frac{2{,}78 \cdot 0{,}022}{5} = \pm 0{,}027\%$$

Полученное значение вероятной ошибки ε_α характеризует точность анализа, т. е. влияние случайных ошибок на результат. Доверительные границы, в пределах которых может заключаться значение определяемой величины x, равны:

$$x = 1{,}13 \pm 0{,}027$$

т. е. 1,103 — 1,157

Если бы мы задались надежностью $\alpha = 0{,}99$, то получили бы

$$\varepsilon_\alpha = \pm \frac{4{,}60 \cdot 0{,}022}{\sqrt{5}} = \pm 0{,}045\%$$

$$x = 1{,}13 \pm 0{,}045$$

что соответствует интервалу от 1,085 до 1,175%.

Из таблицы 3 значений t_α видно, что они быстро уменьшаются при возрастании числа определений n. Это уменьшение, как и увеличение значений $\sqrt{n}$, должно вызывать уменьшение величины ε_α и суживать доверительные границы для определяемой величины x. Особенно сильно это должно сказаться при малых значениях n, например при переходе от двух определений к трем, четырем или пяти определениям, так как именно в этих случаях значения t_α и $\sqrt{n}$ уменьшаются особенно быстро с возрастанием n. В дальнейшем это убывание происходит все медленнее и медленнее, и очень скоро наступает момент, когда повышение точности определения оказывается настолько незначительным, что не оправдываются связанные с увеличением числа определений затраты труда, времени и реактивов.

Таблица 3. **Величины t_α при различных значениях надежности (α) и числа определений (n)**

$K=n-1$	α					
	0,5	0,7	0,9	0,95	0,99	0,999
1	1,00	1,96	6,31	12,71	63,66	636,62
2	0,82	1,34	2,92	4,30	9,92	31,60
3	0,76	1,25	2,35	3,18	5,84	12,94
4	0,74	1,19	2,13	2,78	4,60	8,61
5	0,73	1,16	2,01	2,57	4,03	6,86
6	0,72	1,13	1,94	2,45	3,71	5,60
7	0,71	1,12	1,89	2,36	3,50	5,40
8	0,71	1,11	1,86	2,31	3,35	5,04
9	0,70	1,10	1,83	2,26	3,25	4,78
10	0,70	1,09	1,81	2,23	3,17	4,59
20	0,69	1,06	1,72	2,09	2,84	3,85
30	0,68	1,05	1,70	2,04	2,75	3,65
60	0,68	1,05	1,67	2,00	2,66	3,46
120	0,68	1,04	1,66	1,98	2,62	3,37
∞	0,67	1,04	1,64	1,96	2,58	3,29

Еще раз напомним, что *величины ε_α, вычисляемые описанным выше способом, характеризуют только влияние случайных, но не систематических ошибок анализа.* Анализ может оказаться совершенно неправильным, несмотря на хорошую точность, т. е. на малую величину ε_α, если при анализе были какие-либо систематические ошибки. Отсутствие систематических ошибок может быть установлено сопоставлением разницы между полученным при анализе средним арифметическим ($\bar{x}$) и истинным содержанием (a) определяемого элемента, т. е. ошибки $\Delta = \bar{x} - a$ с ε_α. Если $\Delta < \varepsilon_\alpha$, то систематические ошибки отсутствуют. Наоборот, если $\Delta \geqslant \varepsilon_\alpha$, то имеют место систематические ошибки.

Истинное содержание определяемого элемента в химически чистых веществах может быть вычислено по их формулам. Для искусственно составленных смесей обычно тоже можно вычислить величину a, исходя из количества отдельных элементов в смеси и их формул. Наоборот, точное содержание отдельных элементов в различных природных объектах или продуктах производства нам не известно, и приходится судить о нем на основании результатов анализов, которые всегда содержат те или иные виды ошибок. В этом случае за истинное содержание какого-либо элемента принимают наиболее достоверное среднее значение из ряда определений его, проведенных с величайшей тщательностью несколькими различными методами в разных лабораториях. Например, стандартный образец стали № 146, согласно приложенному к нему паспорту, исследован на содержание хрома пятью различными методами в пяти ведущих лабораториях СССР, причем получены результаты, находящиеся в пределах 1,12—1,16%. Среднее арифметическое из всех полученных результатов (1,14%), называемое *установленным содержанием* данного элемента, и принимается за истинное содержание его (a).

Установленным содержанием пользуются во всех случаях применения данного стандартного образца на практике, например при проверке новых методов анализа, при контроле тщательности работы лаборантов, при установке титра (т. е. точной концентрации) употребляемых при титровании «рабочих растворов» каких-либо реактивов и т. д.

Установленным содержанием следует пользоваться и при решении вопроса о правильности результатов данного анализа (или применяемого метода). Так, в рассматриваемом случае имеем: $a = 1{,}14\%$ и $\bar{x} = 1{,}13\%$. Следовательно, правильность определения хрома может быть охарактеризована ошибкой

$$\Delta = \bar{x} - a = 1{,}13 - 1{,}14 = -0{,}01\,\%$$

Сопоставляя полученное значение Δ со значением ε_α (для $\alpha = 0{,}95$), мы видим, что $0{,}01 < 0{,}027$, т. е. что расхождение результата анализа с истинным значением определяемой величины меньше, чем вероятная случайная погрешность анализа. Другими словами, действительная ошибка результата анализа (—0,01%) не выходит за вероятные пределы случайных погрешностей, и потому следует заключить, что рассматриваемый метод свободен от систематических ошибок.

Чтобы избежать систематических ошибок, необходимо пользоваться хорошо проверенными методами анализа и применять реактивы, испытанные на чистоту. При этом испытании проводят так называемый «*холостой*» опыт, т. е определяют данный элемент с одними реактивами в отсутствие исследуемого объекта. На основании «*холостого*» опыта в результаты анализов, полученных с помощью данных реактивов, может быть внесена поправка *.

§ 15. Вычисления в количественном анализе

Окончательный результат анализа находят, вычисляя его по данным взвешивания или измерения объемов, полученным при выполнении анализа.

Вычисление результатов анализа является столь же неотъемлемой составной частью его, как и любая другая операция анализа. Ошибка в вычислениях приводит к таким же последствиям, как и ошибка при любой другой операции анализа.

В производственных условиях результат анализа часто используют для соответствующего направления технологического процесса немедленно после получения этого результата из лаборатории. Ясно, что ошибка в вычислениях в этом случае недопустима. Вот почему студент должен, изучая количественный анализ, приучить себя внимательно относиться к проводимым вычислениям.

Числовые значения при этих вычислениях представляют собой приближенные числа, поэтому приближенным является также и результат вычислений. Поскольку это так, очень важно отдать себе отчет в том, с какой точностью этот результат должен быть представлен. Это определяется либо точностью самого анализа, либо тем, насколько точно нам нужно знать вычисляемую величину. Рассмотрим два типа вычислений: точные и ориентировочные (приближенные) вычисления.

Точные вычисления. К ним относятся вычисления окончательного результата анализов, которые должны проводиться с *точностью, соответствующей точности выполнения анализа.* Действительно, было бы, очевидно, совершенно недопустимым достигнутую точность эксперимента свести на нет из-за неточно проведенного вычисления. Однако не менее ошибочным было бы писать в полученном результате больше десятичных знаков, чем это соответствует действительной точности определения.

Основное правило, которым нужно руководствоваться при решении вопроса о том, с какой точностью следует представлять результат вычислений, уже указывалось выше. Именно: *в результате должно быть столько значащих цифр, чтобы только последняя из них была недостоверной.*

Значащими цифрами называются все цифры данного числа, кроме нулей, стоящих слева, а также нулей, стоящих справа, если они заменяют собой неизвестные нам цифры или появляются в результате округления числа. Так, в числе 0,0035 две значащие цифры (3 и 5), так как все три нуля его являются незначащими и показывают только, к каким разрядам относятся указанные цифры. Незначащими являются также и нули в числе 7,2500, если оно показывает массу тела, полученную при взвешивании на технических весах, или представляет собой результат округления более точно определенной массы. Наоборот, если то же число 7,2500 было получено при взвешивании на аналитических весах с точностью до 0,0001—0,0002 *г*, оба его нуля являются значащими цифрами. Значащими цифрами являются также нули, находящиеся в середине числа, например все нули в числе 10,0305.

От значащих цифр следует отличать *десятичные знаки.* Например, число 0,0035 имеет четыре десятичных знака и две значащие цифры; в числе 10,0305 имеется также четыре десятичных знака при шести значащих цифрах и т. д.

Числовые значения, с которыми имеют дело при анализе, могут иметь различную степень точности. *Точность результата вычислений, очевидно, не может быть большей, чем у наименее точного из чисел, входящих в вычисление.* Поэтому для того, чтобы наиболее рационально провести вычисление, нужно прежде всего найти наименее точное из чисел и сообразно с этим установить, сколько десятичных знаков или значащих цифр должен содержать результат вычислений.

Если при вычислении соответствующие числовые величины складывают или вычитают, наименее точной является та из них, которая имеет наименьшее число десятичных знаков. Так, наименее точным из значений масс 5,2727; 0,075; 3,7 и 2,12 *г* является 3,7 *г*, у которого недостоверно уже число десятых долей грамма. Оно же будет, очевидно, недостоверным и у суммы всех указанных весов. Отсюда ясно, что при вычислении не имеет смысла учитывать все десятичные знаки отдельных слагаемых, а нужно

* Подробнее о затронутых в этом параграфе вопросах см. в книге Романовский В. И., Основные задачи теории ошибок, Гостехиздат, 1947, а также в статьях Комарь Н. П., ЖАХ, 7, 325, (1952); Грачева Е. Г., ЖАХ, 7, 42 (1952); Тоффоль К., Статистика в аналитической химии, пер. с немецкого, под ред. В. Б. Налимова, М., «Мир», 1969.

предварительно округлить их*. При этом округлении целесообразно оставлять одну запасную цифру, в данном случае второй десятичный знак, который затем в полученном результате отбрасывают. Следовательно, рассматриваемое вычисление ведется так:

$$x = 5{,}27 + 0{,}08 + 3{,}7 + 2{,}12 = 11{,}17 \text{ г}$$

и окончательно

$$x = 11{,}2 \text{ г}$$

При умножении и делении наименее точным числом является то, которое содержит наименьшее количество значащих цифр. То же число их следует оставлять и у результата вычислений. Но опять-таки и здесь целесообразно у отдельных чисел сохранять одну запасную цифру, которую под конец в полученном результате отбрасывают. В качестве примера рассмотрим вычисление процентного содержания хлора в поваренной соли по данным, приведенным на стр. 11. Это вычисление проводится по формуле:

$$y = \frac{qA_{Cl} \cdot 100}{gM_{AgCl}}$$

где q — масса осадка AgCl (0,1290 г); g — навеска NaCl (0,0536 г); A_{Cl} — атомный вес Cl (35,453); M_{AgCl} — молекулярный вес AgCl (143,321).

Наименее точным здесь является число 0,0536, содержащее только 3 значащие цифры, в то время как у остальных чисел их имеется 4 или 5**. Следовательно, 3 значащие цифры должны быть и у результата анализа. Остальные участвующие в вычислении числа округляем так, чтобы у них была одна запасная цифра. При этом получим:

$$y = \frac{0{,}1290 \cdot 35{,}45 \cdot 100}{143{,}3 \cdot 0{,}0536} = 59{,}54\%$$

И наконец, округляя результат до трех значащих цифр, находим окончательно: $y = 59{,}5\%$. Если то же вычисление провести без запасной цифры, то мы получим несколько отличающийся результат, а именно 59,6%. Впрочем, поскольку последняя цифра результата является недостоверной, такая разница вполне допустима. Отсюда ясно, что соблюдение правила об оставлении при вычислениях одной запасной цифры является желательным, но не обязательным. Иногда (например, при вычислении с таблицами четырехзначных логарифмов, когда запасная цифра являлась бы пятой значащей цифрой) от него приходится отступать.

* Напомним, что если при округлении чисел первая отбрасываемая цифра больше или равна 5, то последнюю сохраняемую цифру увеличивают на единицу.

** Множитель 100, служащий для пересчета результата анализа в проценты, является числом точным, и потому число значащих цифр его учитывать не приходится.

В большинстве случаев получаемые при анализе экспериментальные данные (массы и объемы) представляют собой числа с 4 значащими цифрами. Поэтому и результаты анализа содержат 4 значащие цифры. Вычисления с такими числами всего удобнее проводить с помощью таблиц четырехзначных логарифмов и антилогарифмов. Эти таблицы дают как раз нужную степень точности и в то же время сильно облегчают вычисления. Когда результат анализа должен содержать три значащие цифры, можно также применять логарифмическую линейку.

Ориентировочные вычисления. Как уже указывалось, при анализе наряду с точными приходится проводить и различные ориентировочные вычисления, не требующие большой точности. Таковы, например, вычисления наиболее выгодной навески исследуемого вещества или количества осадителя, нужного для осаждения определяемого иона, и т. д. Точные значения всех таких величин не требуются. Так, если вместо наиболее выгодной навески того или иного вещества, равной, например, 1 г, мы возьмем на 0,1—0,2 г больше или меньше, от этого не произойдет никаких существенных изменений, так как здесь важно лишь приблизительное соответствие величины навески ее оптимальной величине. Не имеет смысла и точно вычислять количество осадителя, так как для достижения бóльшей полноты осаждения его всегда берут значительно больше, чем вычислено.

Ясно, таким образом, что подобные вычисления следует проводить весьма приблизительно, т. е. сильно округляя все значения.

Рассмотрим, например, вычисление количества $AgNO_3$, требуемого для достижения полного осаждения Cl^- из раствора, содержащего 0,0536 г NaCl:

на осаждение 58,443 г NaCl требуется 169,88 г $AgNO_3$
на » 0,0536 г NaCl » x г $AgNO_3$

Поскольку результат вычисления нам нужно знать лишь приблизительно, исходную массу NaCl, т. е. 0,0536 г, следует округлить до 0,05 г. Сохраняя у остальных чисел одну запасную цифру, получим:

$$x = \frac{0{,}05 \cdot 170}{58} = 0{,}15 \approx 0{,}2 \text{ г}$$

То же вычисление можно еще более упростить, если не сохранять запасной цифры, что в данном случае вполне допустимо:

$$x = \frac{0{,}05 \cdot 200}{60} = 0{,}2 \text{ г}$$

Из всего изложенного выше видно, что знание точности, с которой должно проводиться вычисление, позволяет нередко весьма значительно его упростить и облегчить.

Вопросы и задачи (к § 1—15)

1. В чем заключается сущность гравиметрического анализа? титриметрического анализа?

2. Для определения содержания кальция в $CaCO_3$ навеску 0,4116 *г* растворили в HCl и, прибавив NH_4OH до щелочной реакции, осадили Ca^{2+}-ион действием $(NH_4)_2C_2O_4$ (уравнение реакции?). Выпавший осадок $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ отфильтровали, промыли, прокалили и взвесили. Зная, что при прокаливании осадок превращается в CaO (уравнение реакции?) и что масса последнего равна 0,2302 *г*, вычислите процентное содержание кальция в $CaCO_3$.

Ответ: 39,97%.

3. Зная, что на нейтрализацию 20,00 *мл* исследуемого раствора H_2SO_4 идет 30,00 *мл* раствора едкого натра, в 1 *мл* которого содержится 0,004000 *г* NaOH, вычислите, сколько граммов H_2SO_4 содержится в 1 *л* раствора серной кислоты.

Ответ: 7,356 *г*.

4. Какое преимущество имеет титриметрический метод анализа перед гравиметрическим методом?

5. В чем заключается сущность колориметрического метода анализа? Какова важнейшая область его применения?

6. Сколько процентов углерода содержит исследуемый образец чугуна, если из навески 1,0000 *г* его при сжигании в электрической печи образовалось 74,00 *мл* CO_2?

Указание. Объем CO_2 приведен к нормальным условиям. При расчете исходят из того, что 1 *моль* любого газа при нормальных условиях (0 °С и давлении 760 *мм рт. ст.*) занимает объем, равный 22,4 *л*.

Ответ: 3,97%.

7. Какова точность взвешивания на аналитических весах?

8. Чему равна масса рейтера на весах с нулем а) посредине шкалы коромысла? б) у левого края шкалы? Какому изменению нагрузки правой чашки весов соответствует перемещение рейтера на одно (малое) деление шкалы?

9. Что такое чувствительность весов? От каких факторов она зависит и как определяется на опыте?

10. Как регулируют чувствительность весов?

11. Почему нецелесообразно слишком сильно уменьшать расстояние между центром тяжести движущихся частей весов и точкой опоры их?

12. Определить нулевую точку весов по следующим отклонениям стрелки:

влево 17,8; 17,6 делений;
вправо 4,0; 4,2; 4,4 делений.

Ответ: 10,9 деления.

13. Определить чувствительность весов и цену деления шкалы для стрелки весов при данной нагрузке, если колебания стрелки таковы:

а) при помещении рейтера на деление, обозначенное цифрой 6:

влево 14,2; 14,0 делений;
вправо 2,4; 2,6; 2,8 делений;

б) при помещении рейтера на деление, обозначенное цифрой 7:

влево 18,3; 18,1 делений
вправо 4,3; 4,5; 4,7 делений:

Ответ: чувствительность 3,0 деления; цена деления 0,33 *мг*.

14. Нулевая точка весов равна 10,5 деления. При взвешивании тигля на правую чашку весов положили 7,18 *г*. Определение точек равновесия при разных положениях рейтера дало следующие результаты:

Положение рейтера	Точка равновесия
на 5-м делении	7,2 деления
» 6-м »	9,7 »
» 7-м »	12,2 »
» 8-м »	14,7 »

Вычислить массу тигля.

Ответ: 7,1863 *г*.

15. Нулевая точка весов 9,5 деления, а их чувствительность при данной нагрузке составляет 3,0 деления. Определить: а) какими отклонениями точки равновесия от нулевой точки можно пренебречь при взвешивании по методу совпадения? б) какая ошибка будет допущена, если закончить взвешивание при точке равновесия 9;1 деления?

Ответ: а) 0,6 деления и меньше; б) 0,13 *мг*.

16. Почему нельзя взвешивать предметы, имеющие иную температуру, чем весы?

17. Масса бюкса при взвешивании его на левой чашке весов оказалась 12,7544 *г*, а при взвешивании на правой чашке — 12,7538 *г*. Найти массу бюкса с поправкой на неравноплечесть весов.

Ответ: 12,7541 *г*.

18. Длина правого плеча коромысла весов 79,90 *мм*, длина левого плеча 80,00 *мм*. Масса тигля при взвешивании его на левой чашке весов 7,1540 *г*. Какова его действительная масса (в воздухе)?

Ответ: 7,1440 *г*.

19. Привести к массе в пустоте массу осадка $BaSO_4$ (плотность 4,5 *г/см*^{3}), равную в воздухе 0,6000 *г*, зная, что взвешивание проводится алюминиевыми разновесками (плотность 2,6 *г/см*^{3}) и принимая плотность воздуха равной 0,0012 *г/см*^{3}.

Ответ: поправка на взвешивание в воздухе равна —0,000117 *г*; масса осадка в пустоте ~0,5999 *г*.

20. Почему при количественном анализе в большинстве случаев можно не вводить поправок на неравноплечесть весов и на взвешивание в воздухе? В каких случаях эти поправки необходимы?

21. Для чего перекристаллизовывают вещества?

22. В чем заключается сущность отбора средней пробы и какое значение имеет эта операция?

23. Масса тигля равна 8 *г*. Как следует записать эту массу, если взвешивание проводилось: а) на технических весах; б) на аналитических весах?

24. Сколько десятичных знаков нужно сохранить в сумме, полученной путем сложения величин, часть которых найдена при взвешивании на технических, а часть — на аналитических весах?

25. Сколько значащих цифр содержат следующие величины: а) 0,00012; б) 2,7005; в) 3,5700 (масса, полученная при взвешивании на аналитических весах)?

Ответ: а) 2; б) 5; в) 5.

26. Сколько значащих цифр следует сохранять у величин атомных и молекулярных весов при вычислении результатов гравиметрических или титриметрических определений? В каких случаях величины атомных и молекулярных весов следует округлять при вычислениях?

27. Какие ошибки называются систематическими? случайными? промахами? Укажите причины возникновения систематических ошибок; случайных ошибок.

28. Что такое правильность определения или метода? Точность определения или метода? Можно ли по хорошей точности определения или метода заключать о его правильности?

29. Что такое среднее отклонение единичного результата? Что такое среднее квадратичное отклонение?

30. При определении никеля в сплаве получены следующие результаты: 8,25, 8,15, 8,08, 8,20, 8,02%; найти случайную ошибку анализа (приняв надежность $\alpha = 0{,}95$) и доверительные границы для определяемой величины.

Ответ: $\varepsilon_\alpha = \pm 0{,}125\%$; $x = 8{,}1 \pm 0{,}13\%$ (т. е. от 7,97% до 8,23%).

ГЛАВА II

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ (ВЕСОВОЙ) АНАЛИЗ

§ 16. Сущность гравиметрического (весового) анализа

Гравиметрическим анализом называют метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного либо в элементарном виде, либо в виде соединения определенного состава. Гравиметрические методы подразделяют на две группы: 1) методы отгонки, 2) методы осаждения.

В методах отгонки определяемую составную часть исследуемого объекта отгоняют. Методы отгонки могут быть прямыми и косвенными. Примером прямого метода может служить метод определения двуокиси углерода в карбонатных породах. Из навески карбоната (например, $CaCO_3$) действием соляной кислоты выделяют двуокись углерода, которую отгоняют в предварительно взвешенный приемник с поглотителем (в данном случае с натронной известью, т. е. смесью CaO с NaOH). По увеличению массы приемника рассчитывают количество CO_2. В косвенных методах отгонки летучий компонент отгоняют из навески исследуемого вещества и по уменьшению ее массы судят о содержании летучего компонента. Так можно определять количество кристаллизационной воды в солях, высушивая навеску соли при определенной температуре.

Методы отгонки не являются универсальными и могут применяться тогда, когда проба содержит летучий компонент или когда определяемый компонент при той или иной реакции может превращаться в летучее вещество. Поэтому большое значение имеют методы осаждения.

В методах осаждения навеску анализируемого вещества тем или иным способом переводят в раствор, после чего определяемый элемент осаждают в виде какого-либо малорастворимого соединения (или выделяют в элементарном виде). Выпавший осадок отделяют фильтрованием, тщательно промывают, прокаливают (или высушивают) и точно взвешивают. По массе осадка и его формуле рассчитывают содержание в нем определяемого элемента и выражают содержание этого элемента в процентах от навески.

Из всех перечисленных операций наиболее важной является осаждение. От того, насколько удачно выбран осадитель, какое количество его прибавлено, в каких условиях проведено осаждение, в значительной степени зависит точность результатов анализа. Осаждение иногда сопровождается осложнениями (например,

образованием коллоидного раствора, соосаждением посторонних веществ и т. д.), которые могут сделать результаты анализа совершенно неправильными, если аналитик не примет надлежащих мер. Поэтому вопросы теории образования осадков, их чистоты, растворимости являются очень важными для аналитической химии.

Это заставляет остановиться на теории и практике процесса осаждения в первую очередь.

§ 17. Требования к осадкам. Выбор осадителя

Использование какого-либо малорастворимого соединения данного элемента для гравиметрического определения методом осаждения возможно лишь в том случае, если это соединение удовлетворяет ряду требований. Прежде чем перейти к рассмотрению этих требований, обратим внимание на то обстоятельство, что полученные в ходе анализа осадки обычно приходится прокаливать. При прокаливании многие осадки претерпевают химические изменения. Таким образом, взвешивают часто какое-то другое соединение, а не то, которое было получено при осаждении. Вследствие этого в гравиметрическом анализе различают осаждаемую форму и весовую форму.

Осаждаемой формой (или формой осаждения) называется то соединение, которое осаждается из раствора при взаимодействии с соответствующим реагентом, а *весовой формой* — соединение, которое взвешивают для получения окончательного результата анализа. Например, при определении Fe^{3+} и Al^{3+} осаждаемой формой являются обычно водные окиси $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ и $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ [также обозначаемые формулами $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ и называемые гидроокисями], получаемые действием NH_4OH на анализируемый раствор. Весовой формой являются безводные окиси Fe_2O_3 и Al_2O_3, образующиеся из указанных водных окисей при прокаливании их, например:

$$Fe_2O_3 \cdot nH_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + nH_2O$$

При определении Ca^{2+} осаждаемой формой будет оксалат кальция $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, а весовой формой может быть окись кальция CaO, образующаяся из него при прокаливании:

$$CaC_2O_4 \cdot H_2O \longrightarrow CaO + CO_2\uparrow + CO\uparrow + H_2O\uparrow$$

В отдельных случаях осаждаемая форма и весовая форма могут представлять собой одно и то же соединение. Например, Ba^{2+}- и SO_4^{2-}-ионы осаждают из раствора и взвешивают в виде сульфата бария, который не изменяется химически при прокаливании. Точно так же при определении Ag^+ (или Cl^-) осаждаемой и весовой формой является хлорид серебра $AgCl$ и т. д.

Понятно, что к осаждаемой и весовой формам предъявляются разные требования. Рассмотрим их здесь отдельно.

Требования к осаждаемой форме. 1. Осаждаемая форма должна обладать достаточно малой растворимостью, без чего невозможно достижение практически полного осаждения определяемого иона (элемента). Как известно, растворимость малорастворимых электролитов характеризуется величиной их произведения растворимости (ПР). Опыт показывает, что в случае бинарных электролитов (т. е. соединений, каждая молекула которых образует при диссоциации два иона, например $BaSO_4$, $AgCl$ и т. п.), практически полное осаждение может быть достигнуто лишь тогда, когда ПР осадка не превышает $1 \cdot 10^{-8}$. Поэтому соединения с ПР $> > 10^{-8}$ в качестве осаждаемой формы в гравиметрическом анализе, как правило, не применяются. Но, конечно, возможность или невозможность применения для указанных целей того или иного соединения зависит также от точности данного анализа.

2. Желательно далее, чтобы структура осадка давала возможность с достаточной скоростью вести фильтрование и отмывание от примесей. Очень удобны для работы сравнительно крупнокристаллические осадки, так как они почти не забивают поры фильтра и, имея слабо развитую поверхность, мало адсорбируют посторонние вещества из раствора и легко отмываются от них*. Очень мелкокристаллические осадки, такие, как $BaSO_4$ или CaC_2O_4, в этом отношении менее удобны. Кроме того, при неправильном проведении осаждения такие осадки легко проходят через поры фильтра, что в весовом анализе, конечно, совершенно недопустимо.

Аморфные осадки, особенно студенистые, вроде $Al(OH)_3$, имеют сильно развитую поверхность и потому значительно адсорбируют посторонние вещества из раствора и трудно отмываются от них. Кроме того, и фильтрование происходит очень медленно. Но если соединений, обладающих более удобными для анализа свойствами, не существует, то приходится работать и с такими осадками. В этом случае стараются создать условия, при которых уменьшаются неудобства, связанные с применением аморфных осадков.

3. Необходимо, чтобы осаждаемая форма достаточно легко и полностью превращалась в весовую форму.

Требования к весовой форме. 1. Важнейшим требованием, предъявляемым к весовой форме, является *точное соответствие ее состава химической формуле.* Ясно, что если бы такое соответствие не имело места, например если бы взвешиваемый осадок был химически не индивидуальным веществом строго определенного,

* Вопрос об увлечении осадками посторонних веществ из раствора вследствие адсорбции и других причин подробнее рассматривается ниже.

соответствующего формуле состава, а какой-либо неопределенной смесью, то вычисление результатов анализа было бы невозможным.

Между тем многие из получаемых при анализе осадков не удовлетворяют этому требованию. Например, осадок гидроокиси железа не соответствует точно формуле $Fe(OH)_3$, а содержит переменное, зависящее от условий осаждения и неизвестное количество воды. Таким образом, формулу его следует писать в виде $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. При прокаливании гидроокиси железа вся эта вода удаляется и образуется соединение вполне определенного состава, строго соответствующего формуле Fe_2O_3.

Именно вследствие того что первоначально выпадающие осадки часто не удовлетворяют требованию соответствия состава формуле, и приходится прибегать к их прокаливанию. Кроме того, при прокаливании полностью удаляется из осадка удерживаемая им вода и неотмытые летучие примеси, а также происходит озоление фильтра.

2. Вторым требованием является достаточная химическая устойчивость весовой формы. Очевидно, работа затруднится, если весовая форма будет легко изменять свой состав вследствие, например, поглощения водяных паров или CO_2 из воздуха, окисления (или восстановления), разложения и тому подобных процессов. Ведь при этом нарушается то соответствие состава осадка формуле, о котором говорилось выше. Наличие у осадка подобных свойств, хотя и не сделало бы определение невозможным, но потребовало бы соблюдения ряда предосторожностей, предупреждающих изменение состава осадка, и тем самым усложнило бы анализ.

Во избежание этого нередко предпочитают превращать обладающие подобными свойствами осадки в более удобную весовую форму, обрабатывая их соответствующими реагентами. Например, осадок CaO, легко поглощающий H_2O и CO_2 из воздуха (что затрудняет точное взвешивание его), иногда превращают в $CaSO_4$ путем обработки его в тигле серной кислотой, избыток которой удаляют выпариванием.

К обработке осадка реагентами приходится прибегать и в тех случаях, когда осадок при прокаливании частично восстанавливается углем и продуктами неполного сгорания фильтра.

3. Наконец, желательно, чтобы содержание определяемого элемента в весовой форме было как можно меньшим, так как погрешности определения (например, ошибки взвешивания, потери от растворимости осадка или от недостаточно полного перенесения его на фильтр и т. д.) при этом меньше скажутся на окончательном результате анализа.

Например, одинаковая по абсолютной величине погрешность при определении массы осадков $BaCrO_4$ и Cr_2O_3 влияет на найденное содержание хрома в первом случае в 3,5 раза меньше, чем во

втором. Действительно, потеря 1 *мг* осадка при анализе соответствует следующим ошибкам при определении массы хрома:

Весовая форма Cr_2O_3	Весовая форма $BaCrO_4$
в 152 *мг* Cr_2O_3 содержится 104 *мг* Cr	в 253,3 *мг* $BaCrO_4$ содержится 52 *мг* Cr
в 1 *мг* Cr_2O_3 » *x мг* Cr	в 1 *мг* $BaCrO_4$ » *x мг* Cr
$x = \frac{104}{152} \cdot 1 = 0{,}7$ *мг* Cr	$x = \frac{52}{253{,}3} \cdot 1 = 0{,}2$ *мг* Cr

Перечисленные выше требования к осадкам в значительной мере определяют выбор осадителя. Кроме того, приходится принимать во внимание также следующие обстоятельства.

Опыт показывает, что при выделении осадка из раствора он всегда увлекает из раствора различные посторонние вещества или ионы. К ним принадлежат также и ионы осадителя, от которых осадки приходится отмывать. Поскольку это отмывание может оказаться недостаточно полным, *выгодно, чтобы осадитель был веществом летучим*, так как в этом случае не удаленная часть его при промывании улетучится при прокаливании. Именно поэтому Fe^{3+} осаждают действием NH_4OH, а не KOH или NaOH; Ba^{2+} действием H_2SO_4, а не Na_2SO_4 или K_2SO_4; Ag^+ действием HCl, а не NaCl и т. д.

Конечно, не всегда это правило может быть соблюдено. Например, при осаждении Cu^{2+} в виде $Cu(OH)_2$ приходится применять не NH_4OH, в избытке которого осадок растворим, а NaOH или KOH и т. д.

Понятно, что в таких случаях промывать осадки следует особенно тщательно.

В большинстве анализов осаждать определяемый ион приходится в присутствии ряда других ионов. Поэтому необходимо считаться с возможностью осаждения применяемым реагентом наряду с нужными также и других малорастворимых веществ. Чтобы этого не произошло, весьма важно выбрать такой осадитель, который осаждал бы только данный ион, т. е. являлся бы достаточно *специфическим*.

Например, Al^{3+}-ион нередко определяют, осаждая его аммиаком в виде водной окиси и взвешивая образующуюся после прокаливания окись алюминия Al_2O_3. Однако если в растворе присутствует Fe^{3+}-ион, то он тоже будет осаждаться. В этом случае удобнее применить тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, который реагирует с Al^{3+} по уравнению:

$$2Al^{3+} + 3S_2O_3^{2-} + 3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3S\downarrow + 3SO_2\uparrow$$

Отфильтровав и промыв осадок $Al(OH)_3 + S$, его прокаливают, при этом сера сгорает, а $Al(OH)_3$ превращается в Al_2O_3. Ионы Fe^{3+} при действии $Na_2S_2O_3$ не осаждаются, а лишь восстанавливаются до Fe^{2+}.

Конечно, специфический осадитель удается найти не всегда, поэтому приходится применять *маскировку* мешающих определению ионов, т. е. связывать их в достаточно прочные комплексы, не осаждаемые данным реактивом; если же маскировка невозможна, тем или иным способом удаляют эти ионы из раствора. Применяемые при этом методы будут подробнее рассмотрены в дальнейшем.

§ 18. Количество осадителя

Раствор какого-либо малорастворимого электролита становится насыщенным тогда, когда произведение концентраций (точнее, активностей) * его ионов оказывается равным произведению растворимости при данной температуре.

Для раствора сульфата свинца можно написать:

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = ПР_{PbSO_4} = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$$

Если

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] < 1{,}6 \cdot 10^{-8}$$

то раствор будет ненасыщенным и при данной температуре в нем можно растворить еще некоторое количество сульфата свинца.

Если произведение растворимости «превышено», т. е.

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] > 1{,}6 \cdot 10^{-8}$$

то раствор пересыщен и должно выделиться некоторое количество осадка $PbSO_4$. Следовательно, согласно правилу произведения растворимости *образование осадков происходит лишь при условии, если произведение концентраций (точнее, активностей) соответствующих ионов превысит величину произведения растворимости осаждаемого соединения при данной температуре.*

Поэтому, если смешать равные объемы 0,0001 *М* растворов $Pb(NO_3)_2$ и Na_2SO_4, то осадок $PbSO_4$ не образуется. Действительно, при смешении равных объемов растворов концентрации каждого из указанных веществ уменьшатся вдвое и станут равными 0,00005 *М*, или $5 \cdot 10^{-5}$ *М*. Поскольку соли как сильные электролиты в водных растворах диссоциированы практически нацело, а каждая молекула указанных солей, диссоциируя, образует по одному иону Pb^{2+} и SO_4^{2-}, концентрации этих ионов после смешения будут также равны:

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

* Табличные значения ПР всегда представляют собой произведение активностей ($ПР_a$), поэтому во всех расчетах будем пользоваться табличными данными $ПР_a$ без учета коэффициентов активности. В тех случаях, когда растворимость соединения сравнительно велика или когда в растворе присутствуют электролиты, эти коэффициенты учитываются.

Ионное произведение (т. е. произведение концентраций встретившихся в растворе ионов) в рассматриваемом случае равняется:

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 25 \cdot 10^{-10} = 2{,}5 \cdot 10^{-9}$$

Поскольку $2{,}5 \cdot 10^{-9} < 1{,}6 \cdot 10^{-8}$, т. е. меньше величины $ПР_{PbSO_4}$ при данной температуре, раствор получится ненасыщенным относительно $PbSO_4$, и осадок этой соли не образуется.

Когда ионное произведение $[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$ больше $1{,}6 \cdot 10^{-8}$, раствор оказывается пересыщенным относительно сульфата свинца и начинается его осаждение. По мере осаждения концентрации соответствующих ионов в растворе постепенно уменьшаются, и когда произведение их станет равным величине произведения растворимости осадка, между осадком и раствором устанавливается динамическое равновесие и дальнейшее осаждение прекращается. Жидкая фаза представляет собой насыщенный раствор $PbSO_4$ при данной температуре.

Абсолютно нерастворимых в воде веществ не существует, поэтому величина ПР всегда больше нуля. Отсюда следует, что *теоретически ни одно осаждение не бывает совершенно полным.* Часть осаждаемых ионов, соответствующая величине произведения растворимости осадка, всегда остается в растворе. Но, как и в качественном анализе, нас интересует, конечно, не теоретическая, а практическая полнота осаждения. В качественном анализе осаждение какого-либо иона считается практически полным тогда, когда остающиеся в растворе количества его настолько малы, что никаким дальнейшим операциям анализа помешать не могут. Подобно этому, в *гравиметрическом анализе осаждение считается практически полным, когда остающееся в растворе количество осаждаемого соединения находится за пределами точности взвешивания, т. е. не превышает 0,0002 г.*

Для того чтобы осаждение того или иного иона могло быть практически полным, нужно, очевидно, взять достаточное количество осадителя. Сколько его потребуется, можно приблизительно вычислить по уравнению реакции.

Предположим, что надо определить содержание свинца в ацетате свинца $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ путем осаждения Pb^{2+}-иона серной кислотой:

$$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4\downarrow + 2CH_3COOH + 3H_2O$$

Если взятая для анализа навеска $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ равнялась 0,6525 *г*, то можно написать:

1 *моль* $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	взаимодействует с 1 *моль* H_2SO_4
0,6525 *г* $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	» с *х г* H_2SO_4

Рассматриваемое вычисление носит ориентировочный характер, большой точности от него не требуется, поэтому при выполнении

его соответствующие величины следует округлять. Так, величину навески 0,6525 *г* можно округлить до 0,7 *г*, а величины молекулярных весов $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ и H_2SO_4 следует округлить соответственно до 380 и 98. Отсюда:

380 *г* $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ взаимодействует с 98 *г* H_2SO_4
0,7 *г* $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ » с *x* *г* H_2SO_4

$$x = \frac{0{,}7 \cdot 98}{380} \approx 0{,}2 \text{ г}$$

Так как осадитель употребляется обычно в виде раствора какой-либо определенной концентрации, то от найденной массы серной кислоты нужно перейти к объему ее раствора.

Концентрации растворов выражают в весовых процентах — число граммов вещества, содержащихся в 100 *г* раствора; молях на 1 *л* раствора; грамм-эквивалентах на 1 *л* раствора (нормальные растворы).

Допустим, например, что для осаждения Pb^{2+} применяют раствор 10 *г* H_2SO_4 в 100 *мл*. В таком случае требуемый объем его найдем из пропорции:

100 *мл* раствора содержат 10 *г* H_2SO_4
x *мл* » » 0,2 *г* H_2SO_4

$$x = \frac{0{,}2 \cdot 100}{10} = 2 \text{ мл}$$

Когда концентрации растворов-осадителей выражают в молях на литр, то требуемый объем раствора-осадителя может быть вычислен таким образом.

Если концентрация раствора серной кислоты равна 0,5 *M* (т. е. 1 н.), то поскольку 1 *моль* H_2SO_4 содержится в 2 *л* этого раствора, можно написать:

380 *г* $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ осаждаются 2000 *мл* 0,5 *M* раствора H_2SO_4
0,7 *г* $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ » *x* *мл* 0,5 *M* » H_2SO_4

$$x = \frac{0{,}7 \cdot 2000}{380} \approx 4 \text{ мл}$$

Посмотрим теперь, насколько полным будет осаждение $PbSO_4$ при употреблении вычисленного по уравнению реакции количества осадителя. Так как с этим количеством его на каждый Pb^{2+}-ион вводят в раствор также по одному SO_4^{2-}-иону, концентрации указанных ионов по окончании осаждения должны быть, очевидно, равны между собой. Поскольку произведение их равняется

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = ПР_{PbSO_4} = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$$

концентрация каждого из них будет

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{1{,}6 \cdot 10^{-8}} \approx 1{,}6 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}$$

Если бы все эти оставшиеся в растворе Pb^{2+}- и SO_4^{2-}-ионы выпали в осадок, то получилось бы $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ *моль* или $1{,}3 \cdot 10^{-4} \cdot 303$ *г* $PbSO_4$ из каждого литра раствора. Анализу подвергается, однако, не 1 *л*, а около 100 *мл* раствора. Следовательно, потеря от растворимости осадка $PbSO_4$ в этих условиях составляет примерно:

$$\Delta = 1{,}3 \cdot 10^{-4} \cdot 303 \cdot 0{,}1 \approx 0{,}0039 \text{ г}$$

Отсюда ясно, что осаждение Pb^{2+} в этом случае нельзя считать практически полным, так как потеря от растворимости осадка приблизительно в 20 раз превышает допустимую величину (0,0002 *г*).

§ 19. Влияние ионов на растворимость осадка, содержащего одноименные ионы

Осаждение такого вещества, как $PbSO_4$, при употреблении эквивалентного (т. е. соответствующего уравнению реакции) количества осадителя весьма неполно, однако применяя избыток осадителя, можно достигнуть гораздо более полного осаждения этой соли.

Действительно, согласно правилу произведения растворимости, произведение концентраций (точнее, активностей) ионов какого-либо малорастворимого электролита в насыщенном растворе его представляет собой величину, постоянную при данной температуре и равную произведению растворимости электролита, например:

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = ПР_{PbSO_4} = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$$

Из этого уравнения следует: для того чтобы сделать осаждение Pb^{2+} более полным, т. е. понизить концентрацию его в получаемом при окончании осаждения насыщенном растворе $PbSO_4$, нужно концентрацию осаждающего SO_4^{2-} соответственно увеличить, т. е. ввести избыток осадителя (H_2SO_4).

Допустим, что вместо вычисленных 4 *мл* 0,5 *M* раствора H_2SO_4 было взято в 1,5 раза больше, т. е. 6 *мл*. Нетрудно вычислить потерю от растворимости осадка в этом случае.

Из взятых 6 *мл* H_2SO_4 4 *мл* будет затрачено на осаждение Pb^{2+}, а 2 *мл* останется в избытке. Так как общий объем раствора равен 100 *мл*, то указанное избыточное количество серной кислоты окажется разбавленным от 2 до 100 *мл*, т. е. в 50 раз, и концентрация H_2SO_4 в растворе, следовательно, станет равной $0{,}5 : 50 = 0{,}01 = 10^{-2}$ *M*.

В общем случае при смешении двух растворов с различной концентрацией одного и того же вещества конечную концентрацию полученного раствора ($M_к$) можно вычислить по формуле:

$$M_к = \frac{M_1V_1 + M_2V_2}{V_1 + V_2}$$

где $M_к$ — конечная концентрация (молярность или нормальность) полученного раствора после смешения; M_1 и M_2 — начальные концентрации (молярность или нормальность) соответствующих растворов; V_1 и V_2 — объемы соответствующих растворов перед смешением, *мл*.

Данная формула получена на основании равенства количества вещества в конечном объеме раствора $[M_к(V_1 + V_2)]$ и суммы количеств вещества, содержащихся в начальных объемах растворов перед их смешением $(M_1V_1 + M_2V_2)$.

Отметим, что приведенная формула пригодна и для расчета конечной концентрации (молярности и нормальности) при разбавлении какого-либо раствора водой. В этом случае одно из слагаемых в числителе уравнения равно нулю и формула примет вид

$$M = \frac{M_1V_1}{V_1 + V_0}$$

где V_0 — объем прибавленной воды, *мл*.

По этой формуле можно установить также, какой объем раствора (V_1) с концентрацией (молярностью или нормальностью) M_1 следует брать, чтобы после разбавления его водой до объема $V_к$ получить раствор с конечной концентрацией (молярностью или нормальностью) $M_к$:

$$V_1 = \frac{M_кV_к}{M_1}$$

Естественно, при этом $M_к < M_1$ и $V_к > V_1$; $V_к$ фактически представляет собой сумму объемов разбавляемого раствора и воды:

$$V_к = V_1 + V_0$$

Так как H_2SO_4 сильный электролит, а каждая распавшаяся молекула его дает один SO_4^{2-}-ион, то, пренебрегая тем малым количеством SO_4^{2-}, которое образуется за счет растворения осадка $PbSO_4$, можно принять, что $[SO_4^{2-}] \approx 10^{-2}$ *г-ион/л*. С другой стороны, обозначив искомую растворимость в этих условиях $PbSO_4$ (в *моль/л*) через x, можно написать: $[Pb^{2+}] = x$.

Следовательно

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = x \cdot 10^{-2} = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$$

откуда

$$x = 1{,}6 \cdot 10^{-6}\ M$$

Потеря от растворимости $PbSO_4$ равна:

$$\Delta = 1{,}6 \cdot 10^{-6} \cdot 303 \cdot 0{,}1 = 0{,}00005\ г$$

т. е. лежит уже за пределами точности взвешивания. Таким образом, если в растворе присутствует ион, который содержится и в осадке, растворимость осадка резко понижается. Мы видим, что в результате употребления 50%-ного избытка реагента весьма неполное осаждение $PbSO_4$ стало практически полным. То же самое наблюдается и в других подобных случаях, если произведение растворимости осадка не слишком велико (порядка $1 \cdot 10^{-8}$ или меньше). Вследствие этого *для уменьшения потери от растворимости осадка в гравиметрическом анализе употребляют обычно*

50%-ный избыток осадителя, т. е. берут его в 1,5 раза больше, чем вычислено по уравнению реакции.

Применяя указанный способ уменьшения потерь, вызываемых растворимостью осадка при осаждении, следует, однако, иметь в виду, что *слишком большой избыток осадителя не только не полезен, но, наоборот, вреден, так как он вызывает не понижение, а повышение растворимости осадка.* Причиной повышения растворимости является обычно образование комплексных соединений или кислых солей, амфотерность осаждаемого соединения (гидроокиси), солевой эффект и т. д.

Так, в качественном анализе нередко первоначально выпадающий осадок снова растворяется при добавлении избытка осадителя. Это наблюдается, например, при реакции между $HgCl_2$ и KI, когда прибавление избытка KI вызывает растворение осадка HgI_2 вследствие образования комплексной соли $K_2[HgI_4]$:

$$HgI_2 + 2KI \longrightarrow K_2[HgI_4]$$

Сущность этой реакции заключается в том, что Hg^{2+}- и I^--ионы, образующиеся в растворе за счет растворимости осадка, связываются при участии вводимых избыточных I^--ионов в очень мало ионизированные комплексные $[HgI_4]^{2-}$-ионы.

Но, как известно, если происходит связывание каких-либо ионов осадка, должно происходить и полное или частичное растворение его. Ведь произведение концентраций ионов осадка в растворе становится вследствие этого меньше произведения растворимости осадка, и раствор из насыщенного превращается в ненасыщенный. А так как этот раствор соприкасается с осадком, он должен растворять его. Точно так же при осаждении Zn^{2+} действием NH_4OH осадок $Zn(OH)_2$ растворяется в избытке аммиака в результате образования комплексного аммиаката $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$:

$$Zn(OH)_2 + 6NH_4OH \rightleftarrows [Zn(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O$$

Аналогично при осаждении Ag^+ в виде AgCl растворимость последнего повышается вследствие образования комплексного соединения $H[AgCl_2]$ или $Na[AgCl_2]$ при введении большого избытка осадителя (HCl или NaCl). Это иллюстрируется приведенными ниже данными о растворимости AgCl в растворах NaCl различной концентрации:

Концентрация NaCl, *моль/л*	0	0,0039	0,0092	0,088
Растворимость AgCl, *ммоль/л*	0,013	0,00072	0,0091	0,0036
Концентрация NaCl, *моль/л*	0,35	0,5	0,9	2,87
Растворимость AgCl, *ммоль/л*	0,017	0,028	0,10	10,0

Из приведенных данных видно, что при небольших концентрациях NaCl растворимость AgCl понижена по сравнению с растворимостью его в чистой воде (эффект от введения Cl^--ионов). Но,

достигнув минимума при концентрации NaCl около 0,004 *М*, растворимость AgCl снова возрастает вследствие комплексообразования и при концентрации 2,87 *М* превышает растворимость AgCl в воде приблизительно в 770 раз (!).

В случае осаждения ионов в виде малорастворимых гидроокисей осадок в присутствии избытка OH^- может растворяться вследствие амфотерности данной гидроокиси, например:

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows AlO_2^- + 2H_2O$$

С образованием алюмината в количественном анализе приходится считаться даже при употреблении NH_4OH для осаждения, так как избыток этого реагента значительно повышает растворимость $Al(OH)_3$ и делает осаждение неполным.

При осаждении Pb^{2+} в виде сульфата серной кислотой прибавление большого избытка осадителя вызывает повышение растворимости осадка вследствие связывания отдаваемых им в раствор SO_4^{2-} с образованием HSO_4^-:

$$SO_4^{2-} + H_2SO_4 \rightleftarrows 2HSO_4^-$$

Из сказанного следует, что при осаждении осадков в гравиметрическом анализе всегда следует брать некоторый избыток осадителя, однако большой избыток его вреден из-за повышения растворимости осадка по тем или иным причинам.

§ 20. Влияние посторонних электролитов на растворимость (солевой эффект)

Применение слишком большого количества осадителя в ряде случаев оказывается недопустимым потому, что *различные сильные электролиты, присутствующие в растворе, обычно повышают растворимость осадка.* Например, согласно исследованиям И. В. Тананаева и И. Б. Мизецкой, растворимость $PbSO_4$ в присутствии KNO_3, $NaNO_3$ и т. п. повышается, и притом тем сильнее, чем больше общая концентрация (*моль/л*) всех подобных солей в растворе, например:

Концентрация KNO_3	0,0	$1 \cdot 10^{-4}$	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	$6{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Растворимость $PbSO_4$	$1{,}27 \cdot 10^{-4}$	$1{,}39 \cdot 10^{-4}$	$1{,}47 \cdot 10^{-4}$	$1{,}53 \cdot 10^{-4}$	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$

Повышение растворимости осадков в присутствии электролитов называется *солевым эффектом.*

Это явление объясняется следующим образом.

Как известно из курса качественного анализа, произведение растворимости только в первом приближении можно рассматривать как произведение концентраций ионов в насыщенном растворе. В действительности же постоянным является произведение

активностей (а не концентраций) ионов в насыщенном растворе. Напомним, что *активность представляет собой эффективную концентрацию иона, которая является реально действующей массой в химических реакциях.* Например, действительные концентрации H^+ и Cl^- в 0,1 *М* хлористоводородной кислоте, которая как сильный электролит, согласно современным воззрениям, считается ионизированной в водных растворах полностью, равны 0,1 *г-ион/л*. Однако действуют эти ионы при различных химических реакциях так, как если бы концентрации их равнялись всего 0,0814 *г-ион/л*. Следовательно, обозначая активность через *a*, можно написать *:

Отношение активности (*a*) к действительной концентрации иона (*C*) называется *коэффициентом активности* и обозначается через f_a (или f с указанием формулы иона). Так, в данном случае

$$f_{H^+} = f_{Cl^-} = \frac{0{,}0814}{0{,}1} = 0{,}814$$

В общем виде можно написать:

$$f_a = \frac{a}{C} \qquad (1)$$

т. е.

$$a = f_a C \qquad (2)$$

Следовательно, *активность иона равна произведению молярной концентрации его на соответствующий коэффициент активности.*

Как уже указывалось, концентрацию *C* вычисляют для сильных электролитов, исходя из допущения полной диссоциации их в растворе. Что же касается коэффициента активности, то согласно современной теории сильных электролитов он представляет собой меру влияния электростатических сил притяжения и отталкивания, действующих между ионами, на способность иона к химическим действиям. Если $f_a < 1$, это значит, что ион стеснен в своих движениях межионными силами. В таком случае $a < C$, т. е. данное количество ионов (*C г-ион/л*) действует так, как если бы их было меньше (*a г-ион/л*). Если $f_a = 1$, то $a = C$. Это значит, что ион действует соответственно своей концентрации в растворе. Для сильных электролитов такое явление наблюдается только в очень разбавленных растворах ($C = 0{,}0001$ *М* или менее), где расстояния между ионами настолько велики, что действующие между ними силы практически не играют роли **. Точно так же можно не учитывать межионные силы и в не слишком концентрированных

* Приведенная величина активности (0,0814) представляет собой среднюю активность указанных ионов. Она равна $a = \sqrt{a_к a_а}$, где $a_к$ и $a_а$ — активности катиона и аниона.

** В концентрированных растворах сильных электролитов коэффициенты активности по причинам, которые здесь рассматриваться не могут, иногда оказываются больше единицы.

растворах слабых электролитов, у которых только ничтожная часть всех молекул ионизирована на ионы. Для таких растворов можно принять, что $f_a = 1$ и $a = C$.

Согласно учению об активности, *во все уравнения равновесия, например в уравнения константы ионизации и произведения растворимости, должны входить не значения концентрации ионов, а величины их активности.* Коэффициенты активности были первоначально введены в науку как эмпирически находимые множители, позволяющие распространить закон действующих масс и на те случаи, когда он в обычной своей форме неприменим. Физический смысл их был неясен. Впоследствии он был разъяснен теорией сильных электролитов, на основании которой оказалось возможным вычислять величины f_a. Вычисления эти довольно сложны, так как соответствующая формула содержит три константы. Достаточно простой вид она приобретает лишь при вычислениях для очень разбавленных растворов (для значений $\mu \geqslant 0{,}1$) *:

$$\lg f_a = -0{,}5z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \qquad (3)$$

Здесь z представляет собой заряд соответствующего иона, а μ — так называемую *ионную силу раствора.* Последняя является мерой напряженности электрического поля, существующего в растворе, и вычисляется по формуле

$$\mu = \frac{1}{2}\left(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \ldots + C_n z_n\right) \qquad (4)$$

Здесь C_1, C_2, ..., C_n — молярные концентрации отдельных присутствующих в растворе ионов, а z_1, z_2, ..., z_n — их заряды. Например, ионная сила раствора, содержащего 0,1 *моль* HCl и 0,2 *моль* $CaCl_2$ в 1 *л*, равна

$$\mu = \frac{1}{2}\left(0{,}1 \cdot 1^2 + 0{,}2 \cdot 2^2 + 0{,}5 \cdot 1^2\right) = 0{,}7$$

Здесь 0,1 — концентрация H^+; 0,2 — концентрация Ca^{2+} и 0,5 — концентрация Cl^-.

Таким образом, *активность ионов какого-либо электролита зависит не только от его концентрации в растворе, но и от концентраций и зарядов всех других присутствующих в растворе ионов.*

Опыт показывает, что в достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности большинства ионов, имеющих один и тот же заряд, приблизительно одинаковы. Значения указанных коэффициентов (с достаточной для практических целей точностью) приведены в табл. 4.

* Для значений $\mu \leqslant 0{,}005$ формула (3) приобретает вид

$$\lg f_a = -0{,}5z^2\sqrt{\mu}$$

Таблица 4. **Приближенные значения коэффициентов активности ионов с различными зарядами**

Ионная сила μ	Коэффициент активности f_a			
	однозарядные ионы	двухзарядные ионы	трехзарядные ионы	четырехзарядные ионы
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,90	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01

Для того чтобы показать влияние солевого эффекта на растворимость осадка, например $PbSO_4$, составим следующее равенство:

$$a_{Pb^{2+}} a_{SO_4^{2-}} = ПР_{PbSO_4} = \text{const} \qquad (5)$$

Но, согласно уравнению (2):

$$a_{Pb^{2+}} = [Pb^{2+}] f_{Pb^{2+}} \quad \text{и} \quad a_{SO_4^{2-}} = [SO_4^{2-}] f_{SO_4^{2-}}$$

Учтя это, получим:

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] f_{Pb^{2+}} f_{SO_4^{2-}} = ПР_{PbSO_4}$$

Отсюда произведение концентраций ионов в насыщенном растворе $PbSO_4$ равно:

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = \frac{ПР_{PbSO_4}}{f_{Pb^{2+}} f_{SO_4^{2-}}}$$

Значение $ПР_{PbSO_4}$ в этом уравнении строго постоянно при неизменной температуре. Что же касается коэффициентов активности, то они, как было указано выше, уменьшаются с возрастанием ионной силы раствора. Очевидно, такое уменьшение $f_{Pb^{2+}}$ и $f_{SO_4^{2-}}$ должно происходить при введении в раствор любых сильных электролитов, например $NaNO_3$, KNO_3 и т. д. Но если знаменатель дроби уменьшается, то вся дробь, а следовательно, и равная ей величина — произведение концентраций ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} в насыщенном растворе — должны увеличиться. Так как молярная концентрация насыщенного раствора равна корню квадратному из величины указанного произведения, то растворимость $PbSO_4$ (и других малорастворимых солей) должна повышаться при введении в раствор любых сильных электролитов (солевой эффект). Это иллюстрируется следующим примером.

Пример 1. Во сколько раз растворимость $PbSO_4$ в 0,1 *М* растворе KNO_3 больше, чем в чистой воде при комнатной температуре?

Решение. Для нахождения коэффициентов активности ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} необходимо прежде всего вычислить ионную силу раствора (μ). В растворе имеются ионы двух солей — KNO_3 и $PbSO_4$. Но ионы последней соли вследствие ее малой растворимости присутствуют в очень малой концентрации. Поэтому при вычислении ионной силы раствора можно учитывать только концентрации и заряды ионов другой соли — KNO_3:

$$\mu = \frac{1}{2}\left([K^+]\,1^2 + [NO_3^-]\,1^2\right) = \frac{1}{2}\,(0{,}1 + 0{,}1) = 0{,}1$$

Найденной ионной силе соответствует следующее значение коэффициента активности двухзарядных ионов (см. табл. 4):

$$f_{Pb^{2+}} = f_{SO_4^{2-}} = 0{,}33$$

Обозначим искомую растворимость $PbSO_4$, выраженную в молях на 1 *л*, через x. Тогда:

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = x$$

$$ПР_{PbSO_4} = [Pb^{2+}]\,[SO_4^{2-}]\,f_{Pb^{2+}} f_{SO_4^{2-}} = x^2\,(0{,}33)^2 = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$$

Откуда:

$$x = \frac{\sqrt{1{,}6 \cdot 10^{-8}}}{0{,}33} = 3{,}8 \cdot 10^{-4}$$

Как показано выше, растворимость $PbSO_4$ в воде равна $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ *М*.

Таким образом, ясно, что присутствие в 1 *л* раствора 0,1 *моль* KNO_3 повысило растворимость $PbSO_4$ приблизительно в 3 раза (солевой эффект).

Сказанное выше о солевом эффекте относится ко всем сильным электролитам, в том числе и к электролитам, имеющим одноименный с осадком ион. Только в этом случае наряду с солевым эффектом, повышающим растворимость, должен сказаться также и эффект от введения одноименных ионов, понижающий ее. В результате растворимость хотя и понижается, но не так сильно, как это следует из вычислений по упрощенной формуле для произведения растворимости (т. е. без учета коэффициентов активности), а затем при дальнейшем добавлении раствора одноименного иона начинает повышаться.

Пример 2. Вычислить растворимость $PbSO_4$ в 0,01 *М* растворе H_2SO_4 с учетом коэффициентов активности ионов.

Решение. Принимая серную кислоту при таком разбавлении раствора практически полностью ионизированной на H^+ и SO_4^{2-}, можно написать:

$$[SO_4^{2-}] = 0{,}01\ г\text{-}ион/л \quad и \quad [H^+] = 0{,}02\ г\text{-}ион/л.$$

Пренебрегая тем малым количеством ионов, которое образуется за счет растворимости $PbSO_4$, вычислим ионную силу раствора. Она равна:

$$\mu = \frac{1}{2}\,(0{,}02 \cdot 1^2 + 0{,}01 \cdot 2^2) = 0{,}03$$

Найденной величины μ в табл. 4 нет. Поэтому соответствующие ей коэффициенты активности придется найти путем интерполяции. Из табл. 4 видно, что

с увеличением ионной силы от 0,01 до 0,05 (т. е. на 0,04) коэффициенты активности двухзарядных ионов уменьшаются от 0,63 до 0,44 (т. е. на 0,19). Для нахождения уменьшения величины f при повышении ионной силы от 0,01 до 0,03 (т. е. на 0,02) составим пропорцию:

$$0{,}04 — 0{,}19$$

$$0{,}02 — x$$

откуда

$$x = 0{,}09$$

Следовательно,

$$f_{Pb^{2+}} = f_{SO_4^{2-}} = 0{,}63 - 0{,}09 = 0{,}54$$

Обозначив концентрацию Pb^{2+} в растворе через x и пренебрегая тем малым количеством SO_4^{2-}, которое отдает в раствор осадок, по сравнению с гораздо большим количеством, вводимым с избытком H_2SO_4, из уравнения

$$[Pb^{2+}]\,[SO_4^{2-}]\,f_{Pb^{2+}} f_{SO_4^{2-}} = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$$

получим:

$$x \cdot 10^{-2}\,(0{,}54)^2 = 1{,}6 \cdot 10^{-8} \quad и \quad x = 5{,}5 \cdot 10^{-6}\ г\text{-}ион/л$$

Такое количество свинца(II) (в *г-ион/л*) растворится в 1 *л* 0,01 *М* H_2SO_4, что соответствует растворимости осадка $PbSO_4$, равной $5{,}5 \cdot 10^{-6} \cdot 303$, т. е. $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ *г/л*.

Таким образом, точное вычисление растворимости $PbSO_4$ с учетом коэффициентов активности ионов дает величину 0,0017 *г/л* вместо величины 0,0005 *г/л*, полученной при приближенном подсчете.

Из всего сказанного о солевом эффекте следует, что он тем сильнее отражается на увеличении растворимости осадка, чем больше взято осадителя. При очень большом избытке осадителя, особенно если в состав его входят многозарядные ионы, солевой эффект может превысить эффект, обусловленный введением одноименных ионов, и растворимость осадка не понизится, а повысится. Следовательно, даже в тех случаях, когда при осаждении нет оснований опасаться влияния процессов образования комплексных соединений, кислых солей и т. д. на растворимость соединения, прибавление более чем 50%-ного избытка осадителя нецелесообразно вследствие слишком сильного возрастания солевого эффекта. Но указанным избытком осадителя можно сделать осаждение определяемого иона практически полным только тогда, когда величина произведения растворимости осаждаемого (бинарного) соединения порядка 10^{-8} или меньше. Поэтому соединения с ПР $> 10^{-8}$ в гравиметрическом анализе в качестве осаждаемой формы, как правило, не применяются.

Очевидно, что с влиянием солевого эффекта приходится считаться также и при определении того или иного элемента в растворе, содержащем большие количества различных посторонних сильных электролитов. Например, это наблюдается при анализе природных объектов или продуктов производства, а также тогда,

когда большое количество реактивов (кислот, щелочей и т. п.) приходится прибавлять к раствору на предшествующих осаждению стадиях анализа. Солевой эффект здесь является одним из источников погрешностей гравиметрических определений.

Получение достаточно точных результатов при вычислениях, основанных на применении правила постоянства произведения растворимости, требует учета величин коэффициентов активности ионов. Однако на практике чаще всего исследуемый раствор содержит несколько ионов в концентрациях, точно не известных, и пользование коэффициентами активности оказывается невозможным. Поэтому в большинстве случаев коэффициенты условно принимают равными единице, т. е. исходят при вычислениях из упрощенной формулы для ПР:

$$ПР_{PbSO_4} \approx [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$$

и т. д.

Такое упрощение вполне допустимо, так как упрощенные вычисления почти всегда хорошо согласуются с данными опытов. Это упрощение допустимо и при рассмотрении отдельных положений теории малорастворимых электролитов. В тех редких случаях, когда (как в рассмотренном выше вопросе о причинах возникновения солевого эффекта) такого согласования не происходит, пользуются точной формулой для произведения растворимости, учитывающей величины f_a.

§ 21. Влияние температуры и природы растворителя на растворимость

Бо́льшая или меньшая полнота осаждения определяется в первую очередь величиной произведения растворимости осадка. Но указанная величина постоянна только при неизменной температуре. Если же температура изменяется, то изменяется и величина произведения растворимости осадка.

В качественном анализе нередко полученный на холоду осадок (например, $KHC_4H_4O_6$) при нагревании снова растворяется. Ясно, что в таких случаях температура должна сильнейшим образом влиять на полноту осаждения. Но и тогда, когда полного растворения осадка при повышении температуры не происходит, с влиянием ее на растворимость осадков все же нередко приходится считаться. Например, растворимость AgCl при 100 °С почти в 25 раз больше, чем при 10 °С. Растворимость большинства других осадков тоже увеличивается с повышением температуры, хотя обычно не так сильно. Так, растворимость $BaSO_4$ при повышении температуры от 10 до 100 °С увеличивается всего в 2 раза. Наконец, иногда растворимость осадков уменьшается с повышением температуры.

Изменение растворимости в зависимости от температуры связано с тепловым эффектом растворения. Растворение большинства солей сопровождается охлаждением раствора, т. е. поглощением тепла. Растворимость таких солей согласно принципу Ле-Шателье должна возрастать при повышении температуры. Наоборот, когда при растворении происходит выделение тепла, растворимость с повышением температуры уменьшается.

Если при повышении температуры происходит превращение одного кристаллогидрата в другой, т. е. изменяется кристаллическая решетка соли, то может случиться, что разные кристаллогидраты будут различно реагировать на повышение температуры, и, следовательно, изменится растворимость. Рассмотрим, например, растворимость сульфата кальция. При комнатной температуре в равновесии с водным раствором находится осадок кристаллогидрата $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, растворимость которого увеличивается с повышением температуры. Однако при 60 °С этот кристаллогидрат теряет часть своей кристаллизационной воды, превращаясь в кристаллогидрат состава $CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$, растворимость которого с повышением температуры уменьшается, поэтому кривая растворимости сульфата кальция имеет максимум при 60 °С.

Как будет показано ниже, осаждение чаще всего выгоднее вести при нагревании, так как это способствует росту кристаллов осадка или коагуляции коллоидных частиц (если они имеются). Однако всегда, когда мы имеем дело с осадками, растворимость которых заметно возрастает с повышением температуры, необходимо приступать к отделению осадка фильтрованием только после охлаждения раствора. Так поступают, например, при отделении осадков $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, $PbSO_4$, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ и т. п. Наоборот, когда растворимость осадка очень мала и мало изменяется с изменением температуры, как это наблюдается для $Fe(OH)_3$, выгоднее фильтровать раствор горячим, так как горячие жидкости фильтруются быстрее холодных.

В ряде случаев увеличение растворимости может быть в достаточной мере подавлено присутствием в растворе избытка осадителя. Не следует, однако, забывать, что при промывании осадка избыток осадителя удаляется, так как в конце этой операции растворимость снова повышается. Это может привести к заметной потере, если промывание ведут горячей водой.

Растворимость большинства соединений довольно резко изменяется с изменением свойств растворителя, т. е. при прибавлении в водные растворы органических растворителей или при замене воды на органический растворитель. Например, растворимость ряда солей понижается при введении в раствор спиртов, ацетона и т. п., так $CaSO_4$ заметно растворим в воде, добавление же 50 объемн.% этанола приводит к практически полному осаждению этого соединения. Некоторые соли щелочных металлов—перхлорат

калия, натрийцинкуранилацетат — сравнительно хорошо растворимые в воде, при добавлении этанола практически количественно выделяются в осадок, что широко используется в гравиметрии для определения калия и натрия. Сказанное можно иллюстрировать следующим примером.

Растворимость перхлората калия в смесях воды с этанолом (при 14 °С) *:

Содержание этанола, % . . .	0	13,2	27,3	58,5	94,7
Растворимость $KClO_4$, *г* на 100 *мл* раствора	1,24	0,78	0,57	0,26	0,015

Однако растворимость многих осадков, например таких, которые содержат анионы некоторых органических кислот (диметилглиоксимат никеля, оксихинолинат алюминия и др.), в органических растворителях гораздо выше, чем в воде. Поэтому в количественном анализе всегда следует учитывать влияние на растворимость осадков температуры и природы растворителя.

§ 22. Влияние концентрации ионов водорода (pH) на растворимость

Одним из важнейших факторов, влияющих на растворимость, является концентрация H^+-ионов, т. е. величина pH исследуемого раствора **. Рассмотрим влияние этого фактора в различных случаях.

Осаждение малорастворимых гидроокисей металлов. В состав осадка входит OH^--ион. Концентрация его в растворе связана с концентрацией H^+-иона соотношением:

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14} \qquad \text{(при 25 °С)***} \qquad (1)$$

Из этого уравнения видно, что с увеличением концентрации H^+, т. е. с уменьшением pH раствора, концентрация OH^- уменьшается. Но от концентрации OH^- зависит растворимость гидроокиси, т. е.

* Бабко А. К., Пятницкий И. В., Количественный анализ, Изд. «Высшая школа», 1968, стр. 57.

** Напомним, что водородный показатель pH представляет собой логарифм концентрации (вернее, активности) H^+-ионов, взятый с обратным знаком:

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

Подобно этому, гидроксильный показатель pOH = —lg[OH⁻].

*** Прологарифмировав уравнение (1) и переменив знаки на обратные, получим:

$$pH + pOH = 14 \qquad \text{(при 25 °С)}$$

В нейтральном растворе pH = 7, в кислых растворах pH < 7, в щелочных растворах pH > 7. С увеличением кислотности раствора pH уменьшается, с увеличением щелочности pH увеличивается.

будет ли данная гидроокись осаждаться и насколько осаждение ее будет полным. Ясно, что чем больше величина произведения растворимости гидроокиси, тем бо́льшая концентрация OH^- потребуется для достижения полного осаждения этой гидроокиси, т. е. при тем большем pH это осаждение нужно проводить.

Величину pH, необходимую для достижения полного осаждения какой-либо гидроокиси, нетрудно вычислить из уравнения произведения растворимости ее.

Сделаем такое вычисление для гидроокиси магния. В этом случае имеем:

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = ПР_{Mg(OH)_2} = 1{,}8 \cdot 10^{-11}$$

откуда

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{ПР_{Mg(OH)_2}}{[Mg^{2+}]}} \qquad (2)$$

Поскольку точность взвешивания на аналитических весах порядка 10^{-4} *г*, а среднюю величину 1 *моль* образующихся осадков можно принять равной 100 *г*, практически полным осаждение какого-либо вещества можно считать при условии, если молярная концентрация его в растворе по окончании осаждения равна $10^{-4} : 100 = 10^{-6}$ *М*. Такой, следовательно, должна быть и концентрация Mg^{2+} по окончании осаждения. Учтя это, из уравнения (2) получим:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-11}}{10^{-6}}} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}$$

Следовательно,

$$pOH = -\lg 4 \cdot 10^{-3} = -(0{,}6 - 3) = 2{,}4$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2{,}4 = 11{,}6$$

Таким образом, полное осаждение Mg^{2+} в виде гидроокиси достигается при pH 11,6. Если pH > 11,6, осаждение будет еще более полным, т. е. концентрация Mg^{2+} станет меньше 10^{-6} *г-ион/л*. Наоборот, при pH < 11,6 осаждение либо будет неполным, либо даже вовсе не произойдет.

Если аналогичное вычисление проделать для значительно менее растворимой гидроокиси железа $Fe(OH)_3$ ($ПР = 3{,}2 \cdot 10^{-38}$), то мы найдем, что осаждение ее будет практически полным при pH ⩾ 3,5. Хотя такие вычисления не являются, конечно, точными, поскольку не принимаются во внимание коэффициенты активности ионов, да и сами величины произведений растворимости гидроокисей определены не всегда достаточно точно, все же они хорошо иллюстрируют значение величины pH раствора при осаждении гидроокисей и позволяют сделать ряд практически важных выводов. Так, из сопоставления величины pH осаждения $Mg(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ ясно, что, надлежащим образом регулируя величину

pH, можно отделить Mg^{2+} от Fe^{3+}. Как будет показано в дальнейшем, разделение ионов, основанное на регулировании величины pH раствора, широко используется в количественном анализе. С многочисленными случаями подобных разделений мы встречались также и в курсе качественного анализа.

Осаждение малорастворимых солей слабых кислот. Очень большое влияние величина pH оказывает на осаждение солей слабых кислот, например карбонатов, оксалатов, фосфатов, сульфидов и т. д. Действительно, осаждающими ионами в этом случае являются анионы соответствующих слабых кислот: CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}, S^{2-} и т. д. Но эти анионы, встречаясь в растворе с H^+-ионами, должны, очевидно, связываться ими, образуя сначала анионы HCO_3^-, $HC_2O_4^-$, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, HS^-, а затем неионизированные молекулы H_2CO_3, $H_2C_2O_4$, H_3PO_4, H_2S, так как те и другие мало склонны к ионизации. Отсюда следует, что концентрации в растворе анионов CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}, S^{2-} и других должны в сильнейшей степени зависеть от концентрации H^+, уменьшаясь с ее увеличением, т. е. с уменьшением величины pH раствора. Раз это так, от величины pH должно зависеть также и выпадение или невыпадение в осадок подобных солей, а также и бóльшая или меньшая полнота осаждения их.

Как и в случае гидроокисей, величина pH, требуемая для достижения практически полного осаждения какой-либо малорастворимой соли слабой кислоты, зависит прежде всего от величины ее произведения растворимости. При малой величине произведения растворимости для осаждения требуется и малая концентрация осаждающего иона. В соответствии с этим полное осаждение соли с малой величиной произведения растворимости нередко может быть достигнуто даже в сильнокислой среде, т. е. при малой величине pH. Так, из качественного анализа известно, что полное осаждение сульфидов катионов IV и V аналитических групп, величины произведения растворимости которых меньше 10^{-29}, достигается уже в сравнительно сильнокислой среде, именно при $pH \leqslant 0{,}5$. Наоборот, для осаждения сульфидов катионов III группы, величины произведений растворимости которых колеблются в пределах 10^{-15}—10^{-23}, требуется создать нейтральную или щелочную среду ($pH \geqslant 7$).

Кроме величины произведения растворимости большое значение имеют также величины констант ионизации соответствующей слабой кислоты. Чем эти константы меньше, тем полнее связываются осаждающие ионы H^+-ионами и тем большую величину pH нужно создать, чтобы добиться практически полного осаждения соли.

Например, поскольку угольная кислота ($K_1 = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$) гораздо слабее щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ ($K_1 = 5{,}6 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 5{,}4 \cdot 10^{-5}$), осаждение Ca^{2+} в виде $CaCO_3$ должно происходить при значительно более высоком значении pH, чем осаждение в виде CaC_2O_4, хотя величины их произведений растворимости одного порядка ($ПР_{CaCO_3} = 4{,}8 \cdot 10^{-9}$, $ПР_{CaC_2O_4} = 2{,}3 \cdot 10^{-9}$). В справедливости этого нетрудно убедиться путем вычислений, сходных с теми, которые были применены выше для гидроокисей. Рассмотрим, как влияет pH на растворимость $CaCO_3$ в водном растворе этой соли. Некоторое осложнение в эти вычисления вносит то обстоятельство, что осаждаемые соединения представляют собой соли двухосновных кислот. В соответствии со ступенчатой ионизацией этих кислот и обратный процесс соединения их анионов с H^+-ионами происходит тоже по ступеням, например:

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^-$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \qquad (K_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-11})$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2CO_3$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \qquad (K_1 = 4{,}5 \cdot 10^{-7})$$

Так как HCO_3^- имеет значительно меньшую константу ионизации, чем H_2CO_3, то большая часть вводимых с избытком реактива CO_3^{2-}-ионов превращается в HCO_3^--ионы и обычно только малая часть последних образует далее неионизированные молекулы H_2CO_3. Как велика эта часть, можно видеть из уравнения:

$$\frac{K_1}{[H^+]} = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \qquad (3)$$

Уравнение (3) показывает, что при $K_1 \gg [H^+]$ концентрация HCO_3^--ионов должна во много раз превышать концентрацию неионизированных молекул H_2CO_3. В этом случае без заметной погрешности образованием молекул H_2CO_3 можно пренебречь, т. е. принять, что

$$[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \approx C \qquad (4)$$

где C — общая концентрация осадителя в растворе по окончании осаждения.

Следовательно, можно наметить такой план решения подобных задач: прежде всего, используя уравнения для K_2 кислоты и уравнение (4), находим значения $[H^+]$ и pH раствора. Подставив найденное значение $[H^+]$ в уравнение (3), проверяем правильность допущения, что образованием молекул H_2CO_3 можно пренебречь. Если окажется, что $K_1 \geqslant [H^+]$, полученную величину pH можно считать правильной.

Сказанное иллюстрируется приводимыми ниже примерами.

Пример 1. При каком pH достигается практически полное осаждение Ca^{2+}-иона в виде $CaCO_3$ из раствора, содержащего 0,01 *г-экв* (т. е. 0,005 *г-ион*) Ca^{2+}, при употреблении 50%-ного избытка осадителя и общем объеме раствора 100 *мл*?

Решение. Прежде всего находим величину C, т. е. избыток осадителя в растворе (в *моль/л*). На осаждение 0,005 *г-ион* Ca^{2+} потребуется столько же молей осадителя, например $(NH_4)_2CO_3$, а с 50%-ным избытком — 0,0075 *моль*. Следовательно, избыток осадителя равен 0,0025 *моль* в 100 *мл*. При пересчете на 1 *л* это составляет $0{,}025 = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *М*. Такова концентрация осадителя по окончании осаждения. Такова же была бы и концентрация ионов CO_3^{2-} в растворе, если бы все они оставались свободными.

Однако в действительности часть их превратится в анионы HCO_3^-, а часть — в молекулы H_2CO_3; таким образом, общая концентрация C равна:

$$C = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] = 2{,}5 \cdot 10^{-2}\ г\text{-}ион/л$$

Для того чтобы осаждение Ca^{2+} было практически полным, концентрация CO_3^{2-} должна быть не меньше величины

$$\frac{ПР_{CaCO_3}}{[Ca^{2+}]} = [CO_3^{2-}] = \frac{4{,}8 \cdot 10^{-9}}{10^{-6}} = 4{,}8 \cdot 10^{-3}\ г\text{-}ион/л$$

Следовательно, задача заключается в том, чтобы создать такую предельную концентрацию H^+, которая обеспечила бы необходимую минимальную концентрацию иона-осадителя (CO_3^{2-}). Поэтому в первом приближении, пренебрегая теми частицами, которые образуются в последнюю очередь при связывании CO_3^{2-} H^+-ионами, а именно в данном случае образованием молекул H_2CO_3, можем написать:

$$C \approx [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \approx 2{,}5 \cdot 10^{-2}$$

Подставив найденное значение $[CO_3^{-2}]$ в уравнение, имеем:

$$[HCO_3^-] = 2{,}5 \cdot 10^{-2} - 4{,}8 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-2}\ г\text{-}ион/л$$

Зная концентрации CO_3^{2-} и HCO_3^-, вычисляем искомую концентрацию H^+ из уравнения для константы ионизации H_2CO_3 по второй ступени:

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$$

При этом получим:

$$[H^+] = \frac{4{,}8 \cdot 10^{-11}[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{4{,}8 \cdot 10^{-11} \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{4{,}8 \cdot 10^{-3}} = 2{,}0 \cdot 10^{-10}\ г\text{-}ион/л$$

Отсюда:

$$pH = -\lg 2{,}0 \cdot 10^{-10} = -(0{,}3 - 10) = 9{,}7$$

Следовательно, чтобы осаждение $CaCO_3$ было полным, его нужно вести в щелочной среде, именно при pH 9,7.

Проверим теперь правильность предположения о том, что образованием неионизированных молекул H_2CO_3 можно было пренебречь:

$$\frac{K_1}{[H^+]} = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

или

$$\frac{4{,}5 \cdot 10^{-7}}{2{,}0 \cdot 10^{-10}} = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \approx 2000$$

Таким образом, при данном pH концентрация HCO_3^- приблизительно в 2000 раз превышает концентрацию молекул H_2CO_3. Значит, образованием молекул H_2CO_3 мы имели полное право пренебречь.

Пример 2. Решить задачу, аналогичную приведенной в примере 1, для осаждения Ca^{2+} в виде CaC_2O_4.

Решение. Концентрация осадителя после окончания осаждения равна по-прежнему $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *М*. Следовательно, пренебрегая образованием молекул $H_2C_2O_4$, можем написать:

$$[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] \approx 2{,}5 \cdot 10^{-2}\ г\text{-}ион/л$$

Для практически полного осаждения нужно, чтобы

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{ПР_{CaC_2O_4}}{[Ca^{2+}]} = \frac{2{,}3 \cdot 10^{-9}}{10^{-6}} = 2{,}3 \cdot 10^{-3}\ г\text{-}ион/л$$

Следовательно,

$$[HC_2O_4^-] = 2{,}5 \cdot 10^{-2} - 2{,}3 \cdot 10^{-3} = 2{,}2 \cdot 10^{-2}\ г\text{-}ион/л$$

Поэтому

$$[H^+] = \frac{K_2[HC_2O_4^-]}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{5{,}4 \cdot 10^{-5} \cdot 2{,}2 \cdot 10^{-2}}{2{,}3 \cdot 10^{-3}} \approx 5 \cdot 10^{-4}\ г\text{-}ион/л$$

и

$$pH = -\lg 5 \cdot 10^{-4} = -(0{,}7 - 4) = 3{,}3$$

Итак, полное осаждение CaC_2O_4 достигается уже в умеренно кислой среде (при $pH \geqslant 3{,}3$). Это заключение в полной мере оправдывается на опыте: осаждение CaC_2O_4 ведут обычно при pH 4.

Проверяем полученный результат:

$$\frac{K_1}{[H^+]} = \frac{[HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = \frac{5{,}6 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-4}} \approx 100$$

И в данном случае решение можно считать достаточно точным, так как при pH 3,3 концентрация $HC_2O_4^-$-ионов примерно в 100 раз превышает концентрацию неионизированных молекул $H_2C_2O_4$.

Эти вычисления показывают, что приемлемый результат часто можно получить сравнительно простым способом, именно пренебрегая образованием молекул слабой кислоты. Рассмотренные вычисления иллюстрируют также значения величин констант ионизации слабых кислот, соли которых мы осаждаем. Чем они меньше, т. е. чем кислота слабее, тем больше значение pH нужно создать для достижения практически полного осаждения данных солей. С другой стороны, чем меньше ПР осадков, тем для их количественного выделения потре-

буется меньшая концентрация иона-осадителя, который поэтому может находиться в растворе в равновесии с большей концентрацией H^+, т. е. при достаточно низком pH может быть достигнуто количественное осаждение. Однако упрощенный расчет допустим не всегда; как поступить тогда, когда он недопустим, показывают следующие примеры.

Пример 3. При каком значении pH достигается практически полное осаждение Fe^{2+}-ионов сероводородом, если вести его в условиях, приведенных в предыдущих примерах?

Решение. Избыток осадителя C по окончании осаждения по-прежнему принимаем равным $2{,}5\cdot10^{-2}$ M. Если, исходя из величины $ПР_{FeS}$ $(5{,}0\cdot10^{-18})$ и констант ионизации сероводородной кислоты ($K_1 = 8{,}9\cdot10^{-8}$, $K_2 = 1{,}3\cdot10^{-13}$) и пренебрегая образованием молекул H_2S, вычислить описанным выше способом искомую величину $[H^+]$, получим $[H^+] = 6{,}5\cdot10^{-4}$ *г-ион/л* и pH ~ 3,2. Проверим допустимость пренебрежения образованием молекул H_2S:

$$\frac{[HS^-]}{[H_2S]} = \frac{K_1}{[H^+]} = \frac{8{,}9\cdot10^{-8}}{6{,}5\cdot10^{-4}} = 1{,}37\cdot10^{-4} \approx 0{,}000137$$

Значит, в данном случае образуется гораздо больше молекул H_2S, чем HS^--ионов, и пренебрегать образованием этих молекул мы не имели права. Наоборот, здесь можно было бы пренебречь образованием HS^--ионов. Сделав это, получим: $[S^{2-}] + [H_2S] \approx 2{,}5\cdot10^{-2}$.

Но величина $[S^{2-}]$ весьма мала по сравнению с $2{,}5\cdot10^{-2}$. Действительно:

$$[S^{2-}] = \frac{ПР_{FeS}}{[Fe^{2+}]} = \frac{5{,}0\cdot10^{-18}}{10^{-6}} = 5{,}0\cdot10^{-12}$$

Поэтому $$[S^{2-}] + [H_2S] \approx [H_2S] \approx 2{,}5\cdot10^{-2}$$

Исходя из вычисленных величин $[S^{2-}]$ и $[H_2S]$ и уравнения

$$\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = K_1K_2 = 1{,}2\cdot10^{-20}$$

находим, что $$[H^+] = \sqrt{\frac{1{,}2\cdot10^{-20}\cdot2{,}5\cdot10^{-2}}{5{,}0\cdot10^{-12}}} \approx 7{,}7\cdot10^{-6}$$ и pH ~ 5,1.

Поскольку полученная величина pH сильно отличается от найденной раньше, не мешает снова проверить допустимость пренебрежения образованием ионов HS^-:

$$\frac{[HS^-]}{[H_2S]} = \frac{K_1}{[H^+]} = \frac{8{,}9\cdot10^{-8}}{7{,}7\cdot10^{-6}} \approx 1{,}2\cdot10^{-2} = 0{,}012$$

Так как концентрация HS^- при pH ~ 5,1 значительно меньше, чем концентрация H_2S, сделанное допущение оправдывается, и найденный результат можно считать приемлемым.

Пример 4. Решить задачу, аналогичную приведенной в примере 3, для осаждения MnS телесного цвета ($ПР_{MnS} = 2{,}5\cdot10^{-10}$).

Решение. Считая избыток осадителя снова равным $2{,}5\cdot10^{-2}$ M и пренебрегая образованием молекул H_2S, имеем: $[S^{2-}] + [HS^-] = 2{,}5\cdot10^{-2}$.

Отсюда обычным способом по формулам

$$[S^{2-}] = \frac{ПР_{MnS}}{10^{-6}} = 2{,}5\cdot10^{-4}; \qquad [H^+] = K_2\frac{[HS^-]}{[S^{2-}]} = \frac{1{,}3\cdot10^{-13}\cdot2{,}5\cdot10^{-2}}{2{,}5\cdot10^{-4}}$$

находим $[H^+] \approx 1{,}3\cdot10^{-11}$ и pH ~ 10,9. Проверяем допустимость пренебрежения образованием молекул H_2S при pH ~ 10,9:

$$\frac{[H_2S]}{[HS^-]} = \frac{[H^+]}{K_1} = \frac{1{,}3\cdot10^{-11}}{8{,}9\cdot10^{-8}} = 0{,}000146$$

Следовательно, и в этом случае пренебречь образованием молекул H_2S допустимо, так как при найденной концентрации H^+ в растворе могут находиться в основном HS^--ионы. Поэтому полученное значение pH с достаточной точностью отвечает требуемой концентрации ионов H^+.

Во всех случаях, когда неизвестно, какой приближенной формулой правильнее пользоваться и хотят избежать проверку допустимости пренебрежения той или иной величиной (в приведенных примерах величинами $[HS^-]$ или $[H_2S]$), расчет можно проводить двумя путями.

1. Точный расчет. Принимая общую формулу осадка Me_2S_n, находят величину $[S^{2-}]$ из уравнения $[S^{2-}] = \sqrt[n]{\frac{ПР_{Me_2S_n}}{[Me^{n+}]^2}}$ и выражают через нее и через искомую концентрацию H^+-ионов величины $[H_2S]$ и $[HS^-]$ по формулам:

$$[H_2S] = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{K_1K_2} = \frac{[H^+]^2}{K_1K_2}\sqrt[n]{\frac{ПР_{Me_2S_n}}{[Me^{n+}]^2}}$$

$$[HS^-] = \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_2} = \frac{[H^+]}{K_2}\sqrt[n]{\frac{ПР_{Me_2S_n}}{[Me^{n+}]^2}}$$

Подставляют полученные значения в уравнение

$$C = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] =$$

$$= \sqrt[n]{\frac{ПР_{Me_2S_n}}{[Me^{n+}]^2}} + \frac{[H^+]}{K_2}\sqrt[n]{\frac{ПР_{Me_2S_n}}{[Me^{n+}]^2}} + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2}\sqrt[n]{\frac{ПР_{Me_2S_n}}{[Me^{n+}]^2}}$$

и решают относительно $[H^+]$ полученное квадратное уравнение:

$$[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2\left(1 - C\sqrt[n]{\frac{[Me^{n+}]}{ПР_{Me_2S_n}}}\right) = 0$$

2. Приближенный расчет. По табл. 5, составленной по данным, вычисленным из уравнения

$$C = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = [S^{2-}]\left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2}\right)$$

находят примерное значение pH, отвечающее той равновесной концентрации S^{2-}, которая обеспечила бы практически полное осаждение катиона металла в виде Me_2S_n. Эту величину $[S^{2-}]$ вычисляют по формуле:

$$[S^{2-}] = \sqrt[n]{\frac{ПР_{Me_2S_n}}{[Me^{n+}]^2}}$$

Однако найденная концентрация S^{2-} может находиться в растворе при указанном в табл. 5 значении pH только тогда, когда $C = 1$. Поэтому при дру-

гом значении общей концентрации (C_x) следует проводить перерасчет согласно следующей формуле:

$$[S^{2-}]_x = \frac{[S^{2-}]}{C_x}$$

Так как $C_x < C$, необходимо более высокое значение pH, чтобы обеспечить нужную концентрацию S^{2-} для количественного выделения осадка Me_2S_n.

По пересчитанной при данном значении C_x концентрации сульфид-ионов находят в табл. 5 отвечающее этой концентрации новое примерное значение pH и находят по 3 и 4 колонкам табл. 5, какой величиной $[HS^-]$ или $[H_2S]$ следует пренебречь при упрощенном расчете. Если допустимо пренебречь величиной $[HS^-]$, то расчет окончательной величины pH, обеспечивающей практически полное выделение осадка Me_2S_n при заданной величине избытка осадителя (C_x) ведут по формуле (*а*), если же пренебрегают величиной $[H_2S]$,— то по формуле (*б*):

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2[H_2S]}{[S^{2-}]_x}} \quad (а); \qquad [H^+] = K_2\frac{[HS^-]}{[S^{2-}]_x} \quad (б)$$

По табл. 5 можно также установить, в каких случаях недопустим приближенный расчет и следует пользоваться точным расчетом pH. Так, точный расчет необходим, когда $[S^{2-}] \approx 10^{-5} - 10^{-8}$. Следует добавить еще, что по пересчитанному значению $[S^{2-}]_x$ можно найти в табл. 5 приближенную величину pH, не проводя дополнительных расчетов.

Таблица 5. **Зависимость концентрации S^{2-}, HS^- и H_2S от pH раствора при $C = 1$**

pH	$[S^{2-}]$	$[HS^-]$	$[H_2S]$	pH	$[S^{2-}]$	$[HS^-]$	$[H_2S]$
14	0,9	0,1	$9\cdot10^{-9}$	6	10^{-8}	0,1	0,9
13	0,5	0,5	$5\cdot10^{-7}$	5	10^{-10}	10^{-2}	1,0
12	0,1	0,9	10^{-5}	4	10^{-12}	10^{-3}	1,0
11	10^{-2}	1,0	10^{-4}	3	10^{-14}	10^{-4}	1,0
10	10^{-3}	1,0	10^{-3}	2	10^{-16}	10^{-5}	1,0
9	10^{-4}	1,0	10^{-2}	1	10^{-18}	10^{-6}	1,0
8	10^{-5}	0,9	0,1	0	10^{-20}	10^{-7}	1,0
7	10^{-6}	0,5	0,5				

Конечно, все получаемые при вычислениях результаты являются лишь приблизительными, поскольку не учитываются коэффициенты активности ионов. Кроме того, и сами величины произведений растворимости некоторых солей определены недостаточно точно. Однако порядок величин pH является все же правильным, и потому такие вычисления представляют интерес для аналитической практики. Следует помнить, что вычисления дают лишь *минимальное* значение pH, при котором достигается практически полное осаждение. При больших величинах pH оно бывает обычно (хотя и не всегда) еще более полным.

Осаждение малорастворимых солей сильных кислот. Малорастворимые соли сильных одноосновных кислот, например AgCl, AgBr, AgI и т. п., осаждаются в результате реакции Ag^+ с анио-

нами этих кислот, т. е. Cl^-, Br^- и I^- и т. д. Эти анионы, очевидно, не связываются H^+-ионами, поскольку HCl, HBr, HI и т. д. являются сильными кислотами и ионизируют в водных растворах почти полностью. Поэтому полнота осаждения малорастворимых солей этих кислот в отличие от степени осаждения солей слабых кислот почти не зависит от величины pH раствора. С влиянием избытка кислоты в растворе все же приходится считаться, так как в его присутствии возрастает солевой эффект, а в некоторых случаях происходит связывание катионов соли анионами кислоты в комплекс, например:

$$AgCl + Cl^- \rightleftarrows [AgCl_2]^-$$

что приводит к повышению растворимости данной соли.

При осаждении малорастворимых сульфатов дело обстоит несколько иначе, так как H_2SO_4 ионизирует почти полностью только по первой ступени, т. е. с образованием H^+- и HSO_4^--ионов. Наоборот, ионизация ее по второй ступени

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

происходит хотя и в весьма значительной степени, поскольку величина K_2 велика ($1{,}2\cdot10^{-2}$), но все же не до конца. Отсюда следует, что при не слишком малой величине ПР осадка и достаточно большой концентрации H^+ ионы SO_4^{2-} связываются с образованием HSO_4^-. Значит, на величину pH раствора при осаждении сульфатов нельзя не обращать внимания. Из кислых растворов малорастворимые сульфаты должны осаждаться менее полно, чем из нейтральных или щелочных. Особенно сильно это сказывается в случае более растворимых сульфатов, например $CaSO_4$ (ПР $= 2{,}37\cdot10^{-5}$), $SrSO_4$ (ПР $= 3{,}2\cdot10^{-7}$) и $PbSO_4$ (ПР $= 1{,}6\cdot10^{-8}$). Увеличение растворимости под влиянием H^+-ионов заметно даже и для $BaSO_4$ (ПР $= 1{,}1\cdot10^{-10}$) — наиболее малорастворимого сульфата. Данные о растворимости $BaSO_4$ в растворах HNO_3 приводятся ниже:

Концентрация HNO_3, *моль/л*	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0
Растворимость $BaSO_4$ при 19° С, *ммоль/л*	0,9	1,2	3,9	7,7	11,9
Растворимость $BaSO_4$ при 100° С, *ммоль/л*	7,7	—	26,5	41,6	—

Нужно иметь в виду, что приведенные данные свидетельствуют не только о роли $[H^+]$, но и о влиянии на растворимость ионной силы раствора (солевой эффект).

Несмотря на это, осаждение $BaSO_4$ ведут из кислых растворов, что способствует образованию более крупнокристаллического осадка. Вызванное присутствием кислоты увеличение растворимости осадка после осаждения устраняют, прибавляя избыток осадителя.

Как следует из сказанного выше, в аналитической практике всегда приходится считаться с растворяющим действием кислот, так как увеличение концентрации водородных ионов приводит к увеличению растворимости осадков.

§ 23. Влияние процессов комплексообразования на растворимость. Маскировка

В гравиметрическом анализе, как уже отмечалось ранее, чаще всего используют образование малорастворимых соединений типа B_xA_y. Один из ионов в этом соединении является определяемым, другой — осадителем. Каждый из них помимо взаимодействия друг с другом может вступать в различные химические реакции с посторонними ионами, находящимися в растворе, и это обстоятельство приводит к изменению растворимости B_xA_y. В предыдущем параграфе было показано, как взаимодействие анионов, входящих в состав осадка, с ионами водорода приводит к повышению растворимости. Такой же эффект вызывает прибавление в раствор веществ, вступающих в реакцию комплексообразования с одним из ионов осадка, чаще всего с катионом. Следовательно, если в раствор добавить такое вещество, то осаждение малорастворимого соединения может стать неполным или осадок может вовсе не выделиться из раствора, когда произведение концентраций ионов в растворе станет меньше произведения растворимости осаждаемого соединения. Это пример так называемой *маскировки* реакции.

Маскировкой химической реакции* называют торможение или полное подавление реакции в присутствии веществ, способных изменять скорость или направление этой реакции. Вещества, вводимые в раствор с целью торможения или подавления реакции, называют *«маскирующими агентами»* или *маскирователями*. Чаще всего это вещества, способные давать комплексные соединения с ионами, принимающими участие в реакции осаждения. Например, если в раствор соли Fe^{3+} ввести F^--ионы, то при добавлении щелочей или аммиака из раствора не будет выделяться осадок водной окиси железа, так как Fe^{3+} связывается в прочные комплексные анионы, как правило, в FeF_6^{3-}. В этом случае F^--ион является маскирователем реакции Fe^{3+} с OH^-. Иногда вместо «маскировки реакции» говорят «о маскировке ионов», причем под маскировкой следует понимать маскировку всех реакций, возможных с этим ионом в данной реакционной среде.

Маскировкой часто пользуются в качественном анализе тогда, когда обнаружение того или иного иона приходится проводить в присутствии каких-либо ионов, мешающих реакции. Связав

* Подробнее см. Судаков Ф. П., Усп. хим., № 2, 296 (1968).

эти мешающие ионы в комплекс, мы тем самым понизим их концентрацию в растворе настолько, что они уже не будут мешать обнаружению интересующего нас иона. Например, при обнаружении Co^{2+} в виде комплексного роданида $[Co(SCN)_4]^{2-}$ в растворе должны отсутствовать Fe^{3+}-ионы, образующие с SCN^--ионами интенсивно окрашенное соединение. Поэтому при наличии Fe^{3+}-ионов к раствору прибавляют NH_4F (или NaF), связывающий их в прочный комплекс. Fe^{3+} можно связать также прибавлением винной или лимонной кислоты, образующих с Fe^{3+} достаточно устойчивые (т. е. малоионизированные) комплексы.

Такая же маскировка мешающих тому или иному определению ионов широко применяется и в количественном анализе.

Очевидно, маскировкой достигают той же цели, что и при осаждении мешающего иона в виде того или иного малорастворимого соединения, а именно настолько сильно понижают концентрацию этого иона, что он данным реактивом не осаждается и потому определению не мешает. Однако маскировкой эта цель достигается несравненно легче и быстрее, так как не нужно фильтровать раствор и промывать осадок; все сводится лишь к прибавлению соответствующего «маскирующего агента». Посмотрим теперь, от чего зависит возможность маскировки того или иного иона. Здесь придется прежде всего отметить влияние тех же двух факторов, на которые указывалось при рассмотрении вопроса о влиянии pH на полноту осаждения, а именно величины произведения растворимости осаждаемого соединения и константы ионизации продукта реакции, т. е. образующегося комплексного иона.

Ясно, что чем больше величина произведения растворимости того соединения, осаждение которого мы хотим предотвратить, тем легче это сделать, так как тем меньше нужно понизить концентрацию связывающего в комплекс иона, чтобы величина произведения растворимости осадка не была достигнута. Наоборот, для предупреждения образования малорастворимого осадка следует очень сильно понизить концентрацию соответствующего иона.

С другой стороны, понижение концентрации данного иона при прибавлении того или иного маскирующего средства зависит от того, насколько ионизирован образующийся комплексный ион. Как известно, ионизация комплексов может быть охарактеризована величиной так называемой константы нестойкости*. Например, для комплексных ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$ и $[Ag(CN)_2]^-$, ионизирующих по уравнениям:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$$

* Для характеристики устойчивости комплексных соединений принято пользоваться обратной величиной, именно константой устойчивости $K_{уст} = 1/K_{неет}$.

константы нестойкости ($K_{нест}$) равны:

$$K_{нест} = \frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 5{,}8 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{нест} = \frac{[Ag^+]\,[CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1{,}4 \cdot 10^{-20}$$

Из сопоставления величин $K_{нест}$ обоих комплексов ясно, что в результате прибавления цианида калия к раствору соли серебра при прочих равных условиях концентрация Ag^+-ионов в растворе понизится гораздо сильнее, чем в результате прибавления аммиака. Другими словами, маскирующее действие KCN будет гораздо более сильным, чем маскирующее действие NH_3.

Опыт вполне подтверждает это заключение. Так, прибавляя KCN, можно предупредить выпадение осадков AgCl, AgBr, AgI, и только наименее растворимая из солей серебра Ag_2S выпадает в осадок и в присутствии KCN. В случае прибавления NH_3 будет предупреждено только осаждение хлорида серебра, являющегося наиболее растворимой из указанных солей. Остальные соли, т. е. AgBr, AgI и Ag_2S, выпадут и в присутствии аммиака.

Кроме рассмотренных факторов следует отметить также влияние избытка маскирующего агента. Чем больше его концентрация в растворе, тем сильнее понижается степень ионизации комплекса, а значит, и концентрация связываемого иона. Например, расчет показывает, что при употреблении соответствующего уравнению реакции количества KCN осадок AgI при действии KI должен выпадать. И только вследствие того, что фактически всегда прибавляют некоторый избыток KCN, Ag^+-ион оказывается замаскированным.

Наконец, большое значение при маскировке, как и при осаждении, имеет величина pH раствора. Это наблюдается всегда, когда лигандами в данном комплексном ионе являются молекулы или ионы, способные связываться H^+-ионами. Таковы, например, молекулы аммиака, образующие с H^+ катионы NH_4^+; а также анионы слабых кислот, например цианистоводородной, винной, лимонной, диметилглиоксима и т. д. Во всех этих случаях увеличение концентрации ионов водорода, т. е. понижение величины pH раствора, сопровождается разложением комплекса и делает маскировку соответствующих катионов невозможной. С этим мы неоднократно встречались в качественном анализе. Например, подкисление аммиачного раствора, содержащего комплексную соль $[Ag(NH_3)_2]Cl$, вызывает разложение комплексного иона:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2H^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_4^+$$

Поскольку в растворе присутствуют также Cl^--ионы, произведение растворимости AgCl окажется превышенным, и соль выпадет в осадок. Как известно, это явление используется при открытии Ag^+- и Cl^--ионов. Точно так же, если растворы комплексных солей меди с аммиаком, винной кислотой или глицерином, имеющие темно-синюю окраску, подкислить, то окраска изменится на бледно-голубую окраску Cu^{2+}-катионов. Это свидетельствует о разрушении комплексных ионов под влиянием H^+-ионов. Следовательно, для осуществления маскировки нужно создавать достаточно высокое значение pH.

Уже указывалось, что маскировка мешающих ионов чрезвычайно облегчает проведение анализа, так как исключается необходимость отделять их путем осаждения, на которое затрачивается много труда и времени. Но явления комплексообразования могут также и затруднять анализ. Это проявляется, например, если исследуемый раствор содержит какие-либо вещества или ионы, связывающие в комплекс определяемый ион и тем самым препятствующие его осаждению. Таковы многие органические соединения, в молекулах которых содержатся гидроксильные и карбоксильные группы, например некоторые органические кислоты (щавелевая, винная, лимонная и др.), различные сахара и т. д. Если такие вещества присутствуют в растворе, их приходится удалять путем окисления до CO_2 и H_2O. Отрицательное влияние комплексообразования при гравиметрических определениях рассматривалось ранее. Оно заключается в увеличении растворимости осаждаемого соединения вследствие образования комплексов с избытком осаждающего иона. Это явление иногда проявляется в очень резкой форме. Так, при осаждении HgI_2 добавление малейшего избытка осадителя увеличивает растворимость осадка (рис. 13). Вследствие этого HgI_2 нельзя применять в гравиметрическом анализе. На том же рисунке приведена кривая, показывающая изменение растворимости $BaSO_4$ под влиянием избытка осадителя. В этом случае комплексообразования не происходит, и в соответствии с правилом произведения растворимости растворимость $BaSO_4$ уменьшается. Обычно кривые осаждения имеют вид, изображенный на рисунке пунктиром. Сначала растворимость большинства осадков понижается под влиянием избытка осадителя (хотя и не так сильно, как это соответствует правилу произведения растворимости в его упрощенной форме), а затем,

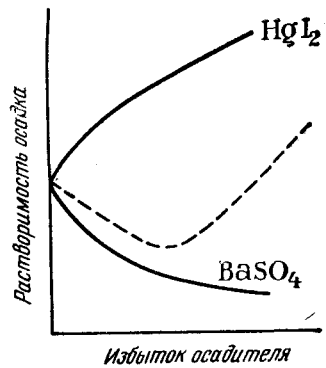


Рис. 13. Зависимость растворимости осадков от избытка осадителя.

достигнув минимума, под влиянием комплексообразования, солевого эффекта и других причин снова возрастает. Именно на таком ходе рассматриваемых кривых и основано эмпирически найденное правило, согласно которому при осаждении рекомендуется вводить 50%-ный избыток осадителя. Пример с HgI_2 показывает, однако, что оно применимо не всегда.

§ 24. Образование осадков и их свойства

Создание оптимальных условий осаждения при количественных определениях имеет еще большее значение, чем при качественном анализе, так как всякая потеря вещества здесь совершенно недопустима. Поэтому необходимо остановиться на этом подробнее.

Прежде всего рассмотрим процесс образования осадков. Этот процесс, несомненно, сложнее, чем можно ожидать на основании уравнения реакции. Так, судя по уравнению

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4\downarrow$$

можно думать, что для образования сульфата бария нужно только, чтобы встретились в растворе два иона: Ba^{2+} и SO_4^{2-}. Но это, конечно, не так. Осадок $BaSO_4$ выпадает в виде кристаллов, а из двух ионов кристаллическая решетка построена быть не может. Процесс образования твердой фазы в растворе очень сложен. Почти всегда наблюдается так называемый индукционный период, который длится от момента смешения растворов реагентов, содержащих реагирующие вещества, до появления видимого осадка. Для различных веществ индукционный период различен; например, при осаждении $BaSO_4$ он сравнительно велик, при осаждении AgCl — очень непродолжителен. Наличие индукционного периода объясняется тем, что образование осадка проходит через ряд стадий. В начале образуются зародышевые, или первичные кристаллы. Для их образования в пространстве должно встретиться в определенном соотношении и при определенном расположении довольно большое число реагирующих ионов. В растворе ионы окружены гидратной оболочкой, при формировании осадка она должна быть разрушена. Образовавшиеся первичные кристаллы еще не создают поверхности раздела, т. е. образование этих первых частиц твердой фазы и соединение их (агрегация) в более крупные, состоящие из десятков, сотен молекул, еще не вызывает выделения вещества в осадок. Эта стадия формирования осадка соответствует существованию коллоидных систем. Затем первичные кристаллы или их агрегаты образуют более крупные частицы и выпадают в осадок. Этот процесс может идти двумя путями, которые определяют форму осадка, т. е. образование кристаллического или аморфного осадка. В первом случае при прибавлении

в раствор порций осаждающего реагента не появляются новые центры кристаллизации, новые агрегаты. Раствор некоторое время остается в пересыщенном состоянии.

При постепенном введении осадителя выделение вещества из пересыщенного раствора происходит преимущественно на поверхности ранее образовавшихся зародышевых кристаллов, которые постепенно растут, так что в конце концов получается кристаллический осадок, состоящий из сравнительно небольшого числа относительно крупных кристаллов.

Так идет осаждение обычно тогда, когда растворимость осадка не слишком мала, особенно если приняты меры к повышению ее путем нагревания или прибавления тех или иных реактивов, например кислот.

Иначе происходит процесс *образования аморфных осадков.* В этом случае прибавление каждой порции осадителя вызывает быстрое возникновение в жидкости огромного количества мельчайших зародышевых кристаллов, которые растут уже не вследствие отложения на их поверхности соответствующего вещества, а в результате их соединения в более крупные агрегаты, оседающие под влиянием силы тяжести на дно сосуда. Другими словами, *происходит коагуляция первоначально образующегося коллоидного раствора.*

Поскольку связь между отдельными зародышевыми кристаллами в получающихся агрегатах сравнительно непрочная, эти агрегаты могут снова распадаться с образованием коллоидного раствора.

Как видно из сказанного, называть эти осадки аморфными не совсем правильно. Правильнее было бы называть их «скрытокристаллическими», поскольку они образуются из кристаллов, хотя и мельчайших. Действительно, наличие кристаллической решетки у аморфных осадков может быть в большинстве случаев доказано на опыте путем исследования их с помощью рентгеновских лучей, а иногда и под микроскопом.

Форма выделяющегося осадка зависит от индивидуальных свойств веществ. Например, полярные, сравнительно хорошо растворимые вещества ($BaSO_4$, AgCl, $PbSO_4$ и т. п.) выпадают в кристаллическом состоянии.

Но та или иная форма осадка не только связана с индивидуальными свойствами вещества, но и зависит от условий осаждения. Например, при осаждении из разбавленных водных растворов $BaSO_4$ выпадает в виде кристаллического осадка. Если, однако, осаждать его из смеси воды с 30—60% спирта, сильно понижающего растворимость сульфата бария, то образуется коллоидный раствор или аморфный осадок. С другой стороны, осаждая сульфиды в присутствии пиридина C_5H_5N, получают некоторые из них в виде кристаллов. Можно считать экспериментально

доказанным, что любое вещество может быть получено как в виде кристаллического, так и в виде аморфного осадка. Однако образование одной из этих форм обычно связано с созданием таких условий, которые неприемлемы при количественных определениях. Поэтому, в зависимости от индивидуальных свойств образующихся соединений, одни из них получаются при анализе в виде кристаллических, другие — в виде аморфных осадков. Задача аналитика состоит в том, чтобы создать условия, при которых выпадающий осадок был бы возможно более чистым и удобным для дальнейшей обработки, т. е. для отделения фильтрованием и промывания.

Из сказанного следует, что в процессе формирования осадка очень большое значение имеет пересыщение раствора. Его характеризуют так называемым относительным пересыщением и выражают эмпирической формулой, справедливой при смешении разных объемов растворов с одинаковой концентрацией реагирующих веществ:

$$\frac{Q-S}{S}$$

где $Q = C/2$ (C — исходная концентрация каждого из реагентов); S — растворимость малорастворимого вещества.

Это выражение не очень точно, так как растворимость не является величиной постоянной, а зависит от многих факторов, о которых говорилось ранее, и от величины поверхности кристаллов (см. ниже). Но оно удобно тем, что дает возможность понять, почему образуются кристаллические или аморфные осадки. На основании этой формулы можно создавать определенные условия для получения крупнокристаллических осадков (см. § 25).

Если вещество малорастворимо (величина S мала) и выделяется из сравнительно концентрированных растворов (Q велико), то относительное пересыщение будет велико, и это будет способствовать быстрому образованию в растворе огромного количества первичных кристаллов, их быстрой агрегации и выделению аморфного осадка. Если относительное пересыщение мало (значение Q мало, а S велико), то в процессе формирования осадка образуется сравнительно мало первичных кристаллов, создаются благоприятные условия для незначительного пересыщения растворов, что, как сказано выше, приводит к выделению кристаллического осадка.

В заключение следует сказать, что если свежеосажденный осадок оставить на некоторое время под маточным раствором, то осадок претерпевает ряд изменений, которые называются «старением» осадка.

Оптимальные условия осаждения и старения оказываются весьма различными в случае образования аморфных и кристаллических осадков.

§ 25. Условия образования и свойства кристаллических осадков

Многие кристаллические осадки (например, $BaCrO_4$, $BaSO_4$, CaC_2O_4 и др.) выделяются иногда настолько мелкозернистыми, что частицы их проходят через поры фильтра, и фильтрат получается мутным. От этой мути нередко не удается избавиться даже путем многократного фильтрования через один и тот же фильтр. Чтобы избежать прохождения осадка сквозь фильтр и связанной с этим потери, необходимо создать условия, при которых осадки получались бы достаточно крупнокристаллическими. Это удобно также и в других отношениях: такие осадки быстро оседают на дно сосуда, при фильтровании не забивают поры фильтра и, имея малую поверхность, меньше адсорбируют посторонние вещества из раствора, чем мелкокристаллические, и в особенности аморфные осадки.

Какие же условия благоприятствуют выпадению крупнокристаллических осадков?

Учитывая все сказанное в § 24 о механизме образования кристаллических осадков, на этот вопрос ответить нетрудно. Очевидно, нужно вести осаждение так, чтобы в условиях формирования осадка относительное пересыщение было по возможности мало.

Из формулы $(Q-S)/S$ следует, что чем выше будет растворимость образующегося осадка и чем ниже концентрация осаждаемого вещества, тем меньше будет относительное пересыщение, тем меньшее число первичных кристаллов будет возникать и тем крупнее они будут. Таким образом, для получения крупнокристаллических осадков необходимо в процессе осаждения повышать растворимость осадка и понижать концентрации осаждаемого и осаждающего ионов. Существует ряд способов понижения концентрации реагирующих ионов при формировании осадков. Самым простым из них является разбавление растворов перед осаждением и медленное (по каплям) при постоянном перемешивании прибавление раствора осадителя к исследуемому раствору (перемешивание нужно для того, чтобы в отдельных местах раствора не повышалась концентрация осадителя, т. е. не возникало так называемое местное пересыщение). Очень эффективным способом понижения концентрации осаждаемого иона является связывание его в комплексное соединение средней прочности. В этом случае достаточно низкая концентрация осаждаемого иона в растворе создается за счет частичной ионизации комплексного соединения. При добавлении иона-осадителя из-за образования малорастворимого соединения равновесие ионизации комплекса будет сдвигаться, но концентрация осаждаемого иона все время будет оставаться низкой. Например, если связать Co^{2+} в комплексное

соединение с пиридином, то относительное пересыщение будет так мало, что при пропускании через раствор сероводорода можно будет выделить CoS в кристаллическом состоянии:

$$[Co(C_6H_5N)_4]^{2+} \rightleftarrows Co^{2+} + 4C_6H_5N$$

$$Co^{2+} + H_2S \longrightarrow CoS\downarrow + 2H^+$$

Для понижения концентрации осадителя часто используют метод возникающих реагентов (гомогенного осаждения). В этом случае в раствор вводят не осадитель, а то или иное вещество, которое при соответствующей реакции, обычно идущей с малой скоростью, выделяет в раствор необходимый осадитель. Ион осадителя «возникает» в исследуемом растворе постепенно в малых концентрациях, что способствует понижению относительного пересыщения раствора.

Например, Ba^{2+} в виде $BaSO_4$ можно осадить не с помощью H_2SO_4, а с помощью диметилсульфата, который медленно гидролизуется:

$$(CH_3)_2SO_4 + 2H_2O \rightleftarrows H_2SO_4 + 2CH_3OH$$

и постепенно выделяет в раствор H_2SO_4. Очень часто при осаждении многих соединений, например $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ и других, для нейтрализации ионов водорода добавляют в раствор не аммиак, а мочевину, которая гидролизуется при 90—100 °С, выделяя аммиак:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightleftarrows CO_2 + 2NH_3$$

Для повышения растворимости (S) осадков в процессе осаждения обычно повышают температуру или прибавляют какие-либо вещества, повышающие растворимость. После того как осадок сформируется, растворимость необходимо понизить, иначе осаждение не будет полным.

Таким образом, можно сформулировать следующие правила осаждения кристаллических осадков. Необходимо:

1) вести осаждение из достаточно разбавленного раствора разбавленным раствором осадителя;

2) прибавлять осадитель *очень медленно*, по каплям (особенно в начале осаждения);

3) непрерывно перемешивать раствор стеклянной палочкой во избежание сильных местных пересыщений при добавлении осадителя;

4) вести осаждение из горячего раствора (иногда нагревают и раствор осадителя);

5) отфильтровывать осадок только после охлаждения раствора;

6) прибавлять при осаждении вещества, повышающие растворимость осадка.

Например, при осаждении сульфата бария прибавляют HCl, которая повышает растворимость его вследствие образования HSO_4^--ионов. К концу осаждения эту повышенную растворимость $BaSO_4$ снова понижают прибавлением умеренного избытка осадителя.

В тех же целях Ca^{2+} осаждают в виде $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ не из нейтрального, а из кислого раствора, так как оксалат кальция представляет собой малорастворимую соль сравнительно слабой кислоты, вследствие чего растворимость его в кислой среде значительно больше, чем в воде. Это создает благоприятные условия для образования сравнительно крупных кристаллов, но в то же время осаждение становится неполным.

Для практически полного осаждения Ca^{2+}-иона следует, очевидно, кислотность раствора под конец осаждения снова понизить до $pH \geqslant 3{,}3$, прибавляя к раствору по каплям раствор NH_4OH. По мере нейтрализации кислоты растворимость CaC_2O_4 постепенно уменьшается и новые количества его переходят в осадок. Однако при медленном прибавлении аммиака это происходит главным образом за счет роста ранее образовавшихся кристаллов.

Полученный таким способом осадок $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ хорошо отфильтровывается, тогда как при осаждении его из нейтрального или щелочного раствора он может очень легко проходить сквозь поры фильтра.

При образовании кристаллических осадков нередко достаточно полное выделение соответствующего вещества из пересыщенного раствора происходит не сразу, но через более или менее значительный промежуток времени. Кроме того, стоящая перед аналитиком цель — получить достаточно крупнокристаллический осадок — достигается при соблюдении всех указанных выше условий осаждения лишь отчасти, так как наряду с крупными кристаллами образуется и некоторое количество очень мелких, которые в дальнейшем могут проходить через поры фильтра. Поэтому приходится в большинстве случаев *после прибавления осадителя оставить выделившийся осадок на несколько часов (обычно до следующего дня) постоять*. При стоянии осадков происходит их старение. Под старением понимают все необратимые структурные изменения, происходящие в осадке с момента его образования. Когда осадок находится под маточным раствором, происходит ряд процессов, которые приводят к укрупнению, совершенствованию кристаллов и получению их в чистой, практически свободной от примесей форме.

Причиной укрупнения кристаллов *является бóльшая растворимость очень мелких кристаллов вещества в сравнении с растворимостью более крупных кристаллов его при прочих равных условиях*. Например, опытным путем найдено, что растворимость мельчайших кристаллов $BaSO_4$ (диаметром 0,04 *мк*) при той же

температуре почти в 1000 раз превышает растворимость крупных кристаллов *. Подобное увеличение растворимости с уменьшением размеров кристаллов, наблюдаемое и у других веществ, объясняется поверхностным натяжением, стремящимся возможно сильнее уменьшить поверхность соприкосновения раствора с осадком. В данном случае это стремление может осуществиться, очевидно, лишь *путем растворения мелких кристаллов осадка и роста за их счет более крупных кристаллов.* Именно подобный процесс перекристаллизации и происходит при созревании осадка. Механизм его можно представить так. Вследствие меньшей растворимости крупных кристаллов раствор, насыщенный относительно этих кристаллов, является ненасыщенным относительно мелких кристаллов и должен их растворять. В результате он становится пересыщенным относительно крупных кристаллов, и растворенное вещество отлагается на их поверхности. Вследствие этого раствор снова станет ненасыщенным относительно мелких кристаллов, растворение которых должно будет, таким образом, продолжаться, и т. д.

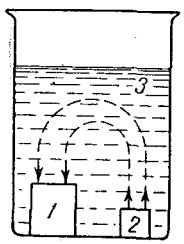


Рис. 14. Схема процессов, происходящих при созревании кристаллических осадков:
1 — крупные кристаллы; *2* — мелкие кристаллы; *3* — раствор.

Течение описанных процессов, схематически изображенных на рис. 14, связано, очевидно, с диффузией растворенного вещества от мелких кристаллов к крупным. Диффузия же происходит при комнатной температуре очень медленно. Повышение температуры вызывает увеличение скорости диффузии, а также повышает растворимость, и поэтому ускоряется процесс созревания осадка. Точно так же действует и перемешивание раствора. Следовательно, указанный процесс выгодно вести, поместив стакан с осадком в теплое место (например, на кипящую водяную баню) и время от времени перемешивая содержимое его.

К укрупнению частиц осадка приводит также процесс агломерации частиц. Он объясняется тем, что многие осадки состоят из кристаллов с ионной решеткой. Поэтому положительные ионы на поверхности одной частицы могут притягивать к себе отрицательные ионы поверхности другой, в результате чего частицы прилипают друг к другу и образуют агломераты, имеющие более или

* Из сказанного следует, что размеры частиц осадка влияют также и на величину произведения растворимости его. Именно крупнокристаллический осадок имеет всегда меньшую величину произведения растворимости, чем мелкокристаллический осадок данного вещества при той же температуре. В качестве характерной для вещества константы принимают величину произведения активностей ионов данного малорастворимого электролита в насыщенном растворе, соприкасающегося с *крупнокристаллическим* осадком этого электролита. Именно эта константа и является произведением растворимости электролита.

менее неправильную форму. Очень важным процессом, происходящим при старении, является совершенствование формы кристаллов. Формирование осадка в аналитических условиях происходит очень быстро, поэтому большинство кристаллов не имеет правильной формы. При выдерживании осадка под маточным раствором вследствие динамического равновесия между раствором и осадком одни ионы переходят в раствор с поверхности твердой фазы, другие — осаждаются на поверхности кристаллов осадка. Ионы кристаллической решетки, находящиеся на «несовершенных местах» поверхности, быстро их покидают и осаждаются на менее активных местах. В результате такой перекристаллизации образуются кристаллы более правильной формы.

Из всего сказанного очевидно, что выдерживание кристаллических осадков под маточным раствором благоприятно влияет на их свойства: частицы осадков укрупняются (следовательно, сокращается общая поверхность осадка) и совершенствуется их форма, а это повышает чистоту осадка (см. § 27, 28).

§ 26. Условия образования и свойства аморфных осадков

Аморфные осадки при осаждении возникают в результате коагуляции первоначально образующегося коллоидного раствора и могут снова переходить в раствор. Отсюда ясно, что нужно создать условия, способствующие коагуляции коллоидных растворов.

Как известно, одним из факторов, препятствующих сцеплению коллоидных частиц друг с другом, является наличие у них одноименных электрических зарядов, между которыми действуют силы электростатического отталкивания. Заряды эти возникают вследствие адсорбции частицами ионов из раствора и могут быть нейтрализованы в результате адсорбции ионов противоположного знака. Вследствие этого *процесс коагуляции коллоидных растворов может быть вызван прибавлением какого-либо электролита*, противоположно заряженные ионы которого, адсорбируясь на поверхности частиц, нейтрализуют заряд коллоидных частиц и таким образом дают им возможность сцепляться между собой. При этом коагулирующая концентрация электролита (т. е. минимальная концентрация его, требуемая для коагуляции данного коллоидного раствора) увеличивается с уменьшением валентности того иона, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц. Так, в случае золя As_2S_2, частицы которого заряжены отрицательно, коагуляция вызывается адсорбцией катионов, причем коагулирующие концентрации Al^{3+}, Ba^{2+}- и K^+-ионов относятся как 1 : 20 : 1000.

Другим фактором устойчивости коллоидных систем является сольватация (гидратация) коллоидных частиц, т. е. адсорбция ими молекул растворителя. В результате этого коллоидные

частицы окружаются сольватными оболочками, мешающими частицам достаточно близко подойти друг к другу и препятствующими их соединению в более крупные агрегаты. Поэтому, когда частицы золя вещества обнаруживают большую склонность к сольватации, чтобы вызвать коагуляцию, недостаточно разрядить частицы, а нужно также разрушить их сольватные оболочки. Разрушение сольватных оболочек также может быть достигнуто прибавлением электролитов достаточно высокой концентрации. При больших концентрациях ионы электролита, сольватируясь, отнимают молекулы растворителя от коллоидных частиц и, кроме того, нейтрализуют заряд этих частиц. В результате течения этих процессов происходит коагуляция золя (которая называется *высаливанием*).

Кроме прибавления электролитов коагуляции способствует повышение температуры раствора. Оно уменьшает адсорбцию ионов и способствует разрушению сольватных оболочек частиц.

Коагуляция может происходить и в тех случаях, когда в растворе встречаются коллоидные частицы, несущие разноименные электрические заряды, например при смешении отрицательно заряженного золя кремневой кислоты с положительно заряженным золем желатина и т. д. Этот прием успешно применяется для быстрого определения SiO_2 в различных объектах.

Таким образом, *осаждать аморфные осадки следует*: *а*) *из горячего раствора*; *б*) *в присутствии какого-либо подходящего электролита коагулянта*. В качестве коагулянта применяют либо различные соли аммония, либо кислоты (если присутствие их не влечет за собой значительного повышения растворимости осадка и загрязнения его).

Свойства аморфных осадков, а именно бо́льшая или меньшая плотность их и связанные с плотностью величина поверхности и быстрота осаждения, зависят от концентрации раствора при осаждении.

Опыт показывает, что если такие осадки, как $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ и т. д., получают из разбавленных растворов, то они оказываются рыхлыми, объемистыми, весьма медленно оседают на дно сосуда и, имея огромную поверхность, сильно адсорбируют посторонние вещества.

Наоборот, из концентрированных растворов подобные осадки получаются гораздо более плотными, с меньшей поверхностью, быстрее оседают и легче отмываются от примесей. Поэтому по предложению Н. А. Тананаева *такие осадки осаждают из концентрированных растворов концентрированным раствором осадителя*, который в этом случае можно прибавлять быстро.

Нужно, однако, учесть, что наряду с ослаблением адсорбции вследствие уменьшения общей поверхности осадка происходит и усиление ее в результате увеличения концентрации адсорбируемых ионов в растворе. Чтобы избежать усиления адсорбции, к раствору с осадком сейчас же по окончании осаждения прибавляют большой объем (~100 *мл*) горячей воды и перемешивают. При этом адсорбционное равновесие нарушается и часть адсорбированных ионов снова переходит с поверхности осадка в раствор.

Аморфные осадки после осаждения не выдерживают под маточным раствором, а сейчас же подвергают их дальнейшим операциям — переносят на фильтр и промывают. При длительном выдерживании аморфных осадков под маточным раствором, особенно при нагревании, у осадков появляется скрытокристаллическая структура, обнаруживаемая при рентгеновском исследовании. Однако процесс перехода аморфного осадка в скрытокристаллический протекает крайне медленно, в аналитических условиях уменьшения его поверхности практически не наблюдается, осадок сохраняет студенистый вид и очень большую поверхность. Нередко осадки переходят в другие, менее растворимые модификации. Поэтому оставлять аморфные осадки в соприкосновении с раствором вредно, и, как сказано выше, их следует по возможности быстро отфильтровывать.

§ 27. Соосаждение

Выпадающие в процессе анализа осадки увлекают с собой из раствора различные примеси. Например, если на раствор, содержащий смесь $BaCl_2$ с $FeCl_3$, подействовать серной кислотой, то следовало бы ожидать, что будет осаждаться только $BaSO_4$, так как соль $Fe_2(SO_4)_3$ растворима в воде. В действительности, однако, и она частично осаждается. В этом можно убедиться, если выпавший осадок отфильтровать, промыть и затем прокалить. Осадок оказывается не чисто белым (цвет $BaSO_4$), а окрашенным в коричневатый цвет окисью железа, образующейся в результате разложения $Fe_2(SO_4)_3$ при прокаливании:

$$Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3\uparrow$$

Загрязнение осадка веществами, которые должны были бы полностью оставаться в растворе, так как они в условиях осаждения растворимы, называется *соосаждением*.

Явление соосаждения растворимых веществ можно иллюстрировать следующим опытом.

К смеси растворов $BaCl_2$ и $KMnO_4$ прибавляют небольшими порциями избыток H_2SO_4 (до сильнокислой реакции), после чего оставшийся в растворе $KMnO_4$ восстанавливают, прибавляя Na_2SO_3. Реакция восстановления протекает по уравнению:

$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

При этом, хотя раствор и обеспечивается, но осадок остается окрашенным в фиолетовый цвет, что свидетельствует о соосаждении

вместе с $BaSO_4$ некоторого количества $KMnO_4$. От загрязнения осадков вследствие соосаждения растворимых в данных условиях соединений нужно отличать загрязнения за счет химического осаждения и так называемого последующего осаждения, при которых происходит загрязнение осадков малорастворимыми веществами. Если, например, прибавлять аммиак к раствору, содержащему Al^{3+}-ионы, а также Fe^{3+}-ионы, то вместе с гидроокисью алюминия будет неизбежно осаждена и водная окись железа (III), так как произведение растворимости ее будет превышено. Однако это явление нельзя рассматривать как соосаждение, так как гидроокись железа выпала бы в осадок и в отсутствие Al^{3+}. Впрочем, в отдельных случаях говорят и о соосаждении малорастворимых веществ, если условия опыта таковы, что в отсутствие осаждаемого иона они от действия осадителя выпасть в осадок не могли бы. Это происходит, например, при очень малой концентрации посторонних ионов в растворе или при содержании в нем каких-либо веществ, препятствующих нормальному протеканию процесса осаждения и т. д.

Так, несмотря на весьма малую растворимость $RaSO_4$, осаждение этого вещества вместе с $BaSO_4$ при действии H_2SO_4 приходится рассматривать как соосаждение, поскольку концентрация Ra^{2+}-ионов в растворах обычно настолько мала, что в отсутствие Ba^{2+} они серной кислотой не осаждаются. Как соосаждение приходится рассматривать и частичное выпадение в осадок вместе с гидроокисью железа (III) гидроокисей кобальта и никеля при действии избытка NH_4OH, поскольку эти гидроокиси в избытке NH_4OH растворимы и должны были бы оставаться в растворе в виде комплексных ионов $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

При последующем осаждении осадок выделяется в чистом виде, а постороннее, загрязняющее вещество медленно осаждается после того, как осадок уже сформирован, т. е. осадок загрязняется малорастворимым веществом. Например, если осаждать Ca^{2+} оксалатом аммония в присутствии Mg^{2+}, то выделяется осадок $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, а оксалат магния остается в растворе. Но при выдерживании осадка оксалата кальция под маточным раствором через некоторое время он загрязняется малорастворимым оксалатом магния, который медленно выделяется из раствора. Это происходит потому, что вблизи поверхности осадка за счет адсорбционных сил повышается концентрация $C_2O_4^{2-}$ и превышается ПР оксалата магния. Загрязнения осадков за счет совместного осаждения малорастворимых соединений и последующего осаждения их можно избежать, прибегая к определенным приемам работы. Поэтому в дальнейшем будут рассмотрены лишь случаи загрязнения осадков в результате соосаждения.

Соосаждение имеет очень большое значение в аналитической химии. Прежде всего, это один из основных источников погрешностей в гравиметрических определениях. Поэтому аналитику приходится постоянно принимать меры, чтобы уменьшить соосаждение посторонних примесей и осадителя.

Но соосаждение может играть также и весьма положительную роль при анализе. В аналитической практике нередко концентрация определяемого компонента в растворе настолько мала, что осаждение его невозможно. Тогда проводят соосаждение определяемого *микрокомпонента* (т. е. составной части, присутствующей в очень малой концентрации) с каким-либо подходящим *коллектором* (носителем).

Например, при анализах воды важное значение имеет определение содержания в ней свинца. Между тем концентрация Pb^{2+}-ионов в воде настолько мала, что величина произведения растворимости даже наименее растворимого из соединений свинца — PbS не может быть достигнута.

Чтобы вызвать осаждение Pb^{2+}, нужно во много раз увеличить концентрацию его в растворе. Это можно было бы осуществить, выпаривая 10 *л* исследуемой воды до объема ~ 100 *мл*. Но такое выпаривание сопряжено с огромной затратой времени и энергии и, кроме того, влечет за собой увеличение концентрации не только определяемого, но и всех других компонентов в растворе, что может иногда затруднить дальнейший анализ.

Гораздо быстрее и проще концентрирование микрокомпонента достигается соосаждением его с каким-либо подходящим коллектором. В данном случае таким коллектором служит осадок $CaCO_3$, образующийся при прибавлении к исследуемой воде раствора Na_2CO_3. Вместе с $CaCO_3$ соосаждаются практически все присутствующие в воде Pb^{2+}-ионы. Если отделить образовавшийся небольшой осадок и затем растворить его в возможно малом количестве HCl или CH_3COOH, то получится раствор, в котором концентрация Pb^{2+}-ионов на несколько порядков выше, чем в исходной воде. Определение Pb^{2+} в этом растворе уже не представляет затруднений.

Приемом соосаждения микрокомпонентов с коллектором пользуются очень часто, например в методе концентрирования. Особенно велико его значение в химии рассеянных и редких элементов.

Соосаждение используют и для других целей, например для повышения чувствительности или специфических реакций, улучшения условий осаждения, удаления веществ, мешающих анализу, и т. д.

Ввиду большого практического значения соосаждения этому методу на протяжении целого столетия (с середины XIX века) посвящалось большое количество исследований. Значительные успехи в этой области были достигнуты лишь после того, как при изучении процессов соосаждения были использованы радиоактивные изотопы.

Существует несколько различных типов соосаждения. С точки зрения аналитической химии их всего удобнее разбить на три группы. Различают адсорбцию, окклюзию и изоморфизм.

Адсорбция. При адсорбции загрязняющее вещество находится на поверхности твердой фазы, которая называется в этом случае *адсорбентом*. Для аналитической химии особенно важное значение имеет адсорбция растворенных веществ из растворов, открытая Т. Е. Ловицем в конце XVIII века.

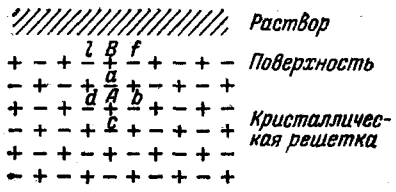


Рис. 15. Разрез кристалла.

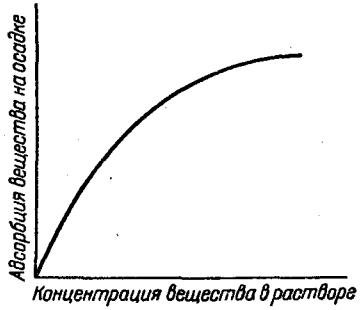


Рис. 16. Зависимость адсорбции вещества от его концентрации.

Адсорбция объясняется тем, что ионы или молекулы, расположенные на поверхности твердой фазы, находятся в иных условиях, чем частицы, лежащие внутри нее. В то время как эти частицы связаны с соседними по всем направлениям, так что действующие между ними силы взаимно уравновешиваются, у частиц поверхностного слоя уравновешены только силы, направленные внутрь вещества и лежащие в плоскости самой поверхности. Поэтому на поверхности создается свободное силовое поле, и частицы могут притягивать к себе ионы или молекулы растворенных веществ.

На примере кристаллического осадка это легко проиллюстрировать следующей схемой (рис. 15). Если рассмотреть схематический разрез кристалла, в котором положительные ионы правильно чередуются с отрицательными, то очевидно, что положительный ион А, находящийся внутри кристалла, окружен в пространстве шестью отрицательными ионами (*a*, *b*, *c*, *d* и двумя ионами, находящимися в соседних плоскостях) и является электростатически уравновешенным. Напротив, положительный ион В на поверхности кристалла испытывает притяжение лишь пяти отрицательных ионов (*l*, *a*, *f* и двух ионов, находящихся в соседних плоскостях), т. е. он обладает избыточным положительным зарядом, за счет которого может притягивать отрицательные ионы из раствора. Сказанное относится и к отрицательно заряженным ионам. Поверхность осадка притягивает из раствора и катионы, и анионы (а также полярные молекулы) в эквивалентных количествах, так как иначе раствор имел бы один заряд, а поверхность осадка — другой, что невозможно в связи с электронейтральностью раствора.

Адсорбция представляет собой процесс обратимый, поскольку наряду с ней идет также противоположный процесс *десорбции*, т. е. переход адсорбированных ионов или молекул с поверхности адсорбента в раствор. Одновременное течение этих двух взаимно противоположных процессов приводит, как и всегда, к состоянию динамического равновесия, называемого *адсорбционным равновесием*.

Положение адсорбционного равновесия зависит от многих факторов, из которых надо остановиться на следующих.

Влияние величины поверхности адсорбента. Поскольку вещества или ионы адсорбируются на поверхности адсорбента, количество адсорбированного данным адсорбентом вещества прямо пропорционально величине общей поверхности его. Отсюда следует, что с явлением адсорбции при анализе больше всего приходится считаться тогда, когда имеют дело с аморфными осадками, так как частицы их образуются в результате сцепления между собой большого количества небольших первичных частиц и поэтому имеют огромную общую поверхность.

Наоборот, в случае кристаллических, и в особенности крупнокристаллических осадков, поверхность которых во много раз меньше, адсорбция играет обычно меньшую роль в сравнении с другими типами соосаждения.

Влияние концентрации. Адсорбция тех или иных молекул или ионов возрастает с увеличением их концентрации в растворе, однако не пропорционально концентрации, а более медленно, как следует из рис. 16. По изотерме адсорбции (см. рис. 16) можно установить, что 1) степень адсорбции падает с увеличением концентрации вещества в растворе; 2) с увеличением концентрации вещества в растворе увеличивается абсолютное количество адсорбированного вещества и 3) с увеличением концентрации вещества в растворе количество адсорбированного вещества стремится к некоторому конечному значению.

Влияние температуры. Адсорбция — процесс экзотермический и, следовательно, течению его должно способствовать понижение температуры. Повышение ее способствует десорбции, вследствие чего количество адсорбированного вещества уменьшается.

Влияние природы адсорбируемых ионов. Адсорбция характеризуется ярко выраженной избирательностью, заключающейся в том, что данный адсорбент при прочих равных условиях одни ионы (или вещества) адсорбирует сильнее, чем другие. Следовательно, можно сформулировать ряд правил адсорбции ионов из раствора. В первую очередь осадок адсорбирует из

раствора те ионы, которые составляют его кристаллическую решетку, так как силы притяжения между положительными и отрицательными ионами решетки очень велики.

Так, осадок $BaSO_4$ адсорбирует сначала свои собственные ионы, т. е. Ba^{2+} и SO_4^{2-}, смотря по тому, какие из них присутствуют в растворе в избытке. Но если из раствора адсорбируются катионы (или анионы), входящие в кристаллическую решетку осадка, то одновременно должно адсорбироваться из раствора эквивалентное количество анионов (соответственно катионов), т. е. противоионов. Противоионы адсорбируются из раствора согласно следующим правилам:

1) из ионов, находящихся в растворе в одинаковой концентрации, преимущественно адсорбируются ионы с большим зарядом;

2) из ионов с одинаковым зарядом преимущественно адсорбируется ион, концентрация которого в растворе больше;

3) из ионов, одинаково заряженных и имеющих одинаковую концентрацию, преимущественно адсорбируются ионы, которые сильнее притягиваются ионами кристаллической решетки (правило Панета — Фаянса — Гана).

Более сильно притягиваются те посторонние ионы, которые образуют с ионами решетки наименее растворимые или малоионизированные соединения, а также те ионы, которые сильнее деформируются под влиянием ионов решетки. Например, если осадить иодид серебра, прибавляя иодид калия к раствору нитрата серебра, содержащему CH_3COO^--ионы, то осадок AgI будет адсорбировать $AgCH_3COO$, а не $AgNO_3$, так как первая соль менее растворима в воде, чем вторая. Аналогично H_2S сильно адсорбируется на поверхностях сульфидов металлов, так как H_2S очень слабо ионизирована.

Рассматривая явления адсорбции, нужно иметь в виду еще одно обстоятельство. При соприкосновении осадка с раствором, содержащим посторонние ионы того же знака, что и одноименные ионы, адсорбированные осадком, между ними происходит обмен. Чем меньше будет растворимость соединения, образуемого посторонними ионами с противоположными им по знаку ионами решетки, тем сильнее они будут адсорбироваться. Процесс обменной адсорбции можно объяснить следующим примером: если осадок $BaSO_4$ взболтать с очень разбавленным раствором перхлората свинца, то вследствие динамического равновесия между осадком и раствором будет протекать обменная реакция:

$$\underset{\text{осадок}}{BaSO_4 \vdots Ba^{2+}} + \underset{\text{раствор}}{Pb^{2+} + 2ClO_4^-} \rightleftharpoons \underset{\text{осадок}}{BaSO_4 \vdots Pb^{2+}} + \underset{\text{раствор}}{Ba^{2+} + 2ClO_4^-}$$

т. е. часть перешедших в раствор Ba^{2+}-ионов будет заменена на поверхности осадка ионами Pb^{2+}.

Окклюзия. При окклюзии загрязняющие вещества находятся внутри частиц осадка. Окклюдированные вещества не участвуют в построении кристаллической решетки осадка, хотя в некоторых учебниках образование смешанных кристаллов (изоморфизм) рассматривается как частный случай окклюзии. Таким образом, окклюзия отличается от адсорбции тем, что соосажденные примеси находятся *не на поверхности, а внутри частиц осадка.* Окклюзия может быть вызвана различными причинами, а именно захватом примесей в процессе кристаллизации, адсорбцией в процессе кристаллизации, образованием химических соединений между осадком и соосаждаемой примесью.

Реально образующиеся кристаллы обычно не бывают «идеальными», т. е. не образуют совершенно правильной кристаллической решетки. В них имеются мельчайшие трещинки, пустоты, которые заполняются маточным раствором. Кроме того, мельчайшие кристаллики могут слипаться, захватывая маточный раствор. Механический захват посторонних примесей происходит тем сильнее, чем быстрее идет кристаллизация, так как при быстрой кристаллизации ионы как бы «не успевают» образовать правильную кристаллическую решетку.

В условиях химического анализа осадок не вносится в раствор в готовом виде, а образуется в нем по мере прибавления осадителя. При этом возникают сначала мельчайшие зародышевые кристаллы, которые постепенно растут, причем поверхность их непрерывно обновляется за счет отложения все новых и новых слоев соответствующего вещества. В то же время эта постоянно обновляющаяся поверхность кристалла непрерывно адсорбирует различные примеси из раствора. В процессе роста кристалла эти примеси постепенно вытесняются ионами, входящими в состав кристаллической решетки осадка. Однако такое вытеснение обычно происходит недостаточно полно. В зависимости от условий осаждения бо́льшая или меньшая часть примесей, первоначально находившихся на поверхности частиц, в результате адсорбции оказывается отделенной от раствора вновь отложившимися слоями осаждаемого вещества.

Таким образом, в данном случае причиной окклюзии является адсорбция веществ в процессе формирования осадка. При этом соблюдаются те же правила, которые были сформулированы для адсорбции ионов. Например, осадок $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ заметнее окклюдирует $Na_2C_2O_4$, чем $K_2C_2O_4$, что находится в соответствии с рядом адсорбируемости этих соединений осадком оксалата кальция (т. е. оксалат натрия менее растворим, чем оксалат калия).

Влияние концентрации соответствующих примесей в растворе при окклюзии выражается такой же кривой, как и в случае адсорбции (см. рис. 16). Как и при адсорбции, большое влияние на

окклюзию оказывает растворимость и степень ионизации образующихся соединений.

Очень важное значение при окклюзии имеет *порядок сливания растворов*. Допустим, что мы получаем осадок $BaSO_4$, приливая к раствору $BaCl_2$ по каплям раствор H_2SO_4. При этом рост кристаллов осадка происходит в среде, содержащей избыток Ba^{2+}-ионов, которые и будут адсорбироваться осадком, сообщая кристаллам его положительный заряд. В результате этого в качестве противоионов будут удержаны Cl^--анионы. При добавлении новых порций осадителя эти противоионы вытесняются лучше адсорбируемыми собственными ионами осадка SO_4^{2-}. Поскольку, однако, вытеснение протекает недостаточно полно, осадком будет окклюдировано некоторое количество анионов Cl^-. Другими словами, мы получим не чистый осадок $BaSO_4$ а неопределенную смесь его с небольшим количеством $BaCl_2$. Если бы вместо Cl^--ионов раствор содержал какие-либо другие анионы, например Br^-, I^- и т. п., то окклюдировались бы именно эти анионы, и притом в тем бо́льших количествах, чем меньше растворимость соответствующих солей бария. Наоборот, посторонние катионы, присутствующие в анализируемом растворе, при осаждении в рассматриваемых условиях окклюдируются сульфатом бария мало.

При обратном порядке осаждения, т. е. при добавлении к раствору H_2SO_4 по каплям раствора $BaCl_2$, кристаллы $BaSO_4$ растут в среде, содержащей избыток SO_4^{2-}-анионов. Адсорбируя анионы, кристаллы приобретают отрицательный заряд и потому притягивают в качестве противоионов какие-либо катионы, в данном случае H^+-ионы. Значит, в результате окклюзии получается осадок, содержащий примесь H_2SO_4 или каких-либо сульфатов — Na_2SO_4, K_2SO_4 и т. д. (если соответствующие катионы присутствовали в исследуемом растворе).

Отсюда можно сформулировать следующее правило: когда раствор во время осаждения содержит в избытке анионы, входящие в состав осадка, то происходит преимущественное окклюдирование посторонних катионов и, наоборот, если раствор во время осаждения содержит в избытке одноименные катионы, то происходит преимущественное окклюдирование посторонних анионов. Таким образом, осадки загрязняются за счет окклюзии как посторонними катионами, так и посторонними анионами, но их относительное количество определяется порядком сливания растворов. Например, при образовании осадка $BaSO_4$ в присутствии избытка Ba^{2+} (из раствора $BaCl_2$ — избыток осаждаемого катиона) окклюдируется 1,58 *г-экв* Cl^- на 100 *моль* $BaSO_4$, а при выделении $BaSO_4$ прибавлением в раствор серной кислоты хлорида бария (в присутствии избытка SO_4^{2-} — осаждаемого аниона) окклюдируется всего 0,13 *г-экв* Cl^-.

Из сказанного следует, что для ослабления *окклюзии посторонних катионов нужно вести осаждение так, чтобы кристаллы осадка росли в среде, содержащей избыток собственных катионов осадка. Наоборот, желая получить осадок по возможности свободным от окклюдированных посторонних анионов, нужно вести осаждение в среде, содержащей избыток собственных анионов осаждаемого соединения.*

На величину окклюзии влияет также *скорость приливания осадителя*. Известно, что при медленном приливании осадителя получаются обычно более чистые осадки. Это может зависеть, отчасти, от того, что при медленном осаждении образуется более крупнозернистый, с меньшей поверхностью осадок. Но поскольку при образовании кристаллических осадков явления адсорбции играют сравнительно малую роль, более вероятно допущение, что медленный рост кристаллов способствует уменьшению окклюзии, так как при этом легче протекает процесс замены адсорбированных на поверхности кристаллов ионов примесей собственными ионами осадка.

Из рассмотренных выше механизмов окклюзии становится понятной одна из характерных особенностей соосаждения, заключающаяся в том, что *соосаждение происходит в основном только во время образования осадка.*

Образование смешанных кристаллов — изоморфизм. Изучение явлений соосаждения показало, что большое значение при соосаждении имеет также изоморфизм. Напомним, что *изоморфными называются такие вещества, которые способны кристаллизоваться, образуя совместную кристаллическую решетку, причем получаются так называемые смешанные кристаллы.*

Типичным примером изоморфных веществ являются различные квасцы. Так, если растворить в воде смесь бесцветных алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ с имеющими интенсивно фиолетовую окраску хромо-калиевыми квасцами $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, то в результате кристаллизации образуются смешанные кристаллы, содержащие и алюмо-калиевые, и хромо-калиевые квасцы. Окраска этих кристаллов оказывается тем более интенсивно фиолетовой, чем больше была концентрация хромо-калиевых квасцов в растворе. Изменяя ее, а также концентрацию алюмокалиевых квасцов, можно осуществить непрерывный переход от кристаллов, состоящих только из $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, к кристаллам, состоящим из $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Изоморфные соединения обычно образуют одинаковые по форме кристаллы (рис. 17).

Сущность изоморфизма заключается в том, что ионы, имеющие одинаковое координационное число и близкие радиусы, могут замещать друг друга в кристаллической решетке, не нарушая ее

устойчивости. Например, поскольку радиус Ra^{2+}-иона (1,52 Å) * близок к радиусу Ba^{2+}-иона (1,43 Å), $RaSO_4$ и $BaSO_4$ изоморфны. Поэтому при осаждении $BaSO_4$ из раствора, содержащего даже ничтожно малые количества Ra^{2+}-ионов, последние наряду с Ba^{2+}-ионами будут принимать участие в построении кристаллов образующегося осадка. Другими словами, будет происходить *соосаждение* сульфата радия с сульфатом бария вследствие их изоморфизма.

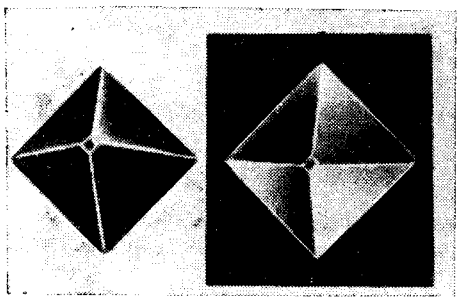


Рис. 17. Кристаллы алюмо-калиевых и хромо-калиевых квасцов.

В отличие от радиуса Ba^{2+} радиус Ca^{2+} (1,06 Å) значительно меньше, чем радиус Ra^{2+}. Вследствие этого Ca^{2+} и Ra^{2+} не могут входить в одну и ту же кристаллическую решетку, т. е. изоморфно замещать друг друга. В соответствии с этим Ra^{2+}-ионы не соосаждаются с $CaSO_4$.

Значение изоморфизма и количественные закономерности, наблюдаемые при явлениях соосаждения, были впервые установлены В. Г. Хлопиным (1924 г.) и вслед за ним О. Ганом (1926 г.). В качестве примера соосаждения вследствие изоморфизма может служить описанный ранее опыт** соосаждения $KMnO_4$ с $BaSO_4$.

Количество соосажденной примеси при образовании смешанных кристаллов зависит от относительных концентраций ее и осаждаемого иона в растворе.

Например, если осадок образуется из сильно пересыщенного раствора при длительном перемешивании для ускорения рекристаллизации частиц осадка, то в конце концов устанавливается равновесие, при котором отношение между количеством Ra^{2+} и Ba^{2+} в осадке пропорционально отношению концентраций их в растворе.

Этот закон, называемый *законом распределения*, может быть представлен формулой

$$\frac{x}{y} = D\frac{a-x}{b-y}$$

или

$$\frac{x}{a-x} = D\frac{y}{b-y} \qquad (1)$$

* Единица измерения ангстрем (Å), равный 10^{-8} *см*.

** Это изоморфизм особого рода. Именно: здесь не один из ионов осадка изоморфно замещается каким-либо другим ионом (как обычно), а пара ионов (Ba^{2+} и SO_4^{2-}) замещается другой парой ионов (K^+ и MnO_4^-), соизмеримой с первой по своим суммарным размерам.

где x и y — количества радия (соосаждаемый ион) и бария в осадке соответственно; a и b — их начальные концентрации в растворе; D — константа, называемая *коэффициентом распределения* (или обогащения).

Если $D > 1$, это значит, что ион переходит из раствора в осадок, и образующиеся смешанные кристаллы оказываются богаче этим ионом, чем раствор. Обычно это наблюдается тогда, когда растворимость соосаждаемого вещества меньше, чем растворимость того соединения, с которым оно соосаждается. Так, в данном примере сульфат радия менее растворим, чем сульфат бария. В соответствии с этим $D > 1$, и соосаждение приводит к обогащению осадка радием.

В рассмотренном случае соосажденная примесь (Ra^{2+}) распределяется внутри образовавшихся смешанных кристаллов совершенно равномерно. Однако при других условиях осаждения это распределение может оказаться неравномерным. Например, если очень медленно выкристаллизовывать $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ путем испарения насыщенного раствора этой соли, содержащего примесь соли радия, то во время выделения кристаллов успевает установиться равновесие между ними и раствором. Поскольку же хлорид радия менее растворим, чем хлорид бария, по мере образования кристаллов раствор будет все более обедняться радием. Отсюда следует, что внутренние слои кристаллов, отложившиеся из более богатого радием раствора, должны будут содержать его больше, чем наружные слои, образовавшиеся позднее. Количественные закономерности оказываются здесь также иными, чем рассмотренные ранее. Именно, вместо уравнения (1) оправдывается на опыте логарифмическая формула:

$$\ln\frac{x}{a-x} = \lambda \ln\frac{y}{b-y} \qquad (2)$$

Значения x, y, a и b здесь те же, что в уравнении (1); λ — константа. Если $\lambda > 1$, соосаждаемый ион концентрируется в кристаллах осадка.

§ 28. Уменьшение соосаждения

Загрязнение осадка посторонними примесями приводит к тому, что состав осадка (весовой формы) нельзя представить при помощи какой-либо определенной химической формулы, а следовательно, точное вычисление содержания того или иного элемента в осадке делается невозможным. Поэтому соосаждение является одним из наиболее важных источников погрешностей гравиметрического анализа, и аналитику приходится принимать меры для ослабления влияния соосаждения на результаты анализа.

Уменьшить соосаждение можно прежде всего путем рационального выбора хода анализа. Если требуется определить какие-либо примеси (микрокомпоненты), то, очевидно, нецелесообразно осаждать сначала основной компонент. Присутствуя в очень больших количествах, он даст весьма объемистый осадок, с которым будет соосаждена большая часть (или даже практически все наличное количество) микрокомпонента, и при определении его получится неверный результат. Ясно, что в этом случае надо осаждать сначала микрокомпонент. Далее, уменьшить соосаждение можно, рационально выбирая осадитель. Опыт показывает, что в большинстве случаев при осаждении органическими осадителями наблюдается гораздо меньшее соосаждение посторонних веществ, чем при употреблении неорганических осадителей.

Уменьшить соосаждение можно также путем создания надлежащих условий осаждения, т. е. нужно проводить осаждение в условиях, при которых образуются крупнокристаллические осадки.

Как указывалось в § 27, условия осаждения (порядок прибавления соответствующих растворов, их концентрация и температура, скорость прибавления осадителя и т. д.) весьма сильно влияют на соосаждение.

Положительную роль играет выдерживание кристаллических осадков под маточным раствором, так как при этом уменьшается поверхность осадка (а следовательно, и адсорбция) и растворяются мелкие кристаллы (а следовательно, уменьшается и окклюзия).

Поскольку соосаждение сильно зависит от природы соответствующих ионов, иногда можно в значительной степени уменьшить соосаждение заменой одних ионов другими. Так, если приходится вести осаждение Ba^{2+}-ионов в присутствии Fe^{3+}-ионов, целесообразно предварительно восстановить их до Fe^{2+}-ионов, которые соосаждаются с $BaSO_4$ гораздо слабее. Точно так же можно добиться уменьшения соосаждения путем связывания соосаждаемых ионов в какой-либо достаточно прочный и менее соосаждающийся комплекс *.

Для очистки осадка от адсорбированных им примесей и остатков маточного раствора после каждого осаждения необходимо полученный осадок тщательно промывать. Однако подобным образом окклюдированные осадком примеси не могут быть удалены, поскольку они находятся внутри частиц осадка; это справедливо и для изоморфных кристаллов.

При количественных определениях удаление из осадка таких примесей, а также и адсорбированных примесей (если удалить их промыванием очень трудно) часто проводят путем *переосаждения*. Поясним сущность этой операции на следующем примере.

Как известно, Ca^{2+} в гравиметрическом анализе осаждают в виде оксалата кальция $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Если в растворе присутствуют также Mg^{2+}-ионы (что обычно бывает при исследовании природных соединений и продуктов производства), то вследствие соосаждения и последующего осаждения получается осадок, сильно загрязненный примесью MgC_2O_4. Чтобы освободиться от этой примеси, полученный осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в соляной кислоте. При этом получают раствор, в котором концентрация магния значительно ниже, чем в первоначальном, поскольку при осаждении было соосаждено только сравнительно небольшое количество магния. Если, нейтрализовав кислоту, осаждение CaC_2O_4 повторить снова (т. е. переосадить его), то это повторное осаждение будет происходить при концентрации Mg^{2+} во много раз меньшей, чем в первый раз. Поэтому и осадок CaC_2O_4 получится теперь практически свободным от примеси MgC_2O_4. Таким приемом успешно пользуются для получения чистых осадков и во многих других случаях.

Однако если его почему-либо применить нельзя (например, потому, что осадок, подобно $BaSO_4$, нерастворим в кислотах и других растворителя), приходится прибегать к предварительному отделению соосаждаемых ионов от определяемого иона. Конечно, это отделение иногда сильно осложняется явлениями соосаждения и потому не всегда возможно.

Если в достаточной мере уменьшить соосаждение или отделить соосаждаемую примесь не удается, то в полученном осадке по окончании анализа определяют эту примесь и в результат анализа вводят соответствующую поправку.

* Например, наиболее рациональным методом получения осадка $BaSO_4$, свободного от примеси железа, является осаждение его в присутствии натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III, трилон Б, ЭДТА), связывающей Fe^{3+} в прочный комплекс.

§ 29. Разделение ионов в количественном анализе

Для разделения ионов в количественном анализе применяют различные методы. Рассмотрим важнейшие из них.

Химические методы

Химические методы разделения, как и в качественном анализе, основаны обычно на осаждении тех или иных ионов в виде малорастворимых соединений. Отфильтровав и промыв полученный осадок, достигают разделения соответствующих ионов.

Практическое выполнение описанной операции в условиях количественного анализа значительно сложнее, чем в качественном анализе. Так, если при качественном обнаружении какого-либо иона в полученном после разделения фильтрате важно, чтобы реакция на этот ион получилась, то в условиях количественного анализа необходимо, чтобы разделение было достаточно полным, а этого достигнуть гораздо труднее.

Например, при промывании осадков в качественном анализе промывные воды обычно отбрасывают, а исследованию подвергают только фильтрат. В количественном анализе, когда определяемый ион остается в растворе, ограничиться анализом фильтрата, очевидно, нельзя. Нужно собрать и присоединить к фильтрату промывные воды, так как, отбросив их, мы допустили бы значительную потерю исследуемого вещества. Во многих случаях полученный таким путем раствор оказывается слишком разбавленным и его приходится концентрировать выпариванием.

Эта операция при количественном анализе также должна проводиться иначе, чем при качественном анализе. При качественном анализе можно, поместив выпариваемый раствор в фарфоровую

чашку, кипятить его на сетке; при количественном анализе подобное кипячение совершенно недопустимо, так как неизбежны будут большие потери вещества вследствие разбрызгивания. Поэтому выпаривание здесь следует проводить на водяной бане.

Особенно серьезное осложнение при количественном разделении ионов представляют явления соосаждения. Поэтому приходится принимать все доступные меры для уменьшения соосаждения. Так, в § 27 и 28 указывалось, что во многих случаях соосаждение может быть значительно уменьшено путем правильного выбора условий осаждения, например порядка и скорости сливания растворов, температуры, концентрации и т. д. Обычно достаточно чистые осадки при однократном осаждении получить не удается; поэтому при количественных разделениях очень часто приходится прибегать к переосаждению. Конечно, эта операция значительно увеличивает время, необходимое для анализа, так как, во-первых, приходится дважды осаждать, отфильтровывать и промывать осадок и, во-вторых, при определении веществ, остающихся в растворе, необходимо исследовать раствор, получаемый путем соединения обоих фильтратов с соответствующими промывными водами, т. е. имеющий большой объем.

Из всего сказанного ясно, что разделение ионов при количественном анализе является весьма длительной и трудоемкой операцией. Поэтому к ней обычно прибегают только тогда, когда она совершенно необходима, т. е. когда отсутствуют подходящие, достаточно специфические и удобные осадители, а мешающее действие посторонних ионов не может быть устранено с помощью регулирования величины pH или маскировки.

Рассмотрим некоторые неорганические и органические осадители, наиболее часто применяемые при отделении ионов методом осаждения.

Неорганические осадители. Большинство малорастворимых неорганических соединений, применяемых при гравиметрических определениях и разделении ионов, являются либо солями слабых кислот, либо гидроокисями металлов. Из первых наиболее широкое применение как в качественном, так и в количественном анализе имеют *сульфиды*, т. е. соли сероводородной кислоты H_2S. Несмотря на общеизвестные неудобства, связанные с применением сероводорода, свойства сульфидов настолько ценны для анализа, что обычно с этими неудобствами не считаются.

Прежде всего нужно отметить весьма малую растворимость многих сульфидов. Сульфиды ряда металлов являются наименее растворимыми из образуемых ими соединений. Это позволяет осаждать сульфиды указанных металлов при таких малых концентрациях соответствующих катионов, при которых другие малорастворимые соединения не осаждаются. Вследствие очень малой растворимости многие сульфиды образуются в присутствии маскирующих

средств, которые мешают осаждению гидроокисей или некоторых солей. Например, присутствие в растворе винной кислоты предупреждает осаждение ионов железа и меди в виде гидроокисей, а сульфиды этих металлов осаждаются и в ее присутствии. Только наличие в растворе избытка CN^- препятствует осаждению сульфидов этих металлов. Наоборот, Cd^{2+}, образующий с CN^- менее прочный комплекс $[Cd(CN)_4]^{2-}$, осаждается сероводородом и в присутствии KCN, что используется в анализе для разделения меди и кадмия.

Очень важно, что величины произведений растворимости разных сульфидов различаются чрезвычайно сильно. Это позволяет, надлежащим образом регулируя величину pH раствора, разделять катионы разных металлов путем осаждения их в виде сульфидов. Так, из качественного анализа известно, что сульфиды IV и V аналитических групп осаждаются сероводородом в кислой среде, так как величины их произведений растворимости очень малы (порядка 10^{-29} и менее). Наоборот, осаждение катионов III аналитической группы (произведение растворимости порядка 10^{-15}—10^{-23}) сероводородом или сульфидом аммония проводят в щелочной среде (при pH около 9). Аналогичные методы нередко применяются и в количественном анализе, например для отделения катионов меди, висмута, олова и других металлов от катионов железа и т. д. Регулируя кислотность раствора при осаждении сульфидов, можно количественно разделять катионы, принадлежащие к одной и той же аналитической группе. Так, в присутствии уксусной кислоты цинк можно количественно отделить от железа, в присутствии 10 н. раствора HCl — отделить мышьяк от олова и сурьмы и т. д.

Как известно, H_2S очень легко окисляется (обычно до свободной серы) и потому является энергичным восстановителем. Отсюда следует, что при осаждении сульфидов в кислой среде должны отсутствовать окислители и, в частности, большие количества Fe^{3+} (эти ионы действием SO_2 предварительно восстанавливают до Fe^{2+}).

Наряду с образованием сульфидов для разделения ионов в количественном анализе широко применяется также осаждение различных катионов в виде малорастворимых *гидроокисей*. При этом для разделения ионов используют либо амфотерность некоторых из них, либо различия в растворимости разных гидроокисей. Так, железо отделяют от ванадия, молибдена и алюминия, обрабатывая раствор избытком едкой щелочи. При этом неамфотерная гидроокись железа выпадает в осадок, тогда как остальные указанные металлы вследствие амфотерного или кислотного характера их гидроокисей остаются в растворе в виде анионов (VO_3^-, MoO_4^{2-} и AlO_2^-).

Различия в растворимости гидроокисей, как было показано в § 22, дают возможность осуществить разделение соответствующих катионов путем регулирования величины pH раствора. В то

время как для достаточно полного осаждения гидроокиси магния ($ПР = 1{,}8 \cdot 10^{-11}$) требуется щелочная среда ($pH \geqslant 11{,}3$), гораздо менее растворимая гидроокись железа ($ПР = 3{,}2 \cdot 10^{-38}$) осаждается практически полностью уже в умеренно кислой среде ($pH \geqslant 3{,}5$); точно так же при $pH \geqslant 5$ осаждается и гидроокись алюминия ($ПР = 1{,}0 \cdot 10^{-32}$). Вследствие этого при анализе многих руд, шлаков, известняков и т. д. алюминий и железо отделяют, осаждая их в виде гидроокисей (вернее, водных окисей), от магния, кальция и некоторых других двухвалентных элементов. Осаждение проводят действием слабых оснований, например раствором аммиака NH_4OH в присутствии соли аммония, понижающей ионизацию NH_4OH, а следовательно, и pH раствора настолько, что величины произведений растворимости гидроокисей двухвалентных металлов оказываются недостигнутыми. Вместо NH_4OH применяют раствор пиридина C_5H_5N — слабого основания, придающий раствору $pH \approx 6{,}5$.

Иногда гидроокиси осаждают также путем прибавления к исследуемому раствору суспензии какой-либо малорастворимой окиси, например окиси цинка. Из правила произведения растворимости следует, что каждая данная гидроокись осаждает все менее ее растворимые гидроокиси, но не осаждает гидроокиси более растворимые.

Осаждение гидроокисью аммония часто не дает точного разделения соответствующих ионов, так как реагент может содержать примеси карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$, осаждающего некоторые двухзарядные катионы, которые должны были бы оставаться в растворе, например Ca^{2+}. Кроме того, при избытке NH_4OH часть $Al(OH)_3$ растворяется с образованием алюмината (AlO_2^-). Указанных недостатков лишен метод осаждения суспензиями гидроокисей металлов, что и является одной из причин его применения.

По тем же причинам часто предпочитают проводить разделение катионов, осаждая некоторые из них в виде гидроокисей или основных солей, образовавшихся в результате процессов гидролиза. Так, при анализе различных руд, шлаков, некоторых сплавов и других объектов иногда применяют осаждение Fe^{3+} и Al^{3+} действием ацетата натрия на предварительно нейтрализованный раствор при кипячении:

$$Fe^{3+} + 3CH_3COO^- + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2CH_3COO\downarrow + 2CH_3COOH$$

Вместе с $Fe(OH)_2CH_3COO$ осаждается и основной ацетат алюминия $Al(OH)_2CH_3COO$. Если в исследуемом растворе присутствует PO_4^{3-} он также осаждается в виде $FePO_4$ и $AlPO_4$.

Вместо ацетата натрия при гидролитическом осаждении часто применяют соли других слабых кислот, например бензоат аммония $C_6H_5COONH_4$ и др. Известен также гидролитический метод осаждения Al^{3+} в присутствии Fe^{3+}:

$$2Al^{3+} + 3S_2O_3^{2-} + 3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3S\downarrow + 3SO_2\uparrow$$

Применяют и другие аналогичные методы.

Органические осадители. В количественном неорганическом анализе впервые применил органическое соединение М. А. Ильинский (1855—1941 гг.), предложивший в 1884 г. α-нитрозо-β-нафтол в качестве реагента на Co^{2+}. Однако широкое использование органических реагентов началось после классических работ Л. А. Чугаева (1873—1922 гг.), предложившего в 1905 г. свою знаменитую реакцию на Ni^{2+} с диметилглиоксимом и выдвинувшего проблему изучения аналитических свойств внутрикомплексных солей. Работы Чугаева знаменовали начало нового, весьма плодотворного направления в аналитической химии, характеризующегося широчайшим использованием органических соединений в качестве реагентов на различные ионы. За протекший с тех пор период времени было открыто огромное число ценных органических соединений, применяемых ныне как в качественном, так и в количественном анализе. Основной причиной широкого проникновения органических реагентов в практику анализа является ряд особенностей их по сравнению с неорганическими реагентами.

1) Образующиеся соединения очень часто обладают весьма малой растворимостью в воде, что дает возможность при осаждении и промывании их избежать потерь вследствие растворимости.

2) Соосаждение сказывается в гораздо меньшей степени.

3) Содержание определяемого элемента в получающемся осадке оказывается более низким, так как органические осадители обладают обычно большим молекулярным весом. И когда осадок является весовой формой, фактор пересчета представляет величину сравнительно малую, что повышает точность определения.

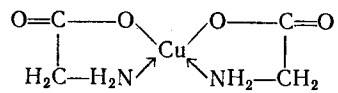
4) Образующиеся продукты нередко интенсивно окрашены, что позволяет обнаруживать и колориметрически определять соответствующие ионы при ничтожно малых концентрациях их в растворе.

Реакции, происходящие при действии органических реагентов, относятся к различным типам. Из них особенный интерес для анализа представляет образование внутрикомплексных солей.

Солеобразующие свойства органических соединений зависят от присутствия в их молекулах определенных атомных групп, обладающих кислотными свойствами, например —COOH, —SO_3H, —OH, =NOH, =NH, —NH_2 и др. Атомы водорода, входящие в состав этих групп, при определенных условиях замещаются на ион металла. Если же наряду с подобной *кислотной группой* в молекуле органического соединения имеется комплексообразующая группа, которая может быть лигандом для данного катиона, то

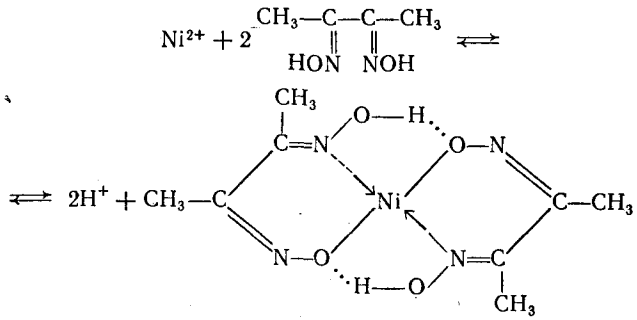
катион, замещая атом водорода в кислотной группе, может в то же время образовать координационную связь с комплексообразующей группой. Получающиеся при этом соли называются *внутрикомплексными.*

Одним из простейших примеров внутрикомплексной соли является медная соль аминоуксусной кислоты $NH_2—CH_2—COOH$ (гликоколя):



В этом соединении Cu^{2+} обладает всеми свойствами иона с полностью замещенными координационными местами.

Внутрикомплексной солью является также и соединение Ni^{2+} с диметилглиоксимом. Образование его можно представить, например, следующим уравнением:

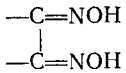


Как видно из этого уравнения, наряду с замещением атомов водорода в двух группах =N—OH двух молекул диметилглиоксима Ni^{2+}-ион соединяется координационной связью с атомами азота двух других таких же групп. Группы =N—OH являются, таким образом, одновременно и кислотными, и комплексообразующими.

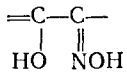
Из приведенных примеров видно, что молекулы внутрикомплексных солей имеют циклическое (кольцеобразное) строение. Как и в рассмотренных случаях, они содержат обычно весьма устойчивые пяти- и шестичленные циклы. Из свойств внутрикомплексных солей следует отметить, что они, *как правило, малорастворимы в воде, имеют яркую окраску и весьма слабо ионизированы.*

Особенно важно, что при образовании внутрикомплексных солей часто весьма резко выявляются индивидуальные свойства катионов, не проявляющиеся при обычном солеобразовании. Это способствует специфичности действия органических реагентов.

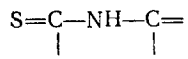
Опыт показывает, что характерные, окрашенные в большинстве случаев в красный цвет осадки с Ni^{2+} образует не только диметилглиоксим, но и различные другие органические соединения (диоксимы), в молекулах которых содержится группа



Эта группа является, таким образом, *специфической группой* для Ni^{2+}, именно ее присутствие в молекуле органического соединения обусловливает образование малорастворимых и интенсивно окрашенных соединений с Ni^{2+}. Для других катионов специфическими являются другие атомные группы. Например, для Cu^{2+} специфична группа



для Ag^+ — группа



и т. д.

Наличие специфической атомной группы определяет реакционноспособность органического реагента. Аналитическая ценность реагента, связанная с растворимостью образующегося соединения, яркостью его окраски, большей или меньшей специфичностью действия реагента и т. д., в значительной степени зависит от других атомных групп (радикалов), с которыми данная специфическая группа соединена. Поэтому, изменяя радикалы, удается иногда значительно улучшить свойства реагента, повысить его чувствительность или специфичность.

Применение органических осадителей требует создания определенных условий и прежде всего надлежащей величины pH раствора. Причину этого понять нетрудно. Выше указывалось, что при образовании внутрикомплексных солей происходит замещение водорода кислотной группы реагента ионами металла; при этом в раствор переходят ионы водорода, как это следует, например, из приведенного выше уравнения реакции между Ni^{2+} и диметилглиоксимом. Ясно, что положение равновесия должно зависеть от концентрации H^+, т. е. от величины pH раствора. Диметилглиоксим (и другие подобные ему органические реагенты) ведет себя как слабая кислота. Поэтому к рассматриваемой реакции применимо все то, что говорилось ранее о значении величины pH при осаждении малорастворимых солей слабых кислот. И здесь, если известна величина ПР осадка и константа кислотной ионизации реагента, можно вычислить величину pH, при которой достигается полное осаждение.

При осаждении Ni^{2+} диметилглиоксимом, как и при других реакциях осаждения внутрикомплексных солей, происходит накопление H^+ в растворе, и для смещения равновесия реакции вправо нужно эти ионы связывать. Следовательно, чем больше величина

pH раствора, тем полнее, казалось бы, должно быть осаждение. Однако в действительности приходится считаться с возможностью протекания различных побочных процессов, которые могут сделать слишком большое повышение pH невыгодным. Например, при этом могут выпадать в осадок соединения, образуемые данным реагентом с другими присутствующими в растворе катионами. В случае катионов, гидроокиси которых амфотерны, повышение pH вызовет превращение их в соответствующие анионы, например AlO_2^-, MoO_4^{2-} и т. п., что может сделать невозможным осаждение соответствующей внутрикомплексной соли. Наконец, осаждение органическими реагентами часто проводится в присутствии различных маскирующих средств, например винной кислоты, действие которых также зависит от величины pH раствора.

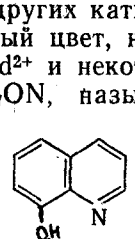
Таким образом, при использовании органических осадителей ограничена не только нижняя, но и верхняя граница pH. Например, осаждать Ni^{2+} диметилглиоксимом следует при величинах pH, равных 5—10.

Органические осадители в большинстве случаев малорастворимы в воде. Поэтому их часто приходится применять в виде растворов в спирте, ацетоне и других неводных растворителях. Однако присутствие органических растворителей при осаждении повышает растворимость образующегося осадка и делает осаждение менее полным. Чтобы избежать этого, не следует прибавлять большого избытка осадителя.

Остановимся в заключение на кратком рассмотрении нескольких наиболее часто применяемых органических осадителей.

Диметилглиоксим. Структурная формула диметилглиоксима приведена выше. Это соединение применяется как важнейший реагент на Ni^{2+} для открытия и количественного определения его, а также для отделения от других катионов. Диметилглиоксим образует окрашенное в красный цвет, но растворимое комплексное соединение также с Fe^{2+}, Pd^{2+} и некоторыми другими катионами.

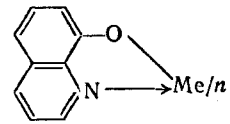
8-Оксихинолин C_9H_7ON, называемый часто оксином, имеет следующее строение:



8-Оксихинолин обладает амфотерным характером. Присутствие гидроксильной группы, связанной с бензольным ядром, обусловливает его кислотные свойства, а наличие третичного азота* —

* Третичным азотом называется атом азота, все три единицы валентности которого затрачены на соединение с какими-либо атомами или радикалами, как это имеет место в третичных аминах, например $(CH_3)_3N$, $(C_2H_5)_3N$ и т. п. Основные свойства оксихинолина проявляются в его способности к образованию солей с кислотами, например с CH_3COOH, поэтому он гораздо лучше растворяется в присутствии CH_3COOH, чем в чистой воде.

основные. Он осаждает большое число различных катионов, которые замещают атомы водорода гидроксильной группы и в то же время образуют с атомами азота координационную связь:



Здесь n (заряд катиона) показывает, что катион металла соединяется подобным образом не с одним, а с n однозарядными остатками 8-оксихинолина.

Хотя оксихинолин и образует малорастворимые внутрикомплексные соли с большим числом различных катионов, но из-за значительных различий в величинах произведений растворимости разных оксихинолинатов (колеблющихся, по данным А. К. Бабко, в пределах от 10^{-12} до 10^{-30}) осаждение их происходит при различных значениях pH. Ниже приводятся пределы значений pH, при которых достигается практически полное осаждение оксихинолинатов некоторых металлов:

Металл	Fe^{III}	Cu^{II}	Mo^{VI}	Al^{III}	Ti^{IV}	Zn^{II}	Cd^{II}	Mg^{II}
pH	3—12	3—14	4—7	4—10	5—10	5—13	5—14	8—13

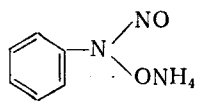
Используя различие в величинах pH, требуемых для осаждения разных оксихинолинатов, можно проводить разделение некоторых катионов. Например, для разделения алюминия и магния осаждение 8-оксихинолином ведут сначала в присутствии ацетатной буферной смеси ($CH_3COOH + CH_3COONa$), поддерживающей постоянный pH раствора, равный ~ 5. Как видно из приведенных данных, при этом pH будет осажден только оксихинолинат алюминия, тогда как Mg^{2+} останется в растворе. После отделения осадка в фильтрате создают аммиачную среду, в этих условиях осаждается оксихинолинат магния.

В других случаях при разделениях с помощью 8-оксихинолина не только создают в растворе определенную кислотность, но и вводят в него комплексообразующие вещества, препятствующие осаждению одних катионов, в то время как другие катионы осаждаются. Например, в присутствии винной кислоты можно отделить Al^{3+}, образующий с этой кислотой достаточно устойчивый комплекс, от многих катионов (Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}), осаждаемых 8-оксихинолином и в присутствии винной кислоты. Применяя осаждение 8-оксихинолином в присутствии малоновой кислоты в качестве маскирующего средства и надлежащим образом регулируя pH раствора, можно один за другим выделить из него Fe^{3+}, Ti^{3+}, Al^{3+} и т. д.

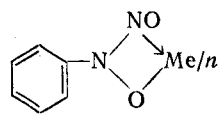
Осаждение 8-оксихинолином обычно ведут при нагревании. Осадки оксихинолинатов имеют кристаллическую структуру, легко

отделяются фильтрованием и хорошо промываются. Заканчивают определение либо высушиванием и взвешиванием полученного осадка оксихинолината, который при правильном проведении осаждения имеет точно отвечающий формуле состав, либо прокаливанием и взвешиванием образующегося при этом окисла металла. Наконец, нередко осадок растворяют в соляной кислоте и заканчивают определение титрованием полученного раствора $KBrO_3$ в присутствии KBr.

Купферон $C_6H_9O_2N_3$ представляет собой аммонийную соль нитрозофенилгидроксиламина:



При действии этого реагента происходит осаждение внутрикомплексных солей ряда металлов. При этом катионы металла замещают ионы аммония в молекуле реагента, образуют координационную связь с атомом азота —NO-группы. Следовательно, строение купферонатов различных металлов соответствует формуле:



Первоначально этот реагент был предложен для осаждения меди, с чем и связано название его. Однако в настоящее время он применяется не для определения меди, а для осаждения катионов других металлов, например железа, ванадия, циркония, титана, олова, тантала, ниобия, четырехвалентного урана и др.

Купферон широко используется при анализе различных руд и сплавов, содержащих эти элементы.

Разделение ионов методом экстрагирования

Наряду с рассмотренным выше методом осаждения при разделении ионов в количественном анализе иногда применяют метод экстрагирования.

Экстрагированием называется метод разделения веществ, при котором вещество извлекают из водного раствора с помощью органического растворителя, не смешивающегося с водой, т. е. в основе метода лежит различная растворимость веществ в воде и в органических растворителях. Например, часто для определения иодидов исследуемый водный раствор обрабатывают подходящим окислителем и выделившийся иод извлекают органическим растворителем (хлороформом, бензолом, четыреххлористым углеродом и т. п.), так как иод значительно лучше растворяется в этих растворителях, чем в воде.

Разделение экстракцией более удобно, чем методом осаждения, так как при этом отпадает необходимость отделения осадков. Кроме того, при экстракции очень мала поверхность раздела между несмешивающимися жидкостями и не происходит кристаллизация, а следовательно, нет и соосаждения, которое весьма затрудняет разделение. Достоинством метода является также быстрота и то, что встряхивание исследуемого раствора с подходящим растворителем дает возможность извлекать вещество из большого объема водной фазы в малый — органического растворителя, т. е. концентрировать его.

Если вещество А распределяется между двумя растворителями, то в определенный момент устанавливается равновесие:

$$A_{\text{вода}} \rightleftarrows A_{\text{растворитель}}$$

Применяя к этому равновесию закон действия масс, получим:

$$\frac{C_o}{C_в} = K$$

где C_o — концентрация вещества А в органическом растворителе; $C_в$ — концентрация вещества А в водной фазе; K — константа распределения.

Приведенное уравнение справедливо для широкого диапазона концентраций. Вещество А может присутствовать в водном растворе и органическом растворителе в различных формах (например, в виде простых и комплексных ионов, между которыми существует равновесие). Поэтому с практической точки зрения важна величина «кажущейся» константы распределения, т. е. отношение суммарной концентрации всех форм вещества А в органическом растворителе к суммарной концентрации всех форм вещества А в водном растворе.

Под степенью экстракции понимают отношение количества вещества А во всех его формах, извлеченное органическим растворителем, к общему количеству вещества А, которое подверглось экстракции.

Степень экстракции зависит от выбора растворителя для экстрагируемого вещества и от его состояния в водной фазе. Некоторые вещества можно полностью извлечь из водной фазы однократным экстрагированием. Если же вещество экстрагируется не полностью, то прибегают к двукратной экстракции. Для этого экстракт после первого экстрагирования отделяют с помощью делительной воронки, а водную фазу обрабатывают новой порцией органического растворителя; при необходимости процесс повторяют (многократная экстракция).

Метод экстракции очень эффективен, техника экстрагирования проста (в делительной воронке встряхивают исследуемый раствор с органическим растворителем и после расслоения жидкостей выливают их последовательно из воронки), поэтому он широко

применяется в анализе неорганических веществ. Как упоминалось выше, с помощью этого метода можно отделить I_2, а также Br_2 и Cl_2; большое практическое значение имеет экстракция галогенидных комплексов металлов из растворов соответствующих кислот диэтиловым эфиром, например $H[FeCl_4]$ из раствора HCl.

Многие соединения металлов с органическими реагентами сравнительно мало растворяются в воде, но хорошо — в органических растворителях. Например, нерастворимые в воде оксихинолинаты металлов легко растворяются в органических растворителях (бензоле, хлороформе, эфире) и образуют окрашенные растворы. Поэтому для отделения и определения элементов в виде оксихинолинатов (и многих других соединений) их вместо отфильтровывания, высушивания и взвешивания просто экстрагируют и определяют концентрацию элементов, измеряя интенсивность окраски растворов методами фотометрии (см. гл. X).

Хроматографические методы разделения

Важное значение имеют хроматографические методы разделения ионов. Как известно, хроматографический анализ был впервые предложен в 1903 г. выдающимся русским ученым М. С. Цветом. Сущность этого метода заключается в использовании избирательной сорбции различных веществ или ионов тем или иным сорбентом.

Например, особым образом приготовленную (активированную) окись алюминия Al_2O_3 помещают в виде порошка в стеклянную трубку (рис. 18) и через полученную таким путем адсорбционную колонку пропускают исследуемый раствор. При этом в первую очередь, т. е. в самом верху колонки, поглощается наиболее сильно адсорбируемое вещество или ион, тогда как слабее адсорбируемые вещества поглощаются в слоях адсорбента, расположенных ниже. Таким образом, различные компоненты исследуемой смеси пространственно разделяются, образуя отдельные зоны на колонке.

Закономерное распределение разделенных окрашенных веществ в столбе адсорбента М. С. Цвет назвал «хроматограммой» («хроматос» по-гречески означает цвет, окраску), а метод разделения — хроматографическим. Однако хроматографический метод является универсальным методом разделения и применим для разделения любых, в том числе и бецветных, веществ.

Приведем простейший пример. Если через колонку с Al_2O_3 пропустить раствор, содержащий Cu^{2+} и Co^{2+}, после чего слегка промыть колонку водой, то мы получим хроматограмму, содержащую две различно окрашенные зоны: верхнюю — голубую зону Cu^{2+} и нижнюю — розовую зону Co^{2+} (см. рис. 18). Когда разделяемые вещества или ионы бесцветны, для получения хроматограммы колонку «проявляют» действием того или иного реактива. Например, если пропустить через колонку раствор, содержащий бесцветные ионы Pb^{2+} и Hg^{2+}, то, чтобы обнаружить образовавшиеся зоны, через колонку пропускают раствор KI. При этом вверху появляется желтая зона PbI_2, а под нею — красная зона HgI_2.

Для количественного определения отдельных веществ или ионов можно извлечь из трубки хроматограмму и разрезать на части, содержащие отдельные зоны. После этого полученные части обрабатывают какими-либо реагентами, переводящими адсорбированные вещества в раствор, который затем анализируют.

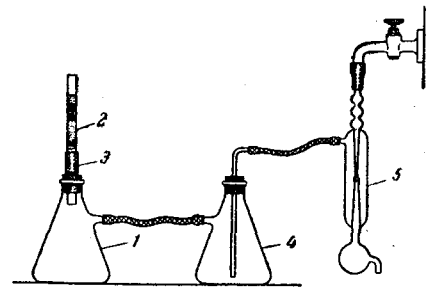


Рис. 18. Хроматографическая колонка и разделение на ней Cu^{2+} и Co^{2+}:

1 — колба Бунзена; *2* — хроматографическая колонка с адсорбентом; *3* — резиновая трубка; *4* — колба Бунзена; *5* — водоструйный насос.

Вместо этого можно также, промывая колонку подходящим растворителем (например, раствором кислоты), постепенно вымыть из нее одну за другой все образовавшиеся зоны и, собрав отдельные порции стекающей из колонки жидкости, определить в них соответствующие вещества или ионы.

В анализе используют также осадочную хроматографию, при которой разделение ионов на колонке основано на различной растворимости соединений.

Для получения осадочных хроматограмм смешивают в определенных количественных отношениях инертное вещество «носитель» с осадителем — веществом, образующим малорастворимые соединения с разделяемыми ионами, например сульфатом серебра, если хотят разделить галогенид-ионы, или каким-нибудь органическим реагентом — купфероном, 8-оксихинолином и т. п. Смесью заполняют колонку и пропускают через нее исследуемый раствор.

При этом вверху колонки получают зоны, образованные менее растворимыми соединениями, а внизу — более растворимыми.

Большое значение для анализа неорганических соединений имеет ионообменная хроматография. В качестве сорбентов в ионообменной хроматографии применяют вещества, которые называют ионитами. Они представляют собой твердые, нерастворимые в воде

полимерные вещества, содержащие ионогенные (активные) группы, подвижные ионы которых способны обмениваться на ионы с зарядом того же знака. Если между ионитом и анализируемым раствором происходит обмен катионов, то ионит называют катионитом, если между ионитом и раствором происходит обмен анионов, ионит называют анионитом. Катиониты — вещества кислотного характера, которые содержат кислотные ионогенные группы, например сульфокислотные, карбоксильные (—SO_3H, —COOH) и т. п. Химические формулы катионитов могут быть схематически изображены следующим образом: $RSO_3^-H^+$, $RSO_3^-Na^+$ или просто RH, RNa; в первом случае говорят, что катионит находится в Н-форме, т. е. способен обменивать H^+-ионы, во втором — в Na-форме. Процесс катионного обмена можно схематически представить уравнением:

$$RH + Me^+ \rightleftharpoons RMe + H^+ \qquad (1)$$

Этот процесс обратим. Так, при пропускании через колонку катионита раствора соли происходит поглощение ее катионов (Me^+), а в раствор поступает эквивалентное количество кислоты (H^+). Наоборот, если через полученный при этом RMe-катионит пропускать раствор какой-либо кислоты, ее H^+-ионы вытесняют поглощенные ранее катионы Me^+, т. е. происходит регенерация катионита.

Аниониты являются веществами основного характера. Они содержат основные ионогенные группы, например аминогруппы. Химические формулы анионитов схематически могут быть представлены следующим образом: $RNH_3^+OH^-$, RNH_3^+Cl или просто ROH, RCl; в первом случае к обмену способны OH^--ионы (анионит находится в ОН-форме), во втором — Cl^--ионы. Процесс анионного обмена можно представить схематическим уравнением:

$$ROH + An^- \rightleftharpoons RAn + OH^- \qquad (2)$$

При пропускании через колонку щелочи ранее поглощенные анионы An^- замещаются ионами OH^- и анионит ROH регенерируется.

Ионный обмен и ионообменная хроматография широко используются в количественном анализе. С помощью ионитов можно производить очистку реагентов, концентрировать разбавленные растворы. В последнем случае через ионит пропускают разбавленный раствор, после чего поглощенные им ионы вытесняют сравнительно небольшим количеством того или иного реагента (например, кислоты). В полученном гораздо более концентрированном растворе определяют соответствующие ионы.

С помощью ионитов можно также определять содержание солей в растворе. Для этого исследуемый раствор соли пропускают через колонку Н-катионита, причем катион соли поглощается, а в растворе появляется эквивалентное количество кислоты [см. уравнение (1)]. Оттитровав кислоту щелочью, легко вычислить количество определяемой соли (или ее катиона) в исследуемом растворе. С помощью катионитов можно также удалить из раствора Cu^{2+}, Ni^{2+}, мешающие определению некоторых анионов (например, PO_4^{3-} и др.). Для этого исследуемый раствор пропускают через колонку Na-катионита, причем на место поглощенных катионов Cu^{2+}, Ni^{2+} и других в раствор переходят Na^+-ионы, присутствие которых определению не мешает. В количественном анализе иониты в основном применяются для разделения элементов. Приведем несколько примеров. Для разделения катионов можно использовать различие в свойствах их гидроокисей.

Так, для хроматографического разделения Fe^{3+} и Al^{3+} их сначала поглощают, пропуская раствор, содержащий соли этих катионов, через колонку катионита, после чего промывают колонку раствором щелочи. При этом все железо остается в колонке, тогда как алюминий, гидроокись которого амфотерна, вымывается из нее в виде AlO_2^-. Подобным же образом можно отделить железо от цинка, олова, вольфрама, молибдена и т. п.

В других случаях при разделении катионов с помощью ионообменников используют процессы комплексообразования. Например, Bi^{3+} может быть отделен от Cu^{2+} и Pb^{2+} путем поглощения их катионитом и последующей обработкой катионита раствором KI. При этом Bi^{3+} образует устойчивый комплекс $[BiI_4]^-$ и в таком виде вымывается из колонки, тогда как Cu^{2+} и Pb^{2+} остаются в ней.

Подобно этому, хроматографическое разделение редкоземельных элементов может быть основано на различной устойчивости образуемых ими цитратных комплексов, которую можно изменять, регулируя pH раствора.

Применение ионитов в анализе затрудняется тогда, когда в растворе присутствуют большие количества различных посторонних ионов. Кроме того, осложнения возникают и в связи с присутствием H^+-ионов. Всего успешнее ионообменная хроматография применяется для анализа разбавленных растворов при отсутствии значительного количества посторонних ионов *.

* Подробнее о хроматографическом методе анализа см. в книгах Шемякин Ф. М., Мицеловский Э. С., Романов Д. В., Хроматографический анализ, Госхимиздат, 1955; Самуэльсон О., Ионообменные разделения в аналитической химии, Изд. «Химия», 1966.

ГЛАВА III

ТЕХНИКА ОБЩИХ ОПЕРАЦИЙ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Количественное определение того или иного компонента анализируемого вещества состоит из ряда последовательных операций: отбора средней пробы исследуемого вещества, подготовки вещества к анализу, взятия навески, растворения или сплавления ее, упаривания раствора и т. п.

Когда исследуемый раствор подготовлен, количественное определение его компонентов может быть осуществлено различными методами (гравиметрия, титриметрия и др.), каждому из которых присуща своя техника выполнения операций. В этой главе мы остановимся на технике общих операций в химическом анализе и на технике операций в гравиметрическом анализе: осаждении, фильтровании и промывании осадка, высушивании или прокаливании его, взвешивании, а также на математической обработке результатов анализа.

Многолетней практикой созданы наиболее рациональные и теоретически обоснованные приемы проведения каждой из этих операций. В проведении анализа от отбора средней пробы до вычисления результатов нет второстепенных, неважных деталей. Каждая операция должна быть выполнена правильно и тщательно, только в этом случае можно получить надежные результаты.

§ 30. Взятие точной навески

Остановимся прежде всего на принципе выбора величины навески. Нетрудно понять, что как слишком большие, так и слишком малые навески невыгодны. Действительно, в первом случае получится очень много осадка и его невозможно будет хорошо промыть. При слишком малой навеске неизбежные ошибки взвешивания и других операций анализа составят слишком большую долю от определяемой величины и результаты окажутся малодостоверными *.

* Существуют методы, позволяющие работать с очень малыми количествами вещества (микроанализ и ультрамикроанализ). При использовании этих методов необходимы более чувствительные весы и специальная техника работы. Подробнее об этом см. Алимарин И. П., Фрид Б. И., Количественный микрохимический анализ минералов и руд, Госхимиздат, 1961; Алимарин И. П., Петрикова М. Н., Неорганический ультрамикроанализ, Изд. АН СССР, 1960; Коренман И. М., Количественный микрохимический анализ, Госхимиздат, 1949; Кирк П., Количественный ультрамикроанализ, Издатинлит, 1952.

Опытом установлено, что при макроанализе *оптимальное количество осадка (весовой формы) в случае кристаллических осадков составляет около* 0,5 *г, а в случае объемистых аморфных осадков — около* 0,1—0,3 *г.*

Как уже говорилось, обычно заранее известен не только состав анализируемого вещества, но и примерное содержание в нем определяемой составной части. Поэтому наиболее выгодную величину навески можно вычислить. Познакомимся с подобными вычислениями на примерах.

Пример 1. Какую навеску квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ следует взять для определения алюминия в виде Al_2O_3?

Решение. Так как Al^{3+} осаждается из раствора в виде объемистого осадка $Al(OH)_3$, сравнительно трудно отделяемого фильтрованием и трудно отмываемого, следует исходить из минимального количества весовой формы (0,1 *г*). Можно составить пропорцию:

$$2 \cdot 474 \text{ г } KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \text{ дают } 102 \text{ г } Al_2O_3$$
$$x \text{ г } KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \text{ „ } 0{,}1 \text{ г } Al_2O_3$$
$$x = \frac{0{,}1 \cdot 948}{102} = \frac{0{,}1 \cdot 900}{100} \approx 0{,}9 \text{ г}$$

Очевидно, не имеет смысла стараться взять как раз столько вещества, сколько вычислено. Это вычисление носит ориентировочный характер и его следует проводить приближенно. Но, конечно, самое взвешивание должно быть проведено точно.

Пример 2. Какое количество сплава баббита марки Б16 нужно взять для определения в нем Pb в виде $PbSO_4$, если по ГОСТ содержание свинца в баббите этой марки составляет 65—67%?

Решение. Вычислим прежде всего, из какого количества металлического свинца получится оптимальное количество осадка $PbSO_4$. Так как это осадок кристаллический, составим пропорцию:

$$\text{из } 207 \text{ г Pb получается } 303 \text{ г } PbSO_4$$
$$\text{из } x \text{ г Pb „ } 0{,}5 \text{ г } PbSO_4$$
$$x = \frac{207 \cdot 0{,}5}{303}$$

Исходя из среднего содержания Pb в баббите этой марки (66%), рассчитаем, в каком количестве сплава (y) содержится нужное нам количество свинца (x):

$$66 \text{ г Pb содержится в } 100 \text{ г сплава}$$
$$x \text{ г Pb „ в } y \text{ г „}$$
$$y = \frac{100x}{66} = \frac{207 \cdot 0{,}5 \cdot 100}{66 \cdot 303} \approx \frac{200 \cdot 0{,}5 \cdot 100}{70 \cdot 300} = 0{,}5 \text{ г}$$

Какой должна быть точность взвешивания при взятии навески? Ошибка при этой операции не должна, очевидно, превышать допустимой погрешности всего определения в целом. А так как погрешность составляет обычно десятые доли процента, то можно принять, что ошибка при взятии навески должна быть не больше 0,1%. Отсюда следует, что небольшие навески необходимо брать на аналитических весах с точностью до четвертого знака. Большие навески (порядка 10 *г* и выше) можно брать на технических весах с точностью до 0,01 *г*.

Само взвешивание проводят на часовом стекле, в бюксе и т. д.

Техника взятия навески. 1-й способ. Сначала точно взвешивают пустое часовое стекло (или бюкс), после чего помещают на него нужное количество анализируемого вещества и снова точно взвешивают стекло с веществом. Разность обоих взвешиваний дает величину взятой навески. После окончания взвешивания вещество осторожно пересыпают в стакан, где будут проводить растворение. Для этого часовое стекло или бюкс наклоняют над стаканом, чтобы навеска сползла вниз в стакан, не пыля, что могло бы повести к потере вещества. Затем смывают в стакан оставшиеся на стекле крупинки вещества струей дистиллированной воды из промывалки.

2-й способ. Поместив на часовое стекло нужное количество анализируемого вещества, точно взвешивают стекло с веществом. После этого навеску осторожно пересыпают в стакан и стекло с оставшимися крупинками вещества снова взвешивают. По разности обоих взвешиваний находят взятую навеску. Этот способ особенно удобен тогда, когда нужно взять несколько навесок одного и того же вещества.

§ 31. Растворение. Сплавление

Взяв навеску, приступают к ее растворению (или разложению). Как известно, в качестве растворителей обычно применяют воду, кислоты (или их смеси), щелочи или окислители.

Если работают с веществом, растворимым в воде, то растворяют его в воде, слегка подкисляя раствор в тех случаях, когда можно ожидать далеко идущего гидролиза. Если вещество в воде нерастворимо, то прибегают к помощи других растворителей или даже к сплавлению. Конечно, выбор растворителя должен быть сделан заранее путем качественных проб, причем необходимо руководствоваться растворимостью образующихся соединений и характером происходящей при действии данного реактива реакции.

Например, желая растворить свинцовый сплав, очевидно, следует выбрать азотную кислоту, а не серную или соляную, так как $PbSO_4$ и $PbCl_2$ малорастворимы в воде. Наоборот, при растворении металлического олова нельзя применять азотную кислоту, так как при этом получится малорастворимая метаоловянная кислота $(H_2SnO_3)_5$.

Для растворения $CaCO_3$ удобнее всего соляная кислота, но не серная, так как $CaSO_4$ малорастворим в воде. Ясно также, что не имеет смысла употреблять HNO_3 или царскую водку (смесь 1 объема концентрированной HNO_3 с 3 объемами концентрированной HCl), так как нет нужды в окислении анализируемых веществ. Наоборот, при анализе природных сернистых руд целесообразно

применять окислители (например, смесь HNO_3 с HCl), переводящие серу в SO_4^{2-}.

При выборе растворителя приходится учитывать также дальнейший ход анализа исследуемого объекта. Например, алюминиевые сплавы можно растворять и в кислотах, и в щелочах. Но растворять их в щелочах часто выгоднее, так как при действии щелочей в раствор перейдут только алюминий и цинк (образующие ионы AlO_2^- и ZnO_2^{2-}), в то время как другие компоненты сплава (Mg, Cu, Mn, Fe, Ca и др.) останутся нерастворенными и могут быть легко отделены.

При определении серы в чугуне или стали можно употреблять в качестве растворителя либо HCl, либо HNO_3. Которую из кислот следует взять, зависит от того, каким методом предполагают вести определение. Если предполагают вести его методом отгонки серы в виде H_2S, то применение HNO_3, окисляющей H_2S, очевидно, недопустимо, и приходится навеску чугуна (или стали) обрабатывать HCl (или H_2SO_4). Наоборот, если определение хотят вести осаждением серы в виде $BaSO_4$, необходимо действовать HNO_3 с тем, чтобы сера была окислена до SO_4^{2-}; употреблять HCl или H_2SO_4 в таких случаях нельзя.

При растворении вещества в кислотах могут выделяться газы — CO_2, H_2, H_2S и другие, увлекающие за собой капельки раствора, что приводит к потере вещества. Поэтому растворение нужно проводить весьма осторожно, накрывая стакан, в котором происходит растворение, часовым стеклом. Кислоту лучше добавлять через маленькую воронку с изогнутой трубкой, вставляя ее под часовое стекло через носик стакана, или с помощью пипетки, также вводя ее через носик стакана под часовое стекло. Попавшие на стекло брызги жидкости по окончании растворения смывают в стакан струей воды из промывалки.

Как известно, не всегда удается подобрать подходящий растворитель. Иногда для разложения вещества и перевода определяемой составной части в раствор приходится прибегать к сплавлению (или спеканию) вещества с теми или иными плавнями. После сплавления получаются новые соединения, которые в отличие от исходного вещества растворимы в воде или в кислотах. В зависимости от химического характера анализируемого вещества применяют различные плавни. Так, чтобы перевести в раствор нерастворимую в кислотах модификацию Al_2O_3, можно, учитывая амфотерный характер этого окисла, употреблять и щелочные, и кислотные плавни.

В первом случае Al_2O_3 сплавляют с едким натром:

$$Al_2O_3 + 2NaOH \longrightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$$

Во втором случае в качестве плавней употребляют $K_2S_2O_7$, $KHSO_4$. При сплавлении с $KHSO_4$ протекают реакции:

$$6KHSO_4 \longrightarrow 3K_2SO_4 + 3H_2O + 3SO_3$$
$$Al_2O_3 + 3SO_3 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3$$
$$Al_2O_3 + 6KHSO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O\uparrow$$

Чтобы перевести в раствор силикаты, представляющие собой обычно соли различных поликремневых кислот *, их сплавляют со смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3. Употребление смеси в соотношении (1 : 1), а не какого-либо одного из этих соединений выгодно в том отношении, что смеси плавятся при более низких температурах, чем каждый из компонентов смеси. При сплавлении происходит как бы замещение кислотного окисла SiO_2 силиката на CO_2. Но так как многие из образующихся карбонатов легко разлагаются при высокой температуре, вместо них получаются обычно окислы металлов и силикаты калия и натрия **.

Сплавлением с Na_2CO_3 и K_2CO_3 переводят в раствор также малорастворимые сульфаты, например $BaSO_4$, $SrSO_4$ и $CaSO_4$, которые превращаются в соответствующие карбонаты.

При переведении в раствор таких веществ, как Cr_2O_3 или хромистый железняк $FeO \cdot Cr_2O_3$, целесообразно применять окислительные плавни с тем, чтобы входящий в их состав Cr^{III} был окислен до Cr^{VI}. В качестве таких плавней употребляют, например, смесь Na_2CO_3 с $NaNO_3$, перекись натрия Na_2O_2 и т. д.

Сплавление проводят в тиглях, сделанных из различного материала. Наиболее устойчивы платиновые тигли, получившие широкое распространение особенно при сплавлении силикатов. Нужно помнить, однако, что щелочи и окислительные плавни действуют на платину, а некоторые металлы образуют с ней сплавы. Это ограничивает применение платиновых тиглей. Вместо них при сплавлении со щелочными плавнями употребляют серебряные, а с окислительными плавнями — никелевые или железные тигли. Конечно, материал, из которого сделан тигель, при сплавлении частично переходит в плав.

Для сплавления измельченную навеску вещества тщательно смешивают приблизительно с 5-кратным количеством соответствующего плавня ***, помещают в тигель, закрывают его крышкой и начинают нагревать. Нагревание сначала ведут очень медленно и осторожно, так как при сильном нагревании содержимое тигля

* Поликремневые кислоты обозначают общими формулами $mSiO_2 \cdot nH_2O$.

** Вместо описанного метода при разложении силикатов часто применяют кипячение со смесью фтористоводородной и серной кислот, причем кремний удаляется в виде газообразного фторида кремния SiF_4:

$$2KAlSi_3O_8 + 24HF + 4H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 6SiF_4\uparrow + 16H_2O\uparrow$$

*** Избыток плавня необходим для более полного протекания реакции.

может быть выброшено из него выделяющимися газами и парами. Через 10—15 *мин* нагревание усиливают и постепенно доводят содержимое тигля до плавления. Закончив плавление, дают расплавленной массе полностью остыть, после чего выщелачивают содержимое тигля водой или растворяют в разбавленной кислоте.

После того как исследуемое вещество тем или иным способом переведено в раствор, прежде чем приступать к выполнению определения, обычно приходится подготовить исследуемый раствор к анализу. Эта подготовка включает ряд операций, различных в разных случаях. Сюда относится, например, упаривание раствора

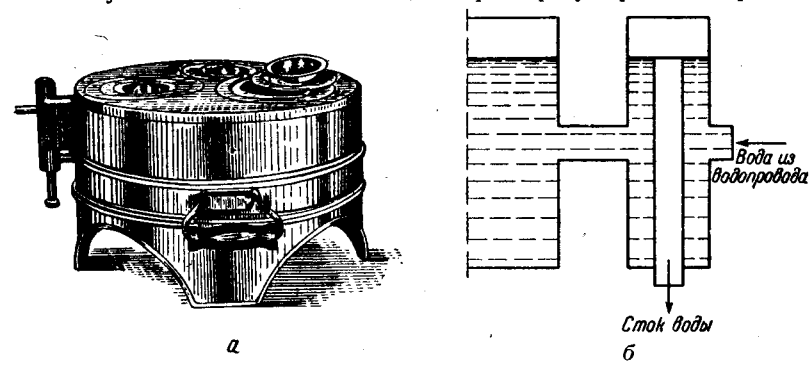


Рис. 19. Водяная баня (*а*) и схема автоматического регулирования уровня воды в ней (*б*).

с целью увеличения концентрации его или удаления мешающих определению кислот (обычно HNO_3), нейтрализация кислот и создание требуемого при осаждении pH, прибавление маскирующих средств для связывания в комплексы мешающих ионов и т. д. Наконец, когда ни регулированием pH, ни маскировкой не удается устранить помехи, связанные с присутствием тех или иных посторонних ионов в растворе, эти ионы предварительно отделяют от определяемого иона. Упаривать растворы лучше на водяной бане (иногда используют и песочную баню).

Водяная баня (рис. 19, *а*) представляет собой металлический сосуд с одним или несколькими отверстиями (закрываемыми конфорками различного диаметра) для чашек, наполненный водой, которую нагревают до кипения газовыми горелками или электрическим током.

При помещении чашки с раствором в отверстие водяной бани раствор нагревается паром почти до 100° С, но закипеть не может. Таким образом, выпаривание происходит хотя и несколько медленнее, чем при непосредственном нагревании горелок, но спокойно, так что возможность потерь от разбрызгивания здесь совершенно исключена. При использовании водяной бани необходимо

следить за тем, чтобы вода в ней не выкипала и чтобы все свободные отверстия бани были закрыты. Особенно удобны бани с постоянным уровнем, подобные изображенной на рис. 19, *б*. В баню из водопроводного крана непрерывно понемногу поступает вода, избыток которой стекает в канализацию. Во время упаривания сосуды нужно так накрывать, чтобы в них не попадала пыль, но чтобы водяные пары могли свободно удаляться. Для этого кладут на стакан или чашку стеклянный треугольник, на который помещают часовое стекло. При очень точной работе для упаривания используют платиновые чашки. В учебных лабораториях используют фарфоровые чашки или стеклянные стаканы. Нужно иметь в виду, что стекло и фарфор разъедаются щелочами и нейтральными растворами, поэтому перед упариванием растворы следует подкислять.

§ 32. Осаждение. Фильтрование

Осаждение проводят в стаканах. Как правило, осаждать вещества нужно из горячих разбавленных растворов. Поэтому перед осаждением исследуемые растворы разбавляют и нагревают (нагревать до кипения не следует, так как может произойти потеря вещества вследствие разбрызгивания). Осаждающий реагент добавляют в раствор медленно при непрерывном перемешивании раствора. Обычно реагент добавляют из бюретки или пипетки, причем нужно стремиться к тому, чтобы раствор реагента стекал по внутренней стенке стакана, а не падал каплями в середину стакана, так как это может привести к разбрызгиванию раствора. Раствор перемешивают стеклянной палочкой, следя за тем, чтобы палочка не касалась дна и стенок стакана. После добавления рассчитанного количества осадителя всегда нужно проверить полноту осаждения. Для этого дают осадку собраться на дне стакана, и когда жидкость над осадком посветлеет, добавляют несколько капель раствора осадителя. Если в месте падения капель раствора осадителя не появляется муть, то полнота осаждения достигнута. Если осадок кристаллический, то его оставляют на несколько часов под раствором, если аморфный — его сейчас же отфильтровывают.

Фильтрование и промывание осадков являются весьма важными и ответственными операциями, от тщательности выполнения которых в значительной мере зависит точность результатов анализа.

В гравиметрическом анализе при фильтровании употребляют так называемые *беззольные фильтры*, т. е. фильтры, очищенные от большей части минеральных веществ промыванием соляной и фтористоводородной кислотами. При сгорании они оставляют незначительное количество золы, масса которой указана на обложке пачки беззольных фильтров. Обычно эта масса так мала, что ею можно пренебречь, если же она превышает 0,0002 *г*, то значение ее приходится вычитать из массы осадка.

Беззольные фильтры делаются различной плотности в соответствии с различными размерами частиц тех осадков, для отделения которых они предназначаются. Так, для отделения особенно трудно отфильтровывающихся студенистых аморфных осадков употребляются наименее плотные, быстро фильтрующие фильтры. Пачка таких фильтров опоясана (для различения) бумажной лентой красного (или черного) цвета. Для фильтрования большинства осадков можно брать фильтры средней плотности (белая лента), и, наконец, для фильтрования наиболее мелкозернистых осадков, как $BaSO_4$ или CaC_2O_4, употребляют наиболее плотные, так называемые «баритовые» фильтры (синяя лента).

Иногда для предотвращения слишком сильного забивания пор фильтра частицами осадка (особенно в случае студенистых осадков) на фильтр предварительно помещают немного «бумажной массы». Для приготовления такой массы обрабатывают беззольную фильтровальную бумагу концентрированной HCl (не более 2—3 *мин*), после чего добавляют к кислоте воду и перемешивают до распадения бумаги на отдельные волокна. Бумажную массу фильтруют, тщательно промывают до удаления всей кислоты и сохраняют в виде суспензии в воде.

Приступая к фильтрованию, очень важно правильно выбрать размеры фильтра, причем *следует руководствоваться не объемом фильтруемой жидкости, а количеством осадка.* Он не должен занимать больше половины фильтра, потому что иначе его будет невозможно хорошо промыть. Не следует, однако, употреблять и слишком больших фильтров, так как их пришлось бы, очевидно, дольше отмывать от веществ, адсорбированных из раствора. Воронку подбирают с таким расчетом, чтобы фильтр не доходил до краев ее на 5—15 *мм*.

Обычно воронки имеют угол 60°. Чтобы фильтр хорошо подходил к такой воронке, его нужно сложить пополам и затем еще раз пополам так, чтобы линии сгиба были перпендикулярны друг другу. Если угол воронки не равен 60° (что иногда бывает), второй раз фильтр приходится складывать не ровно пополам, а так, чтобы получился более или менее тупой угол. Изменяя этот угол и отгибая один слой бумаги либо в большей, либо в меньшей из полученных таким образом частей, добиваются, чтобы фильтр плотно прилегал к стенкам воронки (которая должна быть совершенно сухой). Затем фильтр наполняют дистиллированной водой и чистым пальцем осторожно прижимают к воронке, стараясь удалить пузырьки воздуха, образовавшиеся между нею и фильтром. Если фильтр прилажен правильно, то при фильтровании трубка воронки обычно целиком заполняется фильтруемой

жидкостью, под действием веса которой фильтрование значительно ускоряется *. В противном случае в трубку воронки попадают пузырьки воздуха, что сильно замедляет движение жидкости по ней.

Воронку с фильтром помещают в кольцо штатива, подставив под нее чистый стакан так, чтобы скошенный конец трубки касался стенки стакана (рис. 20). Этим предотвращают разбрызгивание жидкости при фильтровании. Носик стакана, в котором находится осадок, полезно с наружной стороны слегка потереть пальцем. Тогда он не смачивается водой и капли фильтруемой жидкости по внешней стенке стакана не стекают.

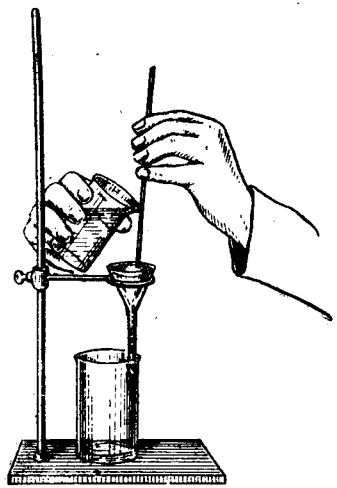


Рис. 20. Фильтрование.

Чтобы при фильтровании поры фильтра возможно дольше не забивались частицами осадка, жидкость предварительно декантируют, т. е. осторожно сливают на фильтр, стараясь не взмучивать осадка. Эту операцию во избежание разбрызгивания необходимо проводить только с помощью стеклянной палочки, как показано на рис. 20. Палочку следует держать вертикально, носик стакана должен касаться палочки. Нижний конец палочки следует держать, не касаясь бумаги, на середине фильтра, близко от той части поверхности, где он состоит из трех слоев бумаги. По мере наполнения фильтра палочку поднимают так, чтобы она не касалась жидкости.

Фильтр нельзя наполнять жидкостью до краев. Уровень ее должен быть на 5 *мм* ниже края фильтра.

Налив достаточное количество жидкости на фильтр, медленно приводят стакан в вертикальное положение, ведя носик его по стеклянной палочке кверху. Этим предотвращается стекание последней капли жидкости по внешней стенке стакана. Переносят в стакан стеклянную палочку, тщательно следя за тем, чтобы не потерять каплю, висящую на конце ее. *Палочка, как правило, должна находиться либо над фильтром, либо в стакане.* Класть палочку на

* Если трубка воронки все же не заполняется жидкостью, можно поступать так. Наполнив фильтр дистиллированной водой, закрывают нижнее отверстие трубки пальцем. Указательным пальцем другой руки прижимают (под водой) к воронке часть фильтра, состоящую из трех слоев бумаги, и чуть-чуть сдвигают фильтр кверху, чтобы дать выход воздуху из трубки. Когда трубка целиком заполнится жидкостью, снова возвращают фильтр на прежнее место и хорошо прижимают его к стеклу.

стол или полку, разумеется, нельзя, так как при этом будут потеряны оставшиеся на ней частицы осадка.

Фильтрование продолжают до тех пор, пока еще можно сливать жидкость с осадка. Затем, убедившись в прозрачности фильтрата, его (если не имеют в виду исследовать в дальнейшем) выливают и приступают к промыванию осадка.

Фильтрование через стеклянные тигли. Для отфильтровывания кристаллических осадков удобно использовать специальные стеклянные фильтрующие тигли или трубки (воронки). Такие тигли,

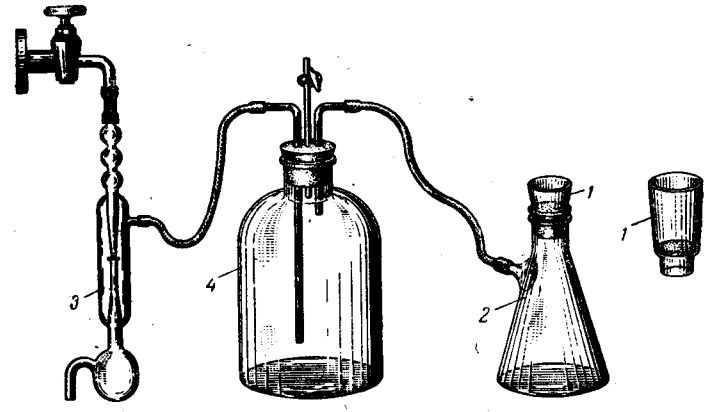


Рис. 21. Фильтрование через стеклянный фильтрующий тигель:
1 — фильтрующий тигель; *2* — колба для отсасывания; *3* — вакуум-насос; *4* — предохранительная склянка.

в последнее время широко применяемые в лабораторной практике, представляют собой небольшие стеклянные сосуды с впаянной внутри пористой стеклянной пластинкой, которая является фильтрующим слоем. Пластинки эти бывают различной проницаемости, в соответствии с чем в продаже имеется четыре сорта фильтрующих тиглей, обозначаемых номерами (от № 1 до № 4), причем бóльшие номера соответствуют меньшим размерам пор. Для аналитических работ употребляют наиболее мелкопористые тигли (№ 3 и № 4).

Фильтрование через пористые пластинки проводится при пониженном давлении. Фильтрующий тигель *1* (рис. 21) вставляют при помощи резинового кольца в горло колбы для отсасывания *2*, боковой отросток которой соединяют с водоструйным или другим вакуум-насосом *3* через предохранительную склянку *4*. Вследствие создающегося в колбе вакуума атмосферное давление проталкивает жидкость через поры стеклянного фильтра, а осадок задерживается на пластинке.

Вместо стеклянных фильтрующих тиглей иногда пользуются *тиглями Гуча*, в которых фильтром является слой волокнистого асбеста, помещаемый на сетчатое дно тигля.

Для фильтрования применяют также фарфоровые тигли с пористым дном, которыми пользуются так же, как и стеклянными фильтрующими тиглями. В отличие от стеклянных тиглей фарфоровые тигли выдерживают нагревание до очень высокой температуры, но они более гигроскопичны.

§ 33. Промывание осадков

Цель промывания заключается в удалении адсорбированных на поверхности осадка примесей, а также маточного раствора, пропитывающего осадок. Адсорбированные примеси находятся в равновесии с соответствующими ионами в растворе. Поэтому, когда при промывании заменяют этот раствор чистой водой или какой-либо иной промывной жидкостью, в которой концентрация указанных ионов равна нулю, процесс десорбции их должен получать перевес над процессом адсорбции. В результате осадок при промывании постепенно очищается от адсорбированных примесей и в конце концов получается достаточно чистым *.

Состав промывных жидкостей. При промывании имеет существенное значение вопрос о том, чем промывать данный осадок. Решение этого вопроса зависит от свойств осадка и от его дальнейшей обработки. Например, если осадок после промывания будут прокаливать, его можно промывать летучими электролитами, если его будут высушивать при сравнительно низких температурах (80—120° С), промывать его нужно такими жидкостями, которые при высушивании полностью удаляются. При выборе промывной жидкости необходимо различать следующие четыре случая.

Промывание раствором осадителя. Только иногда растворимость получаемых при осаждении соединений так мала, что с ней можно не считаться. Чаще всего, если не приняты специальные меры, потеря от растворимости осадка при промывании оказывается больше допустимой погрешности взвешивания. Поэтому *в промывную жидкость необходимо вводить осаждающий ион, например промывать осадок разбавленным раствором осадителя*. Поскольку произведение концентраций (точнее, активностей) ионов должно оставаться постоянным, при повышении концентрации осаждающего иона в растворе растворимость осадка понизится до величины, с которой можно не считаться. Конечно, прибавляемый осадитель (или какой-либо другой электролит, содержащий осаждающий ион) должен быть обязательно веществом

* Напомним, *что промыванием можно отделить только примеси, адсорбированные осадком.*

летучим, чтобы остаток его мог быть полностью удален из осадка при прокаливании.

Иногда для понижения потери от растворимости прибегают к промыванию насыщенным раствором того соединения, которое находится в осадке (метод А. М. Васильева). Например, осадок $PbSO_4$ нередко промывают насыщенным раствором этого вещества и т. д.

Пример 1. Вычислить потерю от растворимости при промывании 0,1 *г* осадка $Ca_2C_2O_4$ 200 *мл* воды.

Решение. Вычислим прежде всего растворимость в молях на 1 *л* CaC_2O_4 (ПР $= 2{,}3 \cdot 10^{-9}$). Обозначив ее через x, получим:

$$[Ca^{2+}] = x, \qquad [C_2O_4^{2-}] = x$$

и

$$[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = x^2 = 2{,}3 \cdot 10^{-9}$$

Отсюда:

$$x = \sqrt{2{,}3 \cdot 10^{-9}} = \sqrt{23 \cdot 10^{-10}} = 4{,}8 \cdot 10^{-5}\ M$$

Следовательно, в 200 *мл* воды растворится * CaC_2O_4:

$$4{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 128 \cdot 0{,}2 = 0{,}0012\ г$$

$$0{,}1 - 100\%$$
$$0{,}0012 - y$$
$$y = \frac{0{,}0012 \cdot 100}{0{,}1} = 1{,}2\%$$

Пример 2. Какова будет указанная в примере 1 потеря, если осадок CaC_2O_4 промывать не водой, а 0,01 M раствором $(NH_4)_2C_2O_4$?

Решение. Обозначив по-прежнему растворимость CaC_2O_4 в молях на 1 *л* через x, можно написать:

$$[Ca^{2+}] = x \quad \text{и} \quad [C_2O_4^{2-}] = 0{,}01 + x$$

Поскольку величина x мала по сравнению с 0,01, ею можно пренебречь, тогда:

$$[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = x \cdot 0{,}01 = 2{,}3 \cdot 10^{-9}$$

или

$$x = 2{,}3 \cdot 10^{-7}$$

Отсюда потеря от растворимости равна **:

а) в граммах

$$2{,}3 \cdot 10^{-7} \cdot 128 \cdot 0{,}2 = 0{,}0000058\ г$$

б) в процентах

$$y = \frac{0{,}0000058 \cdot 100}{0{,}1} = 0{,}0058\%$$

* Число 128 — молекулярный вес CaC_2O_4 (округленно).

** Поскольку при рассматриваемом вычислении не принимались во внимание коэффициенты активности ионов, оно является приближенным. Более точное вычисление можно сделать так, как это было показано в § 20.

Сопоставление полученных выше результатов показывает, что, в то время как при промывании водой ошибка от растворимости CaC_2O_4 почти в 7 раз превышает допустимую погрешность взвешивания, при промывании раствором соли с одноименным ионом она исчезающе мала.

Промывание раствором электролита. При промывании многих осадков чистой водой происходит так называемая *пептизация* осадка, т. е. переход его в коллоидное состояние; образовавшийся коллоидный раствор проходит через фильтр, и часть осадка теряется. Это явление объясняется тем, что при промывании чистой водой из осадка постепенно вымывается электролит-коагулянт, а также все другие электролиты. Поэтому скоагулированные при осаждении коллоидные частицы вещества снова получают заряд и начинают отталкиваться друг от друга. В результате крупные агрегаты распадаются на мельчайшие коллоидные частицы, которые свободно проходят сквозь поры фильтра.

Для того чтобы помешать этому нежелательному явлению, приходится промывать осадок не чистой водой, а разбавленным раствором какого-либо электролита. Тогда удаляемые из осадка адсорбированные ионы заменяются ионами, содержащимися в промывной жидкости, т. е. происходит так называемая *обменная адсорбция*. Таким образом, пептизация осадка предотвращается. Понятно, что применяемый электролит должен быть веществом летучим и полностью удаляться из осадка при прокаливании.

Практически для этой цели пользуются или летучими кислотами (если они не растворяют осадка), или аммонийными солями. Конечно, заботиться о том, чтобы электролит-коагулянт содержал общий ион с осадком, не приходится, так как назначение его здесь совершенно иное, чем в случае, рассмотренном выше.

Промывание веществами, подавляющими гидролиз осадка. Иногда осадки при промывании их чистой водой подвергаются гидролизу, вследствие чего может повыситься растворимость осадка или весовая форма окажется уже не индивидуальным веществом со строго определенной химической формулой. Чтобы воспрепятствовать этому, промывание ведут раствором вещества, подавляющего гидролиз осадка. Например, осадок $MgNH_4PO_4$, одним из продуктов гидролиза которого является NH_4OH

$$MgNH_4PO_4 + H_2O \rightleftarrows MgHPO_4 + NH_4OH$$

промывают разбавленным раствором аммиака. Присутствие аммиака в промывной жидкости смещает равновесие гидролиза влево, т. е. уменьшает степень гидролиза.

Промывание водой. В тех случаях, когда не приходится опасаться ни потерь от растворимости, ни образования коллоидных растворов, ни гидролиза, осадки промывают просто дистиллированной водой.

Промывную жидкость выгодно употреблять горячей, так как благодаря уменьшению коэффициента вязкости с повышением температуры горячие жидкости фильтруются быстрее холодных. Например, вода при 100° С фильтруется приблизительно вдвое быстрее, чем при 20° С, и вчетверо быстрее, чем при 0° С. Кроме того, с повышением температуры уменьшается и адсорбция.

Нужно, однако, считаться с тем обстоятельством, что с повышением температуры возрастает потеря от растворимости осадка. Вследствие этого осадки, растворимость которых возрастает с повышением температуры, необходимо промывать не горячей, а холодной промывной жидкостью.

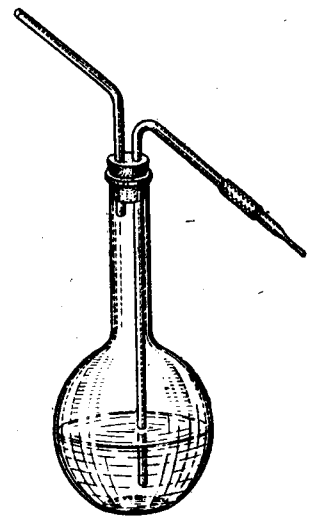


Рис. 22. Промывалка.

Техника промывания. Самую операцию промывания проводят обычно сначала декантацией и только под конец промывают осадок на фильтре. При промывании декантацией в стакан с осадком наливают из промывалки (рис. 22) некоторое количество промывной жидкости, хорошо перемешивают и, дав частицам осадка осесть как можно полнее, сливают жидкость по палочке на фильтр и только после этого вносят в стакан новую порцию промывной жидкости. Нетрудно понять, что отмывание осадка от примеси при этом сильно ускоряется.

Например, количество отмываемой примеси равно 0,1 *г*, причем при каждой декантации употребляют 20 *мл* жидкости, из которых 90% (т. е. 18 *мл*) сливают на фильтр, а 10% (т. е. 2 *мл*) оставляют в стакане, тогда:

	Удаляется, *г*	Остается, *г*
При первой декантации . . .	0,09	0,01
» второй » . . .	0,009	0,001
» третьей » . . .	0,0009	0,0001

Таким образом, количество примеси убывает в геометрической прогрессии со знаменателем 0,1. Если бы мы оставляли каждый раз в стакане не 2, а 10 *мл*, то знаменатель прогрессии равнялся бы 0,5 и промывание сильно затянулось бы *.

Выгодность промывания декантацией очевидна: в этом случае осадок очень хорошо перемешивается с промывной жидкостью и в то же время частицы его почти не забивают пор фильтра.

* Из приведенных выше данных следует, что уже 3—4-кратного промывания должно быть достаточно для удаления примесей из осадка. Однако в действительности приходится промывать больше, так как примеси удерживаются в осадке адсорбционными силами.

Промывание декантацией не всегда полезно. Например, объемистые студенистые осадки, которые медленно оседают на дно стакана, промывать декантацией не рекомендуется, так как это очень увеличивает время промывания.

Декантацию повторяют несколько раз, после чего осадок «количественно» (т. е. полностью без потерь) переносят на фильтр. Для этого размешивают осадок в небольшом объеме промывной жидкости и полученную суспензию осторожно по палочке сливают на фильтр. *Это очень ответственный момент в работе: потеря даже одной капли суспензии может совершенно исказить результат анализа.* Обмывая стакан из промывалки маленькими порциями промывной жидкости и каждый раз сливая ее вместе с частицами осадка на фильтр, стараются возможно полнее на фильтр перенести осадок. Под конец все оставшиеся на стенках стакана частицы осадка снимают, протирая стенки стакана и его дно палочкой с резиновым наконечником. Этой палочкой нужно протереть всю внутреннюю часть стакана, а также ту стеклянную палочку, которой пользовались при осаждении осадка и перенесении его на фильтр. Когда стакан и палочка будут очищены, тщательно обмывают палочку с резиновым наконечником промывной жидкостью, сливают жидкость на фильтр и вынимают палочку из стакана. Для снятия оставшихся на стенках стакана частиц осадка можно также пользоваться кусочком беззольного фильтра, которым протирают стенки стакана с помощью стеклянной палочки. Другим таким же кусочком обтирают самую палочку и помещают оба кусочка на фильтр.

Убедившись в том, что частиц осадка ни в стакане, ни на палочке не осталось, приступают к окончательному промыванию осадка на фильтре. Струю жидкости из промывалки во избежание разбрызгивания нужно направлять не на осадок, т. е. в середину фильтра, а на боковую поверхность его, ближе к верхнему краю. Водя кончиком оттянутой трубки промывалки вдоль окружности фильтра, стараются постепенно смыть осадок в самую нижнюю часть фильтра. При этом, *как и в случае декантации, прежде чем вливать новую порцию жидкости на фильтр, следует дать предыдущей стечь до конца.*

Для более эффективного промывания промывать осадок на фильтре нужно большим числом маленьких порций промывной жидкости, а не несколькими большими порциями. В справедливости этого легко убедиться, если принять во внимание следующие рассуждения. Пусть, например, V — объем жидкости (в *мл*), которая пропитывает осадок после того, как жидкость стечет с фильтра; W — объем каждой порции промывной жидкости; C_0 — концентрация (в *г/мл*) растворимых веществ в первоначальном растворе; C_1 — концентрация раствора пропитывающего осадок после первого промывания; C_2 — то же, после второго промывания и т. д.

После первого промывания концентрация посторонних веществ в том растворе, который пропитывает осадок, может быть выражена следующим образом (если происходит полное перемешивание):

$$C_1 = \frac{V}{W+V} C_0$$

а после n-го промывания

$$C_n = \left(\frac{V}{W+V}\right)^n C_0$$

Количество посторонних солей Q_n (в *г*) в растворе, пропитывающем осадок после n промываний, равно:

$$Q_n = VC_n = \left(\frac{V}{W+V}\right)^n VC_0$$

Таким образом, данным объемом жидкости осадок промывается лучше, если эту жидкость приливать на фильтр в виде большого числа маленьких порций. В качестве примера рассмотрим промывание осадка 50 *мл* воды, причем в одном случае возьмем 5 порций по 10 *мл*, во втором — 2 порции по 25 *мл*. Если предположить, что $V = 1$ и $C_0 = 1$, то в первом случае количество посторонних веществ, остающихся в осадке, будет

$$Q_5 = \left(\frac{1}{1+10}\right)^5 \cdot 1 \cdot 1 = 7 \cdot 10^{-6}\ г$$

во втором

$$Q_2 = \left(\frac{1}{1+25}\right)^2 \cdot 1 \cdot 1 = 1 \cdot 5^{-3}\ г$$

Когда можно предположить, что отмываемая примесь полностью удалена, *делают пробу на полноту промывания.*

Для этого вместо стакана подставляют под воронку чистую пробирку или часовое стекло и, собрав несколько миллилитров стекающей с фильтра жидкости, испытывают ее каким-либо подходящим реагентом на удаляемый при промывании ион. Промывание продолжают до тех пор, пока реакция не даст отрицательного результата.

Следует иметь в виду, что *фильтрование и промывание надо заканчивать обязательно за один прием*, так как иначе осадок высохнет, растрескается и промыть его будет уже невозможно.

§ 34. Высушивание и прокаливание осадков

Воронку с промытым осадком накрывают смоченным дистиллированной водой листком фильтровальной бумаги (не беззольным фильтром!) *.

* Чтобы не перепутать осадков, на этом листке следует простым (не «химическим») карандашом написать свою фамилию, а также формулу осадка.

Выходящие за края воронки концы бумаги плотно прижимают к наружной поверхности воронки, одновременно обрывая их. При этом получается плотно сидящая крышечка, предохраняющая осадок от пыли, движения воздуха и т. п. В таком виде помещают воронку с осадком на 20—30 *мин* в сушильный шкаф, температуру которого поддерживают около 90—105 °С (не выше, иначе фильтр обуглится и разрушится при вынимании из воронки).

В лабораториях обычно употребляют электрические сушильные шкафы (рис. 23). В нижней части такого шкафа помещено несколько нагревательных спиралей, закрытых сверху металлическим листом с отверстиями. На наружной стенке шкафа имеются выключатели для включения или выключения отдельных спиралей, что дает возможность регулировать температуру. Особенно удобно пользоваться шкафом, снабженным терморегулятором, автоматически поддерживающим необходимую температуру. Внутри шкафа расположены полки с отверстиями, в которые вставляют воронки с осадками.

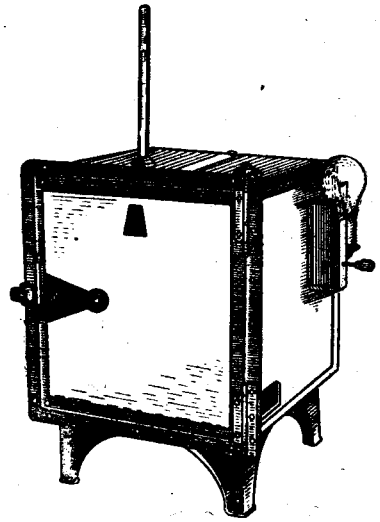


Рис. 23. Электрический сушильный шкаф с терморегулятором.

Конечно, если осадок не будут прокаливать в тот же день, помещать его в сушильный шкаф не нужно, так как он успеет высохнуть и при комнатной температуре.

Прокаливают осадки в фарфоровых или платиновых тиглях. Приступая к прокаливанию, необходимо знать массу пустого тигля и иметь уверенность в том, что она при прокаливании не изменится. Для этого *тигель предварительно доводят до постоянной массы*, т. е. прокаливают в тех же самых условиях, при которых в дальнейшем будут прокаливать осадок; прокаливание тигля проводят заблаговременно, параллельно с выполнением предшествующих операций анализа. Если осадок нужно прокаливать на горелке, то чистый и сухой тигель помещают в фарфоровый треугольник, положенный на кольцо штатива (рис. 24), и нагревают его в пламени горелки так, чтобы синий конус пламени был на несколько миллиметров ниже дна тигля.

Напомним, что при работе с газовыми горелками нужно тщательно регулировать поступление в них воздуха. При избытке воздуха пламя может «проскочить» или погаснуть, а при его недостатке получается коптящее пламя с невысокой температурой.

Тигель прокаливают 15—20 *мин*, затем горелку отставляют и через 1—2 *мин* помещают тигель для дальнейшего охлаждения в эксикатор (см. рис. 8), иначе произойдет поглощение тиглем водяных паров из воздуха. Эксикатор открывают, сдвигая крышку в сторону (а не поднимают кверху), и переносят тигель при помощи тигельных щипцов (рис. 25) в одно из гнезд фарфоровой вкладки эксикатора. *Закрывать эксикатор крышкой следует не сразу, а спустя несколько секунд*, так как иначе в нем по охлаждении тигля получится вакуум и крышку будет трудно или даже невозможно открыть. Эксикатор с тиглем следует перенести в весовую комнату и дать ему постоять там не менее 20—25 *мин* для того, чтобы тигель успел принять температуру весов и взвешивание дало правильный результат.

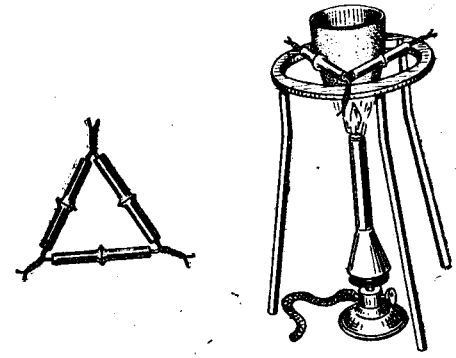


Рис. 24. Фарфоровый треугольник и прокаливание на нем тигля.

Взвесив тигель и записав его массу, тигель снова прокаливают, охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают. Если вторая масса отличается от первой не более чем на 0,0002 *г*, то можно считать, что постоянство массы тигля достигнуто. В противном случае прокаливание с последующим взвешиванием повторяют еще раз и т. д.

Конечно, *все результаты повторных взвешиваний, даже если они одинаковые, следует обязательно заносить в лабораторный журнал.*

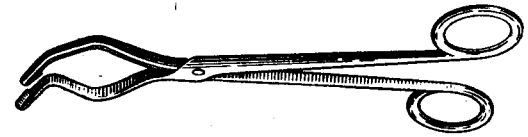


Рис. 25. Тигельные щипцы.

Очень часто осадки необходимо прокаливать не на газовой горелке, а в специальной электрической печи. Обычно в лаборатории употребляют муфельную печь (рис. 26), в которой можно одновременно прокаливать от 12 до 25 тиглей, или тигельную печь (рис. 27), рассчитанную на прокаливание только одного тигля и расходующую значительно меньше электрической энергии.

Для получения высокой температуры в электрических печах применяют проволоку с высоким сопротивлением, намотанную на керамиковую основу. Температуры порядка 800—1000 °С достигаются

при употреблении нихромовой проволоки, температуры 1100—1200 °С — при употреблении некоторых специальных сплавов. Кроме металлических проволок в электрических печах применяют так называемые силитовые стержни; в печах с силитовыми стержнями можно достичь температуры 1350—1400 °С.

Муфельные печи включают в сеть через реостат, позволяющий регулировать температуру. Некоторые печи снабжены автоматическими приспособлениями для регулирования температуры. Конечно, если полученный при анализе осадок будут прокаливать

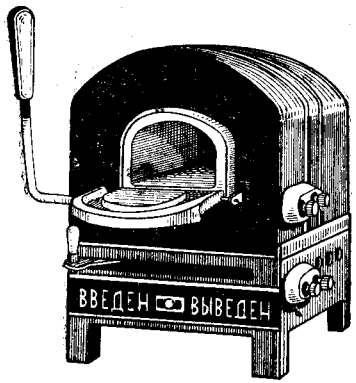


Рис. 26. Муфельная печь.

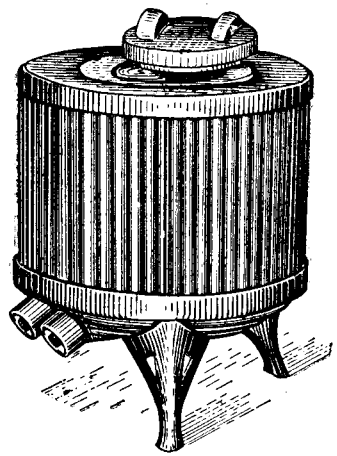


Рис. 27. Тигельная печь.

в муфельной (или тигельной) печи, то и пустой тигель нужно доводить до постоянной массы в ней же.

Техника прокаливания. Прокаливание осадков вместе с фильтром. Во избежание распыления осадка высушивание лучше не доводить до конца, а вынуть фильтр из воронки еще слегка влажным.

Для этого фильтр с осадком осторожно отделяют от воронки: с помощью небольшого стеклянного шпателя загибают края фильтра внутрь так, чтобы осадок оказался со всех сторон окруженным бумагой, и в таком виде помещают фильтр вершиной конуса кверху в тигель, доведенный до постоянной массы.

Все эти операции нужно проводить очень осторожно, стараясь не распылить и не потерять осадка. Фильтр следует брать за внешнюю поверхность в той его части, где он состоит из трех слоев бумаги.

Поместив тигель с осадком в треугольник на кольце штатива, его начинают очень осторожно, над маленьким пламенем горелки, нагревать так, чтобы фильтр сначала совершенно высох, а затем

медленно обуглился, не загораясь (при горении возможно распыление тончайших частиц осадка). Если это случится, нужно отставить горелку и подождать, пока пламя горящего фильтра не погаснет, но не задувать его. Когда фильтр обуглится и перестанет дымить, пламя горелки постепенно увеличивают. При этом нужно следить за тем, чтобы дно тигля не касалось внутреннего синего конуса пламени.

В этой стадии работы для лучшего притока воздуха тигель следует положить в треугольник наклонно и время от времени поворачивать щипцами так, чтобы выгорел налет угля на стенках тигля и произошло полное озоление самого фильтра. Когда весь уголь сгорит, прокаливание тигля продолжают еще 15—20 *мин*, затем переносят в эксикатор и после охлаждения взвешивают. Чтобы быть уверенным в том, что химические процессы, происходящие при прокаливании, закончились, тигель снова 15—20 *мин* прокаливают и снова взвешивают; так повторяют несколько раз до получения постоянной массы.

При прокаливании в электрической печи фильтр сначала обугливают на газовой горелке (или на электрической плитке) и, только когда он перестанет дымиться, помещают тигель в муфельную печь *.

Прокаливание осадков отдельно от фильтра. Многие осадки частично восстанавливаются углем и продуктами неполного сгорания фильтра, поэтому прокаливать их, как описано выше, нельзя. В таком случае осадок возможно полнее снимают с фильтра на листок глянцевой бумаги и, озолив в тигле фильтр, переносят туда же ранее отделенный осадок и прокаливают его.

На практике описываемая операция усложняется вследствие того, что полностью снять весь осадок с фильтра невозможно. Часть его, оставшаяся на фильтре при озолении, восстанавливается. Следовательно, перед перенесением основной массы осадка в тигель ее необходимо действием соответствующих реагентов снова окислить. Например, часть осадка AgCl, восстановленного углем фильтра до металлического серебра, обрабатывают несколькими каплями HNO_3 и HCl. При этом происходят реакции:

$$Ag + 2HNO_3 \longrightarrow AgNO_3 + H_2O + NO_2\uparrow$$
$$AgNO_3 + HCl \longrightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$

Удалив избыток кислот выпариванием, переносят отделенную ранее часть осадка в тигель и осторожно прокаливают его **.

* При некотором навыке можно обойтись без высушивания фильтра с осадком в сушильном шкафу. Влажный фильтр с осадком осторожно переносят в подготовленный тигель, завертывают края фильтра и кладут его конусом вверх. Тигель ставят на асбестированную сетку и осторожно нагревают на небольшом пламени горелки. Когда фильтр начнет слегка желтеть, тигель переносят в треугольник и прокаливают.

** Точнее — нагревают до плавления (при более сильном нагревании AgCl разлагается).

Указанных осложнений обычно можно избежать, если обойтись вовсе без прокаливания, заменив его высушиванием осадка до постоянной массы. При этом фильтрование проводят не через бумажный фильтр, а через стеклянный фильтрующий тигель. Конечно, он должен быть предварительно доведен до постоянной массы при температуре прокаливания осадка.

Высушивание до постоянной массы осадка AgCl оказывается более выгодным также и потому, что, если прокаливание ведут недостаточно осторожно, осадок частично разлагается. При высушивании опасность разложения AgCl исключена.

§ 35. Вычисление результатов гравиметрических определений

Проводя анализ по методу осаждения, обычно взвешивают не тот элемент или соединение, количество которого хотят определить, а эквивалентное ему количество другого соединения — весовой формы. Например, при определении количества бария в хлориде бария взвешивают не элементарный барий, а полученное при анализе соединение его — $BaSO_4$. Также при определении кальция взвешивают CaO или $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, при определении магния — $Mg_2P_2O_7$ и т. д.

По окончании определения необходимо, следовательно, вычислить, какому количеству определяемого вещества отвечает найденное (по разности между постоянными массами тигля с осадком и пустого тигля) количество весовой формы.

При всех подобных вычислениях составляют пропорцию, которую в общем виде можно представить так:

$$\begin{matrix} M_{взв} - M_{опр} \\ a - x \end{matrix}$$

где $M_{взв}$ — молекулярный вес весовой формы; $M_{опр}$ — молекулярный (или атомный) вес определяемого вещества (или элемента); a — масса, найденная при анализе весовой формы.

Примеры. Для нахождения количества хлора по массе осадка AgCl, равной 0,1290 *г*, составляют пропорцию:

$$\begin{matrix} AgCl - Cl \\ 143{,}3 - 35{,}45 \\ 0{,}1290 - x \end{matrix}$$

$$x = 0{,}1290 \frac{35{,}45}{143{,}3} = 0{,}03192 \text{ г}$$

Подобно этому, для нахождения количества магния по массе осадка $Mg_2P_2O_7$, равной 0,3515 *г*, следует написать:

$$\begin{matrix} Mg_2P_2O_7 - 2Mg \\ 222{,}6 - 2 \cdot 24{,}31 \\ 0{,}3515 - x \end{matrix}$$

$$x = 0{,}3515 \frac{2 \cdot 24{,}31}{222{,}6} = 0{,}07676 \text{ г}$$

Если бы вместо этого нужно было узнать, из какого количества $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ получается 0,3515 *г* $Mg_2P_2O_7$, то следовало бы написать пропорцию:

$$\begin{matrix} Mg_2P_2O_7 \text{ получается из } 2MgSO_4 \cdot 7H_2O \\ 222{,}6 - 2 \cdot 246{,}5 \\ 0{,}3515 - x \end{matrix}$$

$$x = 0{,}3515 \frac{2 \cdot 246{,}5}{222{,}6} = 0{,}7782 \text{ г}$$

Из приведенных примеров видно, что вычисляемое количество определяемого вещества (или элемента) x выражается произведением двух множителей. Один из них, найденная при анализе масса осадка (a), является величиной переменной, зависящей от величины взятой навески. Наоборот, другой множитель, именно отношение молекулярного (атомного) веса определяемого вещества (элемента) к молекулярному весу осадка (весовой формы), от навески не зависит и представляет собой величину постоянную, которую можно вычислить раз навсегда для всех подобных анализов. Ее называют *аналитическим множителем* или *фактором пересчета* и обозначают через F. Следовательно

$$x = aF \qquad (1)$$

Конечно, величина F остается постоянной только при условии, если не изменяются ни весовая форма, ни определяемое вещество.

Так, например, сколько бы определений магния по массе осадка $Mg_2P_2O_7$ ни проводили, найденную при анализе массу осадка всегда следует умножать на одно и то же отношение:

$$F = \frac{2Mg}{Mg_2P_2O_7} = \frac{2 \cdot 24{,}31}{222{,}6} = 0{,}2183$$

Но если бы потребовалось найти не количество магния, а количество $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в анализируемом веществе, то и фактор пересчета имел бы, очевидно, другое значение, а именно:

$$F = \frac{2(MgSO_4 \cdot 7H_2O)}{Mg_2P_2O_7} = \frac{2 \cdot 246{,}5}{222{,}6} = 2{,}175$$

Следует твердо усвоить, что при вычислении фактора пересчета нужно:

1) величину молекулярного (атомного) веса определяемого вещества (элемента) разделить на величину молекулярного веса весовой формы, т. е.:

$$F = \frac{M_{опр}}{M_{взв}}$$

2) молекулярные (атомные) веса *брать с такими коэффициентами, чтобы они были эквивалентны друг другу*, т. е. чтобы в них содержалось одинаковое количество атомов соответствующего элемента.

Так, в рассмотренных выше примерах нахождения F атомный вес Mg (или молекулярный вес $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) пришлось удваивать, так как молекула $Mg_2P_2O_7$ содержит два атома Mg.

Физический смысл фактора пересчета понять нетрудно, стоит только в формуле (1) принять $a = 1$. Тогда $x = F$. Следовательно, фактор пересчета показывает, скольким граммам определяемого вещества (или элемента) соответствует 1 *г* весовой формы.

Факторы пересчета (с их логарифмами) для важнейших весовых определений приводятся в химических справочниках *. Пользование факторами пересчета значительно облегчает вычисления, что особенно важно в условиях промышленных лабораторий, где имеют дело с массовыми определениями одних и тех же элементов.

Для учебных анализов студенту нередко выдают раствор, в котором он должен определить абсолютное количество того или иного элемента в граммах. В таких случаях вычисление результатов сводится к умножению найденной массы осадка на соответствующий фактор пересчета.

При анализах, имеющих практическое значение, обычно интересуются не абсолютным количеством определяемого элемента (или соединения), а процентным содержанием его в анализируемом веществе. Поэтому, если искомое процентное содержание обозначить через p, а взятую навеску вещества — через g, можно написать:

в g *г* исследуемого вещества содержится aF *г* определяемого вещества
в 100 *г* » » » p *г* » »

$$p = \frac{aF \cdot 100}{g}$$

Напомним, что, поскольку массу осадка находят с четырьмя значащими цифрами, и фактор пересчета, и все результаты анализа должны содержать четыре значащие цифры (см. § 15).

Вычисления следует проводить, пользуясь таблицами логарифмов и антилогарифмов *.

Вопросы и задачи (к § 16—35)

1. В чем заключается сущность гравиметрических определений по методу осаждения? По методу отгонки?

2. Что такое осаждаемая форма? весовая форма? Какие требования предъявляют к ним в гравиметрическом анализе?

3. Какая из следующих солей кальция всего более пригодна в качестве осаждаемой формы: $CaSO_4$ (ПР $= 2{,}37 \cdot 10^{-5}$), $CaCO_3$ (ПР $= 4{,}8 \cdot 10^{-9}$) и CaC_2O_4 (ПР $= 2{,}3 \cdot 10^{-9}$)?

4. Пригодны ли в качестве весовой формы такие соединения, как $Al(OH)_3$, $Cu(OH)_2$ и т. п.? Зачем их прокаливают в ходе анализа? Почему $CaCO_3$ является более удобной весовой формой, чем CaO?

* См., например, Лурье Ю. Ю., Справочник по аналитической химии, Изд. «Химия», 1971.

5. Когда потеря одного и того же количества осадка скажется на результатах анализа сильнее: при определении фосфора в виде $Mg_2P_2O_7$ или в виде $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$? Сделайте расчет для случая, когда указанная потеря составляет 1 *мг* весовой формы.

6. Почему кальций осаждают в гравиметрическом анализе действием $(NH_4)_2C_2O_4$, а не $Na_2C_2O_4$? Чем лучше осаждать Ag^+, раствором NaCl или HCl?

7. Сформулируйте правило произведения растворимости в точной и приближенной форме. Иллюстрируйте его соответствующими формулами для $CaCO_3$.

8. Что такое активность? Коэффициент активности? В каких случаях коэффициент активности можно считать равным единице?

9. Чему равны $a_{Fe^{3+}}$ и a_{Cl^-} в 0,0083 M растворе $FeCl_3$, если $f_{Fe^{3+}} = 0{,}20$ $f_{Cl^-} = 0{,}80$?

Ответ: $a_{Fe^{3+}} = 0{,}0017$ *г-ион/л*; $a_{Cl^-} = 0{,}020$ *г-ион/л*.

10. Что такое ионная сила раствора? Чему равна ионная сила растворов, содержащих в 1 *л*: а) 0,1 M KCl; б) 0,1 M K_2SO_4; в) 0,1 M $MgSO_4$; г) 0,1 M $AlCl_3$; д) 0,01 M $K_2SO_4 + 0{,}01$ M $Al_2(SO_4)_3$?

Ответ: а) 0,1; б) 0,3; в) 0,4; г) 0,6; д) 0,18.

11. Чему равны активности Ca^{2+} и Cl^--ионов в 0,01 M растворе $CaCl_2$?

Ответ: $a_{Ca^{2+}} = 0{,}0054$ *г-ион/л*; $a_{Cl^-} = 0{,}017$ *г-ион/л*.

Указание. При решении этой задачи необходимо сначала вычислить ионную силу раствора и найти соответствующие значения коэффициентов активности ионов по табл. 4.

12. По растворимости $PbSO_4$ и PbI_2, равной соответственно 0,045 и 0,300 *г/л*, вычислить величины произведений растворимости этих солей. Почему менее растворимая соль имеет в данном случае большую величину произведения растворимости? Будет ли это наблюдаться для таких солей, как $PbSO_4$ и $SrSO_4$ или Ag_2CrO_4 и $Ag_2C_2O_4$?

Ответ: $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ и $1{,}1 \cdot 10^{-9}$; не будет.

13. Растворимость $AgNO_3$ равна 1,95 *г/л*. Вычислить точное значение $ПР_{AgNO_2}$ с учетом коэффициентов активности ионов.

Ответ: ПР $= 1{,}6 \cdot 10^{-4}$.

14. Во сколько раз растворимость CaC_2O_4 в 0,01 M растворе $(NH_4)_2C_2O_4$ меньше растворимости его в чистой воде?

Ответ: а) без учета коэффициентов активности — в 200 раз; б) с учетом коэффициентов активности — в $\sim$78 раз.

15. Как повлияет на растворимость CaC_2O_4 присутствие в растворе KCl в концентрации 0,1 M?

Ответ: увеличит растворимость в $\sim$3 раза.

16. При каком условии раствор $CaCO_3$ является: а) ненасыщенным; б) насыщенным; в) пересыщенным? Как, не прибавляя к ненасыщенному раствору соль $CaCO_3$, превратить его в насыщенный и в пересыщенный относительно $CaCO_3$?

17. Исходя из правила произведения растворимости, сформулируйте условия: а) образования осадка; б) растворения осадка.

18. Растворимость $CaSO_4$ равна 2 *г/л*. Насыщенный раствор сульфата кальция смешивают с равным объемом раствора оксалата аммония, содержащим 0,0248 *г* $(NH_4)_2C_2O_4$ в 1 *л*. Вычислить величину произведения концентраций Ca^{2+} и $C_2O_4^{2-}$ в момент смешивания растворов и установить, будет ли выпадать осадок CaC_2O_4.

Ответ: $[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 7{,}5 \cdot 10^{-7}$; осадок образуется.

19. Исходя из величин произведений растворимости хлорида и бромида серебра, подсчитать разницу между количествами серебра, находящимися в 200 *мл* насыщенного раствора той и другой соли.

Ответ: 0,00036 *г*.

20. Сколько миллилитров 0,25 *М* раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ потребуется для осаждения Ca^{2+} из раствора, полученного при растворении 0,7 *г* $CaCO_3$?

Ответ: около 28 *мл* (с полуторным избытком ~42 *мл*).

21. Сколько миллилитров раствора аммиака плотностью 0,99 *г/см*^{3}, содержащего 2,5 вес.% NH_3, нужно взять для осаждения железа из раствора, полученного при растворении 1 *г* железо-аммонийных квасцов $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$?

Ответ: около 4,3 *мл* (с полуторным избытком ~6 *мл*).

22. Сколько граммов $BaSO_4$ (ПР $\approx 1 \cdot 10^{-10}$) остается в 200 *мл* раствора при осаждении $BaCl_2$ эквивалентным количеством H_2SO_4? Можно ли считать осаждение в этих условиях практически полным?

Ответ: около 0,0005 *г*; нельзя.

23. Какова будет потеря от растворимости $BaSO_4$, если в условиях задачи 22 прибавлением избытка H_2SO_4 концентрацию ионов SO_4^{2-} повысить до 0,001 *г-ион/л*?

Ответ: 0,000005 *г*.

24. Для осаждения серебра из 100 *мл* раствора, содержащего 0,3398 *г* $AgNO_3$, израсходовано 17 *мл* 0,1 *М* раствора HCl. Вычислить количество серебра (в молях), оставшееся не осажденным, и ошибку (в процентах).

Ответ: около $3 \cdot 10^{-4}$ *М*; около 15%.

25. Какова была бы ошибка (в процентах), если бы в условиях задачи 24 употребили при осаждении вместо 17 *мл* 21 *мл* 0,1 *М* раствора HCl?

Ответ: около 0,08%.

26. Какую цель преследуют, употребляя при осаждении избыток осадителя? Почему нельзя брать слишком большой избыток его?

27. К 50 *мл* 0,02 *М* раствора $CaCl_2$ прибавили 50 *мл* 0,03 *М* раствора K_2SO_4. Сколько Ca^{2+} останется при этом в растворе? Пригодны ли осадки, подобные $CaSO_4$, в качестве осаждаемой формы в гравиметрическом анализе *?

Ответ: 0,041 *г*; не пригодны.

28. Чем объясняется влияние величины pH раствора на полноту осаждения малорастворимых электролитов? В каких случаях это влияние проявляется весьма сильно и в каких оно почти не сказывается?

29. При каком значении pH достигается практически полное осаждение $Al(OH)_3$?

Ответ: при pH 5,3.

30. При каком значении pH достигается практически полное осаждение а) $Cu(OH)_2$ и б) $Cd(OH)_2$?

Ответ: а) при pH 7,3; б) при pH 10,2.

31. От каких факторов зависит величина pH, требуемая для достижения практически полного осаждения малорастворимых солей слабых кислот? Приведите примеры.

32. При каких минимальных значениях pH достигается практически полное осаждение Ba^{2+}-ионов: а) действием $(NH_4)_2C_2O_4$; б) действием $(NH_4)_2CO_3$, если концентрация осадителей по окончании осаждения равна в первом случае 0,2 *М*, во втором 0,1 *М*?

Ответ: а) при pH ~ 4,4; б) при pH ~ 9,1.

33. При каком минимальном значении pH достигается практически полное осаждение β-формы ZnS из раствора, содержащего 0,1 *г-ион* Zn^{2+}, если осадитель $(NH_4)_2S$ взят в концентрации на 50% больше, чем необходимо стехиометрически.

Ответ: при pH ~ 2,82.

34. Что такое маскировка? Какое значение она имеет при анализе? От каких факторов зависит возможность маскировки того или иного иона каким-либо маскирующим средством? Какое значение имеет употребление избытка маскирующего средства? В каких случаях величина pH влияет на процессы маскировки? Приведите примеры.

* При решении этой задачи нельзя пренебрегать тем количеством SO_4^{2-}, которое образуется за счет растворимости $CaSO_4$.

35. Как в большинстве случаев изменяется растворимость осадков с возрастанием избытка осадителя? Всегда ли применимо правило, по которому при осаждении малорастворимых электролитов требуется прибавление полуторного избытка осадителя?

36. Какие цели преследуют созданием определенных условий при осаждении кристаллических осадков? Каковы эти условия? Какую роль при осаждении играет в данном случае степень пересыщения раствора относительно осаждаемого соединения?

37. Какие процессы происходят с кристаллическими осадками при их старении? Почему старение осадка выгодно для анализа?

38. Что представляют собой коллоидные растворы и почему приходится предупреждать их образование при анализе? Что такое коагуляция? Чем она вызывается?

39. В каких условиях ведут осаждение аморфных осадков?

40. Что такое соосаждение? Чем оно отличается от обычного (химического) осаждения вместе с данным соединением каких-либо посторонних веществ из раствора? Почему при гравиметрическом анализе приходится предупреждать соосаждение?

41. Какое значение имеет соосаждение для определения очень малых количеств («следов») различных примесей? В чем заключается сущность осаждения с коллектором?

42. При очень малой концентрации Cu^{2+}-ионов они не осаждаются из раствора при действии H_2S, но если прибавить к раствору какую-либо соль ртути(II) и после этого подействовать сероводородом, то вместе с HgS осаждается и CuS. Какую роль в этом случае играет HgS?

43. Что такое адсорбция? В чем причина адсорбции? Какие осадки — кристаллические или аморфные — больше адсорбируют на своей поверхности растворенные вещества? Чем это объясняется?

44. Как влияют на адсорбцию: а) температура, б) концентрация адсорбируемых веществ в растворе? В чем проявляется избирательный характер адсорбции? Какие ионы адсорбируются данной кристаллической решеткой лучше других?

45. Зная, что ацетат серебра менее растворим, чем нитрат серебра, укажите, при осаждении какой из этих солей Cl^--ионом получится более чистый осадок AgCl.

46. Осадок $Fe(OH)_3$ образовался в среде, содержащей: а) избыток NaOH; б) избыток $FeCl_3$. Опишите процессы окклюзии в обоих случаях.

47. Что такое окклюзия? Перечислите различные случаи окклюзий.

48. Как нужно вести осаждение CaC_2O_4, если хотят возможно сильнее уменьшить окклюзию посторонних катионов? Посторонних анионов?

49. Что такое изоморфизм? Смешанные кристаллы? Приведите примеры. Какую роль играет изоморфизм в явлениях соосаждения?

50. В каких случаях ионы могут изоморфно замещать друг друга при построении кристаллической решетки?

51. Кристаллы KCl и KBr изоморфны друг другу, а кристаллы KCl и NaCl — нет. Чем объясняется это различие?

52. Укажите различные способы уменьшения соосаждения. Что такое переосаждение и как его проводят?

53. Для чего промывают осадки? Какими соображениями руководствуются при выборе промывной жидкости?

54. Осадок, содержащий 0,3 *г* $CaCO_3$, промыт 300 *мл* воды. Принимая, что между осадком и промывной жидкостью успевает установиться равновесие, вычислите, сколько граммов $CaCO_3$ будет растворено при этом и какую часть от массы осадка составит (в процентах) потеря вследствие растворимости его.

Ответ: 0,0021 *г*; 0,70%.

55. Решите аналогичную задачу для случая, когда вместо воды для промывания осадка употребляют 0,1 *М* раствор $(NH_4)_2CO_3$.

Ответ: $1{,}44 \cdot 10^{-6}$ *г*; 0,0005%.

56. Чем вызывается прохождение осадков сквозь фильтр при длительном промывании их чистой водой? Как предотвратить это прохождение?

57. Как проводится промывание осадков декантацией? В чем состоят преимущества этого способа промывания по сравнению с промыванием осадков на фильтре?

58. Почему при промывании необходимо давать предыдущей порции жидкости стечь до конца и только после этого наливать следующую порцию ее?

59. В каком случае осадок будет лучше промыт, если промывать его 2 раза порциями по 50 *мл* промывной жидкости или 10 раз порциями по 10 *мл* этой жидкости?

60. Что такое беззольные фильтры? Какие сорта их применяют в гравиметрическом анализе? Какие преимущества дает фильтрование осадков через фильтрующие тигли?

61. В каких случаях осадки прокаливают вместе с фильтром и в каких отдельно?

62. Что такое фактор пересчета? Что он показывает? Вычислите факторы пересчета для определения: а) количества серы по массе $BaSO_4$; б) количества серебра по массе Ag_2S; в) количества цинка по массе $Zn_2P_2O_7$.

Ответ: а) 0,1374; б) 0,8704; в) 0,4291.

63. Чему равны факторы пересчета при вычислении: а) количества $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ по массе $BaSO_4$; б) количества $Ca_3(PO_4)_2$ по массе CaO; в) то же — по массе $Mg_2P_2O_7$; г) количества Cr_2O_3 по массе $PbCrO_4$?

Ответ: а) 1,047; б) 1,844; в) 1,394; г) 0,2352.

64. Определить процентное содержание серебра в $AgNO_3$, если при осаждении его из раствора, содержащего 0,5000 *г* этой соли, получено 0,4216 *г* AgCl. Правильность выполнения анализа проверьте, сопоставив полученный результат с процентным содержанием серебра, отвечающим формуле $AgNO_2$.

65. Какую навеску железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ нужно взять для определения в нем железа в виде окиси железа Fe_2O_3, считая что оптимальная масса Fe_2O_3 равна 0,2 *г*?

Ответ: около 0,7 *г*.

66. Какую навеску сплава, содержащего около 2% цинка, нужно взять для определения в нем цинка в виде $Zn_2P_2O_7$, учитывая, что осаждаемая форма в этом случае представляет собой кристаллический осадок $ZnNH_4PO_4$?

Ответ: около 1 *г*.

67. Какими соображениями руководствуются при выборе растворителя?

68. Перечислите важнейшие типы плавней, применяемых при сплавлении осадков. Составьте уравнения реакций, происходящих при сплавлении осадков. Составьте уравнения реакций, происходящих при сплавлении: а) Al_2O_3 с $KHSO_4$; б) SiO_2 со смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3; в) Cr_2O_3 со смесью Na_2CO_3 и KNO_3; г) Cr_2O_3 с Na_2O_2.

69. В каких случаях приходится прибегать к отделению ионов друг от друга? Почему проведение этой операции при количественном анализе является более трудоемким и сложным, чем при качественном анализе?

70. Укажите важнейшие неорганические осадители, употребляемые при отделении ионов, и приведите примеры их применения. В чем заключаются преимущества органических реагентов перед неорганическими?

71. Что такое внутрикомплексные соли? Приведите примеры. Какие свойства внутрикомплексных солей представляют ценность для анализа? Изменением каких факторов можно влиять на течение процессов разделения ионов путем осаждения их в виде внутрикомплексных солей?

72. Что такое экстрагирование? Как оно применяется для разделения ионов?

73. Как проводится разделение ионов методами адсорбционной и осадочной хроматографии? В чем сущность ионообменной хроматографии? Как она применяется в количественном анализе?

74. Какие другие методы разделения вам известны?

ГЛАВА IV

ПРИМЕРЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

§ 36. Определение кристаллизационной воды в хлориде бария

Определение воды в твердых веществах — один из наиболее важных случаев определения, так как вода нередко является основной частью анализируемых веществ. Содержание воды определяют как прямыми, так и косвенными методами. Ниже приводятся методы определения кристаллизационной и гигроскопической воды.

Как известно, кристаллизационной называется вода, входящая в структуру кристаллов некоторых веществ, называемых кристаллогидратами. Содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах отвечает определенным химическим формулам, например $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ и т. д. Вследствие этого кристаллизационную воду называют также стехиометрической водой *.

Кристаллогидраты, находясь в закрытом сосуде, могут частично разлагаться с образованием соответствующего безводного вещества и паров H_2O. Разложение происходит, однако, лишь до тех пор, пока давление пара в сосуде не достигнет некоторой определенной для данного кристаллогидрата при данной температуре величины, называемой давлением пара кристаллогидрата. При этом устанавливается состояние динамического равновесия, например:

$$BaCl_2 \cdot 2H_2O \rightleftarrows BaCl_2 + 2H_2O$$

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + 5H_2O$$

и т. д.

Давление пара у разных кристаллогидратов при данной температуре весьма различно. Например, при 30 °С оно составляет у $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 27 *мм рт. ст.*, у $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — 12,5 *мм рт. ст.*, а у $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ — всего 5 *мм рт. ст.* С этими различиями связано

* Следует заметить, что стехиометрической является и так называемая конституционная вода, которая в отличие от кристаллизационной воды не содержится в веществах в виде молекул H_2O, а образуется из атомов H и O при разложении вещества под влиянием нагревания, например:

$$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2\uparrow + 2H_2O\uparrow$$

$$2MgNH_4PO_4 \longrightarrow 2Mg_2P_2O_7 + NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$$

$$H_2SO_4 \longrightarrow SO_3\uparrow + H_2O\uparrow$$

неодинаковое поведение кристаллогидратов при хранении их на воздухе. Так, если давление пара кристаллогидрата превышает парциальное давление водяных паров в воздухе, кристаллы «выветриваются», т. е. постепенно теряют кристаллизационную воду при комнатной температуре. Например, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и другие вещества выветриваются при стоянии на воздухе. В отличие от них кристаллогидраты с меньшим давлением пара не выветриваются, а некоторые даже поглощают водяные пары из воздуха. Например, кристаллогидрат $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ превращается в более богатый водой кристаллогидрат $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. На способности $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ поглощать водяные пары и основано применение этого вещества в эксикаторах, а также и для высушивания некоторых газов.

При нагревании кристаллогидраты разлагаются с выделением воды. На этом основано определение содержания кристаллизационной воды в большинстве кристаллогидратов методом отгонки. Так, в рассматриваемом случае навеску $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, помещенную в бюкс (см. рис. 6), нагревают до 120—125 °С в сушильном шкафу (см. рис. 23) до тех пор, пока не перестанет изменяться масса вещества (высушивание до постоянной массы).

Достижение постоянной массы свидетельствует, очевидно, о том, что вся кристаллизационная вода уже удалена. Масса ее равна убыли в массе вещества.

Чтобы правильность результата можно было проверить по формуле хлорида бария, для определения следует взять перекристаллизованную химически чистую соль.

Ход определения. Взятие навески. Тщательно вымытый бюкс высушивают в сушильном шкафу и, не закрывая крышкой, охлаждают, поставив на 20 *мин* в эксикатор около весов*. После этого, соблюдая все правила, точно взвешивают бюкс вместе с крышкой на аналитических весах. Затем помещают в него около 1,5 *г* свежеперекристаллизованного $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и, закрыв крышкой, снова точно взвешивают**.

Высушивание. Открыв бюкс, помещают крышку сверху бюкса боком (т. е. перевернув на ребро) и ставят на полку (не на дно) сушильного шкафа. Под бюкс следует подложить листок бумаги с указанием своей фамилии. Выдерживают бюкс в шкафу при температуре около 125 °С приблизительно 2 *ч*. Затем тигельными щипцами (см. рис. 25) переносят бюкс и крышку его в эксикатор. Продержав эксикатор 20 *мин* около весов, вынимают из него бюкс и, закрыв крышкой, точно взвешивают. Далее снова

* Закрывать горячий бюкс нельзя, так как после охлаждения его будет трудно или даже невозможно открыть.

** Удобнее сначала приблизительно взвесить требуемое количество (т. е. 1,4—1,5 *г*) вещества на технических весах и только после этого взвесить бюкс с веществом на аналитических весах.

ставят бюкс с веществом в сушильный шкаф и выдерживают его там (открыв крышку) еще около 1 *ч*, повторно охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают.

Если второе взвешивание дает тот же самый результат, что и первое, или отличается от него не более чем на 0,0002 *г*, кристаллизационную воду можно считать удаленной практически полностью. В противном случае высушивание с периодическим взвешиванием повторяют до тех пор, пока не будет достигнуто постоянство массы. *Результаты всех повторных взвешиваний обязательно записывают в лабораторный журнал, даже если они одинаковые.*

Если работу приходится прерывать, бюкс оставляют в эксикаторе. Это удобно в том отношении, что высушивание вещества будет продолжаться в нем вследствие поглощения водяных паров хлоридом кальция. Разумеется, высушивание в эксикаторе будет происходить только в том случае, если шлиф его хорошо смазан. Однако перед взвешиванием бюкс с веществом следует снова высушить в сушильном шкафу.

Вычисление. Положим, что получены при определении и записаны в лабораторный журнал следующие данные:

Масса бюкса с веществом	9,5895 *г*
Масса бюкса	8,1320 *г*
Навеска $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	1,4575 *г*
Масса бюкса с веществом после высушивания	
1-е взвешивание	9,3758 *г*
2-е »	9,3747 *г*
3-е »	9,3749 *г*

Отбросив результат первого взвешивания (9,3758 *г*), находят количество кристаллизационной воды в навеске, взяв среднее значение:

$$9{,}5895 - 9{,}3748 = 0{,}2147 \text{ г}$$

Процентное содержание кристаллизационной воды в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ вычисляют из пропорции:

в 1,4575 *г* анализируемого вещества содержится 0,2147 *г* H_2O
в 100 *г* » » » *y* *г* H_2O

$$y = \frac{0{,}2147 \cdot 100}{1{,}4575}$$

Для вычисления пользуются таблицей четырехзначных логарифмов и антилогарифмов:

$$\lg 0{,}2147 = \bar{1},3318$$
$$\lg 100 = 2{,}0000$$
$$\overline{1{,}3318}$$
$$\lg 1{,}4575 = 0{,}1636$$
$$\lg y = \overline{1{,}1682},\ y = 14{,}73\%$$

Проверка точности определения. Для проверки найденную величину сравнивают с теоретически вычисленным значением

процентного содержания H_2O в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Зная, что в 1 *моль* (244,3 *г*) $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ содержится 2 *моль* воды, т. е. 36,03 *г* H_2O, можно составить следующую пропорцию *:

в 244,3 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ содержится 36,03 *г* H_2O
в 100 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ » *x* *г* H_2O

$$x = \frac{36{,}03 \cdot 100}{244{,}3} = 14{,}75\%$$

Абсолютная ошибка составляет: $14{,}73\% - 14{,}75\% = -0{,}02\%$. Относительную ошибку определения вычисляют по формуле

$$D_o = \frac{(-0{,}02)\,100}{14{,}75} \approx -0{,}14\%$$

Эта погрешность легко объясняется ошибками взвешивания. При правильной работе абсолютная ошибка данного определения не должна превышать $\pm 0{,}05\%$. Другими словами, приемлемы лишь результаты, лежащие в пределах от 14,70 до 14,80%.

§ 37. Определение гигроскопической воды

Твердые вещества адсорбируют на своей поверхности водяные пары из воздуха. Адсорбированная веществами вода называется *гигроскопической*. В отличие от содержания стехиометрической воды содержание гигроскопической воды не постоянно, а потому не может быть отражено в химической формуле.

Вещества с очень большой поверхностью могут адсорбировать значительные количества воды, сохраняя при этом вид сухого порошка. Гигроскопическая вода находится в динамическом равновесии с водяными парами воздуха. Поэтому она частично удаляется из вещества при хранении его в сухом помещении.

Более полное удаление и количественное определение гигроскопической воды в веществах достигается методом, аналогичным тому, который применяют для определения кристаллизационной воды, т. е. высушиванием вещества до постоянной массы при 105—130 °С.

Бюкс, в котором проводят определение, предварительно высушивают при 105—130 °С и взвешивают. После этого берут навеску около 2—5 *г* хорошо измельченного исследуемого вещества (средней пробы) и высушивают ее при 105—130 °С до постоянной массы. По убыли в массе определяют количество удаленной гигроскопической воды. Результат определения выражают в процентах к навеске вещества.

* Напомним, что, согласно сказанному выше, при вычислении результатов анализа все числовые данные следует брать с четырьмя значащими цифрами. Поэтому масса кристаллизационной воды в 1 *моль* хлорида бария считается равной 36,03 *г*, а не 36 *г*.

Определение описанным методом далеко не всегда дает достаточно правильное представление о количестве гигроскопической воды. Действительно, потеря в массе во время высушивания зависит от удаления из вещества не только гигроскопической, но и кристаллизационной воды, равно как и других летучих составных частей вещества. Другим часто встречающимся источником погрешностей рассматриваемого метода является окисление исследуемого вещества кислородом воздуха при нагревании. Потеря в массе вследствие этого оказывается меньшей, чем должна была бы быть, судя по действительному содержанию гигроскопической воды. Это наблюдается при анализе многих органических веществ, например муки, кожи и т. п.

Как уже указывалось, содержание гигроскопической воды в веществах непостоянно, оно изменяется с температурой и влажностью воздуха. Изменение же количества гигроскопической воды, очевидно, должно влиять и на процентное содержание всех других составных частей вещества. Поэтому, чтобы устранить подобные колебания состава вещества в зависимости от колебаний влажности, результаты анализов веществ, содержащих заметные количества гигроскопической воды, пересчитывают на абсолютно сухое вещество.

Пусть, например, процентное содержание какого-либо элемента в веществе равно p %, а гигроскопической воды h %. Так как количество сухого вещества в 100 *г* исследуемого объекта равно, очевидно, $(100 - h)$ *г*, можно написать:

в $(100 - h)$ *г* сухого вещества содержится *p* *г* элемента
в 100 *г* » » » *x* *г* »

$$x = p \frac{100}{100 - h}\ \%$$

Следовательно, для пересчета на абсолютно сухое вещество нужно найденное на опыте процентное содержание определяемого элемента (p) умножить на отношение

$$\frac{100}{100 - h}$$

§ 38. Определение серы в растворимых сульфатах

Определение серы в веществах, содержащих растворимые сульфаты, основано на осаждении SO_4^{2-} в виде $BaSO_4$:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaSO_4\downarrow$$

Растворимость $BaSO_4$ в воде мала ($ПР = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$), поэтому это соединение является хорошей осаждаемой формой при определении серы.

При прокаливании состав $BaSO_4$ не изменяется, поэтому сульфат бария является также и весовой формой. Состав $BaSO_4$ строго соответствует формуле, он весьма устойчив термически и химически. Следует отметить резко выраженную склонность осадка $BaSO_4$ к образованию весьма мелких кристаллов, которые при фильтровании иногда проходят через поры фильтра и могут затруднять работу. Поэтому при осаждении нужно особенное внимание обратить на создание условий, благоприятствующих образованию сравнительно крупнокристаллических осадков.

Важнейшим из этих условий является медленное прибавление осадителя, которое необходимо также и для получения более чистого осадка $BaSO_4$. Благоприятно сказывается и повышение растворимости осадка в процессе его формирования, так как уменьшается степень пересыщения раствора относительно осаждаемого соединения и оно выпадает в виде более крупных кристаллов. Поэтому при осаждении $BaSO_4$ к раствору добавляют небольшое количество соляной кислоты.

Аналогично прибавлению HCl действует повышение температуры раствора. Конечно, повышенную благодаря присутствию HCl и нагреванию растворимость $BaSO_4$ под конец осаждения нужно снова понизить; это достигается прибавлением надлежащего избытка осадителя и фильтрованием осадка после охлаждения раствора.

Приступая к выполнению анализа, необходимо внимательно прочитать описание хода работы и выяснить, какая посуда и в каком количестве потребуется. Посуда должна быть заблаговременно тщательно вымыта. Тигель, в котором будут прокаливать осадок, следует параллельно с выполнением предшествующих операций анализа довести до постоянной массы.

Ход определения. Взятие навески и растворение ее. Осадок сульфата бария — кристаллический, следовательно, масса его должна равняться приблизительно 0,5 *г*.

Взвешивают на аналитических весах чистое и сухое часовое стекло. Далее на технических весах взвешивают на этом стекле приблизительно требуемое количество анализируемого вещества, после чего стекло с веществом точно взвешивают на аналитических весах. Вычитая из найденной точной массы стекла с веществом массу часового стекла, получают величину навески.

Количественно переносят в химический стакан (емкостью ~ 300 *мл*) с носиком взятую навеску и растворяют ее в воде. Для этого, стараясь не распылить вещество, пересыпают его в стакан, после чего, держа стекло наклонно, тщательно смывают туда же оставшиеся на нем крупинки вещества струей дистиллированной воды из промывалки. Воды добавляют столько, чтобы общий объем жидкости в стакане стал равен 100—150 *мл*.

Осаждение. Прибавив к полученному раствору 2—3 *мл* 2 н. раствора HCl, нагревают его на сетке почти до кипения (но не кипятите, так как пар может увлекать капельки жидкости из стакана). Далее *очень медленно по каплям* из бюретки приливают 5%-ный раствор $BaCl_2$ к исследуемому раствору, помешивая его стеклянной палочкой, не касаясь ею дна и стенок стакана, так как иначе осадок плотно прилипнет к стеклу. *Вынимать палочку из стакана нельзя*, так как при этом могут быть потеряны оставшиеся на ней частицы осадка.

По мере осаждения скорость прибавления раствора осадителя понемногу увеличивают. Когда почти весь осадитель прилит, не вынимая палочку из стакана, накрывают его для защиты от пыли часовым стеклом и оставляют в таком виде до следующего занятия, чтобы произошло созревание осадка *. Как только $BaSO_4$ осядет на дно стакана, проверяют полноту осаждения. Для этого к оставшейся прозрачной жидкости осторожно по стенке стакана приливают несколько капель раствора осадителя и наблюдают, не появится ли муть.

Фильтрование и промывание осадка. Приступая к фильтрованию, берут наиболее плотный беззольный фильтр (синяя лента) диаметром 7 *см* и хорошо пригоняют его к воронке. Поместив воронку с фильтром в кольцо штатива и подставив под воронку другой чистый стакан, по стеклянной палочке декантируют жидкость на фильтр, тщательно соблюдая при этом все указания, сделанные ранее. Когда сливание жидкости с осадка станет невозможным, убеждаются в том, что в фильтрате отсутствуют малейшие признаки мути, и выливают его из стакана **.

После этого 3—4 раза промывают осадок декантацией, вливая в стакан каждый раз по 20—30 *мл* холодной дистиллированной воды и как можно полнее сливая ее с осадка на фильтр. По окончании последней декантации очень осторожно (это самый ответственный момент в работе) количественно переносят осадок на фильтр и промывают его для удаления хлорид-ионов холодной дистиллированной водой. Промывание продолжают до тех пор, пока собранная в пробирку порция стекающей с фильтра жидкости, слегка подкисленная HNO_3, не перестанет давать муть AgCl при действии $AgNO_3$ или муть Hg_2Cl_2 при действии $Hg_2(NO_3)_2$.

* Этот процесс можно ускорить, поместив стакан с осадком на 2—3 *ч* на кипящую водяную баню.

** Присутствие мути легче всего обнаружить, если поставить стакан с фильтратом на лист черной бумаги (или на выкрашенную черной краской поверхность стола) и, глядя в него сверху, слегка взбалтывать содержимое стакана плавными круговыми движениями. При этом на дне его собирается некоторое количество прошедшего сквозь фильтр осадка, который становится хорошо заметным. Если фильтрат оказался мутным, нужно снова профильтровать его через тот же фильтр, повторяя это до тех пор, пока поры фильтра не забьются частицами осадка и жидкость не станет совершенно прозрачной.

Высушивание и прокаливание осадка. Подсушив фильтр с промытым осадком, осторожно переносят его вместе с осадком в доведенный до постоянной массы тигель и приступают к прокаливанию осадка. Техника выполнения этих операций подробно описана в гл. III.

Прокаливание осадка нужно проводить при 800—900 °С. При 1400 °С осадок разлагается:

$$BaSO_4 \longrightarrow BaO + SO_3\uparrow$$

Нужно иметь также в виду, что осадок может частично восстанавливаться углем фильтра или восстановительным пламенем горелки, если прокаливание осадка проводят на ней:

$$BaSO_4 + 2C \longrightarrow BaS + 2CO_2\uparrow$$

Восстановления можно избежать, если фильтр сжигать медленно при низкой температуре и доступе воздуха и вести прокаливание в электрической печи. Если частичное восстановление $BaSO_4$ до BaS и происходит, то при дальнейшем прокаливании сульфид вновь окисляется кислородом воздуха до $BaSO_4$. Тигель прокаливают 20—25 *мин* после того, как будет полностью сожжен фильтр.

Затем тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают, прокаливают еще 10—15 *мин*, по охлаждении снова взвешивают и так до получения постоянной массы.

Вычисление. Например, данные, полученные при анализе и записанные в лабораторный журнал, таковы:

Масса стекла с навеской	6,1988 *г*
Масса стекла	5,7116 *г*
Навеска	0,4872 *г*
Масса тигля с $BaSO_4$	
1-е взвешивание	11,6876 *г*
2-е »	11,6878 *г*
Масса тигля (пустого)	
1-е взвешивание	11,2233 *г*
2-е »	11,2232 *г*
Масса $BaSO_4$	

$$\begin{array}{r} 11{,}6877\ г \\ -\ 11{,}2232\ г \\ \hline 0{,}4645\ г \end{array}$$

Отсюда можно составить пропорцию:

в 233,4 *г* $BaSO_4$ содержится 96,06 *г* SO_4

в 0,4645 *г* $BaSO_4$ „ *x* *г* SO_4

$$x = \frac{0{,}4645 \cdot 96{,}06}{233.4}$$

Найденное количество SO_4 содержалось в 0,4872 *г* взятой навески исследуемого вещества. Следовательно, в 1 *г* его содержится

$$\frac{0{,}4645 \cdot 96{,}06}{233{,}4 \cdot 0{,}4872}$$

а в 100 *г* соответственно в 100 раз больше, т. е.

$$y = \frac{0{,}4645 \cdot 96{,}06 \cdot 100}{233{,}4 \cdot 0{,}4872} = SO_4\%$$

Далее вычисляют $\lg y$, пользуясь таблицами логарифмов:

$$\begin{array}{rrr} \lg 0{,}4645 = \bar{1}{,}6670 & \lg 233{,}4 = 2{,}3681 & -\ \begin{array}{r}3{,}6496\\ 2{,}0558\end{array} \\ \lg 96{,}06 = 1{,}9826 & \lg 0{,}4872 = \bar{1}{,}6877 & \\ \lg 100 = \begin{array}{r}2{,}000\\ \hline 3{,}6496\end{array} & \begin{array}{r}\\ \hline 2{,}0558\end{array} & \lg y = \bar{1}{,}5938 \end{array}$$

По таблице антилогарифмов отыскивают число, соответствующее найденному логарифму:

$$y = 39{,}25\%$$

Конечно, вычисление можно сделать и иначе, а именно пользуясь таблицей факторов пересчета (множителей) *F*, в которой находят следующие данные:

Определено	Получено	Множитель
SO_4	$BaSO_4$	0,04116

Отсюда находят количество SO_4 (*x*) умножением фактора пересчета на массу осадка $BaSO_4$:

$$x = 0{,}4116 \cdot 0{,}4645$$

Для нахождения процентного содержания SO_4 в исследуемом веществе умножают *x* на 100 и делят на величину навески:

$$y = \frac{0{,}4116 \cdot 0{,}4645 \cdot 100}{0{,}4872} = 39{,}25\%$$

Пользоваться факторами пересчета очень удобно, так как это экономит время при расчетах результатов анализа. Методом, описанным выше, определяют серу во многих серосодержащих растворимых и нерастворимых неорганических соединениях (сульфидах, сульфитах, тиосульфатах и т. п.), а также в органических веществах. Предварительно серу в этих соединениях переводят в сульфат-ион окислением подходящим окислителем. Осаждением в виде $BaSO_4$ находят и содержание Ba^{2+} в растворах. Определение проводят по методике, приведенной выше, беря в качестве осадителя разбавленный раствор H_2SO_4.

§ 39. Определение хлора в растворимых хлоридах

Наименее растворимым из хлоридов является хлорид серебра ($ПР = 1{,}78 \cdot 10^{-10}$), в виде которого хлор определяют гравиметрическим способом. Поскольку AgCl легко образует коллоидные растворы, Cl^--ионы осаждают действием $AgNO_3$ при нагревании в присутствии коагулянта (HNO_3), давая осадку несколько часов стоять для полного завершения коагуляции. По той же причине и промывают осадок водой, подкисленной HNO_3. Возрастание растворимости AgCl под действием HNO_3 так мало, что не создает ошибок при обычной аналитической работе, если прибавлять некоторый избыток осадителя ($AgNO_3$).

На дневном свету AgCl разлагается с образованием металлического серебра, причем сначала осадок становится фиолетовым, а затем постепенно чернеет. Фиолетовый цвет осадка еще не служит признаком непригодности его для дальнейшей работы. Почернение указывает на значительное разложение AgCl и является недопустимым. Поэтому нельзя оставлять осадок на прямом солнечном свету и долго держать на рассеянном свету. Лучше всего при отстаивании обернуть стакан с осадком черной бумагой. Хлорид серебра очень легко разлагается также и при нагревании. Поэтому прокаливать его необходимо очень осторожно, особенно в присутствии фильтра, образующего углерод. Прокаливание можно заменить высушиванием осадка до постоянной массы при 130 °С. Понятно, что употребление бумажных фильтров для фильтрования при таком методе работы невозможно. В этом случае фильтруют через стеклянные фильтрующие тигли.

Ход определения. Навеску пробы берут с таким расчетом, чтобы масса полученного осадка AgCl составляла примерно 0,3 *г*.

Взятую навеску растворяют в 100—150 *мл* дистиллированной воды, добавляют к раствору 1 *мл* HNO_3 (1 : 1) и нагревают почти до кипения (но не кипятят!). К нагретому раствору прибавляют медленно при энергичном перемешивании 0,1 *М* раствор $AgNO_3$ (примерное количество осадителя вычисляют заранее и вводят еще около 5 *мл* избытка). После добавления осадителя содержимое стакана несколько минут энергично перемешивают стеклянной палочкой, не касаясь стенок стакана.

Кислая среда, нагревание, избыток осадителя и перемешивание способствуют коагуляции частиц осадка, которые собираются при этом в крупные творожистые хлопья, быстро оседающие на дно стакана. Затем, прекратив перемешивание, испытывают полноту осаждения, добавив к отстоявшейся жидкости по стенке стакана несколько капель раствора $AgNO_3$. Если появляется муть, прибавляют еще несколько миллилитров раствора $AgNO_3$, снова хорошо перемешивают жидкость палочкой, испытывают полноту осаждения и т. д. Добившись полного осаждения, для предохранения от пыли накрывают стакан с палочкой в нем и оставляют до следующего занятия в шкафу стола. Для защиты от света стакан обертывают черной бумагой.

Фильтрование через стеклянный фильтрующий тигель. Прежде чем приступать к фильтрованию, берут стеклянный фильтрующий тигель № 4 и вставляют его при помощи резинового кольца в горло колбы для отсасывания (см. рис. 21). Тщательно промывают фильтрующий тигель при слабом отсасывании сначала горячей разбавленной HNO_3 (5 *мл* 2 н. раствора на 100 *мл* воды), затем горячей водой и, наконец, высушивают его до постоянной массы при 130 °С.

После этого снова вставляют фильтрующий тигель в колбу и приступают к фильтрованию. Для этого, как обычно, декантируют жидкость по стеклянной палочке в фильтрующий тигель, наполняя его не более чем на $^3/_4$ объема. По окончании фильтрования несколько раз промывают осадок декантацией холодной водой, к которой прибавлено несколько капель 2 н. раствора HNO_3. Количественно переносят осадок, пользуясь стеклянной палочкой с резиновым наконечником, в фильтрующий тигель и тщательно промывают сначала водой, подкисленной HNO_3, а затем водой *.

После окончания промывания прежде всего выключают вакуум, открыв кран на склянке *4*, закрывают водоструйный насос, после этого закрывают кран водопровода и, вынув фильтрующий тигель, снова высушивают его при 130 °С до постоянной массы. По разности масс фильтрующего тигля с осадком и без него находят массу AgCl. Выгода такого метода работы очевидна. В этом случае предотвращается восстановление AgCl углем фильтра и разложение при прокаливании.

Вычисление. Зная, что 1 *моль* AgCl содержит 1 *г-атом* Cl, вычисляют содержание хлора в найденном количестве AgCl и рассчитывают процентное содержание его в навеске.

Хлор, содержащийся в различных неорганических и органических соединениях, может быть определен данным методом после переведения его в хлорид-ион. Бромид-, иодид-, роданид-ионы также могут быть осаждены количественно нитратом серебра. Ход анализа аналогичен описанному.

Путем осаждения в виде AgCl определяют также содержание серебра в растворах его солей или в сплавах. В последнем случае навеску сплава растворяют в HNO_3, Ag^+ осаждают HCl и

---

* Если осадок так плотно прилип к стенкам стакана, что не снимается палочкой с резиновым наконечником, его растворяют в нескольких каплях 2 н. раствора NH_4OH, затем добавляют в стакан несколько капель 2 н. HNO_3 до явно кислой реакции, отфильтровывают выделившуюся муть и промывают осадок, как описано.

анализируют, как описано выше. Большой избыток осадителя (HCl) приводит к образованию растворимого комплекса $[AgCl_2]^-$. Поэтому нужно тщательно регулировать количество осадителя.

§ 40. Определение железа в соли Мора*

При гравиметрическом определении железа в растворах его предварительно окисляют до Fe^{3+}, а затем действием NH_4OH доводят до конца гидролиз соли железа:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$$

$$Fe(OH)_2^+ + H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow + H^+$$

При прокаливании $Fe(OH)_3$ (вернее, водная окись железа $Fe_2O_3 \cdot n\,H_2O$) теряет воду и превращается в безводную окись:

$$2Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O\uparrow$$

которую и взвешивают. Растворимость гидроокиси железа очень мала ($ПР = 3{,}2 \cdot 10^{-38}$), поэтому она количественно осаждается даже из слабокислых растворов. Малая растворимость приводит к тому, что относительное пересыщение раствора во время осаждения очень велико, поэтому выделяющийся осадок аморфен и имеет очень большую поверхность. Для лучшей коагуляции осадка осаждение проводят при нагревании в присутствии электролита (солей аммония). Осадок нелегко пептизируется, его можно промывать горячей водой, но если промывание продолжается долго, то вместо воды лучше использовать 1%-ный раствор NH_4Cl. Прокаливать осадок нужно на горелке при доступе воздуха, особенно во время сжигания бумажного фильтра; длительного прокаливания следует избегать, чтобы не произошло частичного восстановления окиси железа углеродом до Fe_3O_4 (и даже до металлического железа).

Ход определения. К раствору соли Мора (7—10 *мл*, содержащих не более 0,1 *г* железа) прибавляют 10 *мл* H_2O, 3 *г* х. ч. NH_4Cl, раствор нагревают почти до кипения (но не кипятят), добавляют по каплям при перемешивании 1—2 *мл* концентрированной HNO_3 и продолжают нагревание еще 3—5 *мин*. Затем добавляют в раствор 100—150 *мл* горячей воды и NH_4OH (1 : 1) при перемешивании до появления явного запаха аммиака**; раствор с осадком оставляют на 5 *мин* и приступают к фильтрованию.

* Данное определение носит учебный характер и служит хорошим примером осаждения аморфных осадков. На практике обычно пользуются титриметрическими методами определения железа как более точными и быстрыми.

** Прибавляя аммиак, нужно убедиться, что им пахнет раствор; осадок гидроокиси железа не амфотерен, поэтому небольшой избыток NH_4OH не повредит определению.

Фильтровать следует через фильтр средней плотности (белая лента) диаметром 9 *см*. Слив на фильтр жидкость с осадка, промывают фильтр несколько раз декантацией горячей водой. После этого переносят осадок на фильтр, оставшиеся на стакане и палочке частицы осадка снимают кусочками беззольного фильтра.

Промывание осадка на фильтре продолжают до полного удаления Cl^-, т. е. до тех пор, пока порция промывных вод, подкисленная HNO_3, не перестанет давать мути с $AgNO_3$ [или с $Hg_2(NO_3)_2$]. Осаждение, отфильтровывание и промывание осадка заканчивают обязательно в один прием, оставлять не промытый до конца осадок на фильтре нельзя, он высыхает, в нем образуются каналы, и в дальнейшем промывная жидкость не будет извлекать из осадка загрязняющие вещества.

Промытый осадок подсушивают и еще слегка влажным вместе с фильтром переносят в прокаленный до постоянной массы тигель. Далее осторожно подсушивают фильтр и обугливают его на маленьком пламени горелки так, что бы он не загорелся. Затем озоляют его и, постепенно усиливая нагревание, прокаливают тигель с осадком до постоянной массы. Лучше прокаливать осадок в муфельной печи при 800—900 °С.

Вычисление. Найдя массу осадка, рассчитывают, сколько в нем содержится железа, пользуясь фактором пересчета.

Аналогично определяют железо в различных содержащих его объектах. Например, при анализе железной проволоки навеску* ее (около 0,1 *г*) растворяют при нагревании в 10—15 *мл* 2 н. HNO_3. Раствор $Fe(NO_3)_3$ анализируют, как описано выше. Найдя количество железа в осадке Fe_2O_3, рассчитывают процентное содержание железа в навеске проволоки.

§ 41. Определение алюминия

Определение Al^{3+} можно проводить так же, как определение Fe^{3+}, т. е. путем доведения до конца гидролиза его соли аммиаком с последующим превращением осадка $Al(OH)_3$ в Al_2O_3 прокаливанием. Однако этот часто применяемый метод в данном случае сильно осложняется. Прежде всего $Al(OH)_3$ как амфотерная гидроокись заметно растворима в избытке NH_4OH. Поэтому полное осаждение Al^{3+} требует весьма точного регулирования pH раствора**. Во-вторых, осадок сравнительно трудно отфильтровывается и отмывается от адсорбированных примесей.

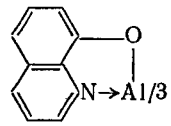
* Прежде чем брать навеску, проволоку необходимо очистить от ржавчины наждачной бумагой и затем протереть кусочком фильтровальной бумаги.

** Следует создать среду с pH 6,5—7,5; величину pH контролируют при помощи индикатора фенолового красного, принимающего при значении pH ~ 7 оранжевую окраску.

Получающаяся весовая форма (Al_2O_3) весьма гигроскопична, и требуется соблюдение предосторожностей при охлаждении и взвешивании прокаленного осадка. Наконец, аммиак осаждает кроме Al^{3+} и Fe^{3+} также и ряд других катионов; многие катионы (например, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} и др.), сами по себе не осаждаемые аммиаком, соосаждаются совместно с гидроокисями алюминия и железа(III) и настолько прочно удерживаются ими, что даже после переосаждения не получается вполне чистых осадков. Поэтому в настоящее время все чаще применяют осаждения Al^{3+} органическим реагентом — 8-оксихинолином. При осаждении Al^{3+} оксихинолином протекает реакция

$$Al^{3+} + 3HC_9H_6NO \longrightarrow Al(C_9H_6NO)_3\downarrow + 3H^+$$

Осадок представляет собой внутрикомплексную соль, в которой атомом алюминия замещены атомы водорода гидроксильной группы в трех молекулах оксихинолина и в то же время алюминий связан координационной связью с тремя атомами азота:



Полнота осаждения зависит от величины pH, поскольку реакция сопровождается накоплением H^+ в растворе. Практически полное осаждение достигается при pH 4—10. Фактически осаждение обычно проводят при pH около 5, что достигается прибавлением к кислому раствору ацетата аммония или натрия.

Осадок оксихинолината алюминия — кристаллический; он легко отфильтровывается и отмывается от примесей, при прокаливании превращается в Al_2O_3. Выгоднее, однако, не прокаливать осадок, а высушивать его до постоянной массы, — поскольку весовая форма $Al(C_9H_6NO)_3$ не гигроскопична и процентное содержание в ней алюминия* меньше, чем в Al_2O_3. Понятно, что при таком окончании анализа отделять осадок необходимо через стеклянный фильтрующий тигель (или через тигель Гуча), но не через бумажный фильтр.

Из § 29 известно, что 8-оксихинолин является одним из важнейших органических реактивов, применяемых в количественном анализе. Он был предложен впервые в 1923 г. Р. Бергом для определения магния, но в дальнейшем был широко применен также и для определения ряда других элементов.

* Это удобно в том отношении, что погрешности опыта менее скажутся на окончательном результате огределения, чем при употреблении в качестве весовой формы Al_2O_3.

Ход определения. На аналитических весах берут навеску вещества с таким расчетом, чтобы количество алюминия в ней не превышало 0,05 *г*. Растворяют ее в 100—150 *мл* воды, слабо подкисляют раствор 2 н. раствором H_2SO_4 или HCl, прибавляют 30 *мл* осадителя — уксуснокислого раствора 8-оксихинолина* — и нагревают до кипения. После этого переносят стакан на кипящую водяную баню.

Чтобы выделить осадок $Al(C_9H_6NO)_3$, нужно связать H^+-ионы, введенные с реактивом и образующиеся при реакции. Для этого к раствору по каплям прибавляют 2 н. раствор CH_3COONH_4 или CH_3COONa до появления неисчезающей мути.

Раствор над осадком должен быть окрашен в желтый (или оранжево-желтый) цвет, свидетельствующий об избытке 8-оксихинолина. Раствор с осадком оставляют на 10—15 *мин* на водяной бане, после чего фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель, который должен быть предварительно промыт и высушен до постоянной массы при 130 °C.

Примечание. Фильтрат иногда мутнеет вследствие выделения из него при охлаждении избытка 8-оксихинолина либо вследствие продолжающегося выпадения $Al(C_9H_6NO)_3$, которое в свое время не успело закончиться. Чтобы выяснить причину появления мути, раствор нагревают. Если муть (представляющая собой избыток реактива) исчезнет, то ее можно не принимать во внимание. В противном случае стакан с жидкостью нужно еще некоторое время подержать на бане и снова профильтровать раствор через тот же тигель.

Осадок оксихинолината промывают сначала небольшим количеством горячей воды**, а затем холодной водой и продолжают промывать до тех пор, пока промывная жидкость, стекающая с фильтра, не станет совершенно бесцветной. Тигель вместе с промытым осадком высушивают при 130 °C (не выше, иначе возможно частичное разложение осадка) до постоянной массы.

Вычисление. Найдя массу осадка $Al(C_9H_6NO)_3$, с помощью фактора пересчета вычисляют содержание алюминия в нем и рассчитывают процентное содержание алюминия в навеске.

§ 42. Определение кальция в карбонате кальция

Анализируемое соединение ($CaCO_3$) нерастворимо в воде. Прежде чем приступать к анализу, необходимо навеску его растворить в кислоте, например:

$$CaCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$

* Растворяют 3 *г* 8-оксихинолина в возможно малом количестве ледяной уксусной кислоты. Раствор разбавляют водой до 100 *мл* и прибавляют к нему по каплям аммиак до появления мути, которую затем растворяют в нескольких каплях CH_3COOH.

** Растворимость осадка в горячей воде довольно значительна. Поэтому промывать ею можно только до тех пор, пока еще имеется достаточный избыток 8-оксихинолина.

Для количественного определения Ca^{2+} его осаждают в виде оксалата кальция $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ (соль щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$). Осаждение ведут раствором $(NH_4)_2C_2O_4$, реагирующим с $CaCl_2$:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} + H_2O \longrightarrow CaC_2O_4 \cdot H_2O\downarrow$$

Склонность $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ выпадать в виде мелкокристаллического осадка, способного проходить сквозь фильтр, является свойством, очень усложняющим работу. Поэтому соблюдение основного условия образования достаточно крупнокристаллических осадков — ведение осаждения из слабо пересыщенного раствора — приобретает здесь весьма большое значение. Эта цель достигается при осаждении CaC_2O_4 не из нейтрального, а из кислого раствора.

Рассмотрим происходящие при этом процессы подробнее. Щавелевая кислота ионизирует по уравнениям:

$$H_2C_2O_4 \rightleftarrows H^+ + HC_2O_4^- \text{ (первая ступень)}$$

$$HC_2O_4^- \rightleftarrows H^+ + C_2O_4^{2-} \text{ (вторая ступень)}$$

Константы ионизации ее равны соответственно:

$$K_1 = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5{,}6 \cdot 10^{-2}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 5{,}4 \cdot 10^{-5}$$

Ионы $C_2O_4^{2-}$ появляются в результате второй ступени ионизации, которая, как показывает величина соответствующей константы (K_2), идет сравнительно слабо. Из этого следует, что при подкислении раствора большая часть $C_2O_4^{2-}$-ионов, введенных в него с $(NH_4)_2C_2O_4$, будет связываться в анионы $HC_2O_4^-$ и далее — в свободную $H_2C_2O_4$:

$$C_2O_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows HC_2O_4^-$$

$$HC_2O_4^- + H^+ \rightleftarrows H_2C_2O_4$$

Концентрация их будет вследствие этого уменьшаться, и притом тем сильнее, чем больше введено в раствор H^+. При достаточно сильном подкислении раствора концентрация $C_2O_4^{2-}$ понизится настолько, что произведение растворимости CaC_2O_4, равное

$$ПР_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 2{,}3 \cdot 10^{-9}$$

окажется не достигнутым, и осадок выпадать не будет.

Если, однако, к такому сильнокислому раствору прибавлять по каплям NH_4OH, то концентрация H^+ будет постепенно понижаться, а концентрация $C_2O_4^{2-}$ — возрастать.

В конце концов произведение концентраций $[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]$ превысит величину произведения растворимости и осадок начнет выпадать. Но так как аммиак прибавляют по каплям, концентрация $C_2O_4^{2-}$ в растворе повышается очень медленно и постепенно. Вследствие этого осаждение происходит все время из слабо пересыщенного относительно CaC_2O_4 раствора, и кристаллы его могут в достаточной степени укрупниться.

По мере понижения концентрации H^+ в растворе осаждение Ca^{2+} будет становиться все более и более полным.

Вычисление (см. § 22) показывает, что практически полным осаждение становится уже при $pH \geqslant 3{,}3$.

Дальнейшее прибавление NH_4OH бесцельно. Момент, когда pH раствора становится равным 4, можно уловить, ведя осаждение в присутствии индикатора метилового оранжевого, который приблизительно при этом значении pH меняет свою розовую окраску на желтую.

Осадок CaC_2O_4 довольно хорошо растворим в воде, промывание чистой водой вызвало бы заметную потерю его. Поэтому в промывную жидкость необходимо вводить $C_2O_4^{2-}$-ионы, понижающие растворимость осадка.

Удаляя Cl^- промыванием, предотвращают потерю при прокаливании осадка вследствие образования летучего $CaCl_2$.

В качестве весовой формы при рассматриваемом определении получается обычно окись кальция CaO, образующаяся из $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ при 900—1200 °C; реакция протекает по уравнению

$$CaC_2O_4 \cdot H_2O \longrightarrow CaO + CO_2\uparrow + CO\uparrow + H_2O\uparrow$$

Недостатком CaO как весовой формы является ее гигроскопичность и способность поглощать из воздуха CO_2, поэтому при взвешивании необходимо соблюдение ряда предосторожностей. Кроме того, процентное содержание Ca в CaO (и, следовательно, фактор пересчета) велико, что также невыгодно.

Вследствие этих недостатков CaO как весовой формы иногда предпочитают превращать $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ в $CaCO_3$ прокаливанием при температуре около 500 °C или в $CaSO_4$ обработкой раствором H_2SO_4 с последующим удалением избытка кислоты осторожным выпариванием ее и прокаливанием сухого остатка.

Ход определения. В стакан (емкостью 300 *мл*) с носиком помещают точную навеску карбоната кальция из такого расчета, чтобы содержание в ней кальция составляло около 0,1 *г*. Приливают в стакан 5—10 *мл* дистиллированной воды и, накрыв его часовым стеклом (для задержания капелек жидкости, уносимых выделяющимися при растворении газами), чуть-чуть приподнимая стекло, осторожно, по стенке стакана, вливают при помощи пипетки каплями разбавленную (1 : 1) соляную кислоту. После

прибавления каждой капли несколько времени плавным круговым движением перемешивают содержимое стакана.

Когда весь осадок растворится, смывают струей воды из промывалки брызги жидкости со стекла в стакан. Раствор разбавляют водой приблизительно до 100 *мл* и прибавляют к нему еще 5 *мл* разбавленной (1 : 1) соляной кислоты, 35 *мл* 0,5 н. раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ и 1—3 капли индикатора метилового оранжевого. Содержимое стакана нагревают до 70—80 °С и прибавляют к нему медленно по каплям из бюретки (1—2 капли в секунду) при постепенном перемешивании 5%-ный раствор NH_4OH. Прибавление его продолжают до исчезновения розовой окраски раствора*, после чего осадку дают полностью отстояться (лучше всего оставить осадок до следующего дня).

Отстоявшуюся прозрачную жидкость декантируют через плотный фильтр (синяя лента) диаметром 7 *см*, после чего 3 раза промывают осадок декантацией. В качестве промывной жидкости употребляют 0,5 н. раствор $(NH_4)_2C_2O_4$, разбавленный водой в 5—6 раз. После окончания декантации осадок количественно переносят на фильтр и промывают до практически полного удаления Cl^- (т. е. до тех пор, пока 5 *мл* стекающей с фильтра жидкости, подкисленные 2 н. раствором HNO_3 во избежание образования осадка $Ag_2C_2O_4$, не перестанут давать муть** с раствором $AgNO_3$.

Промытый осадок подсушивают в сушильном шкафу.

Пока идет подсушивание, подготавливают тигель. Чтобы избежать поглощения прокаленным осадком CaO водяных паров и CO_2 из воздуха, необходимо либо взвешивать его очень быстро, заранее поместив на весы нужное количество разновесок (при повторных взвешиваниях), либо взвешивать тигель в герметически закрытом крышкой бюксе. В последнем случае нужно, конечно, взвешивать в том же бюксе и пустой тигель при доведении его до постоянной массы***.

Подсушенный осадок вместе с фильтром переносят в тигель и, поместив последний в треугольник на кольцо штатива, обугливают фильтр на маленьком пламени горелки. После этого некоторое время осторожно прокаливают тигель с осадком, очень медленно повышая температуру во избежание разбрасывания осадка вследствие слишком бурного выделения газов (CO_2 и CO) и паров воды.

* Раствор при этом желтеет, но на фоне белого осадка пожелтение воспринимается обычно как обесцвечивание окрашенного в розовый цвет раствора.

** Слабая опалесценция раствора недопустима.

*** При взвешивании тигля в бюксе нужно избегать нагревания имеющегося в нем воздуха (иначе изменится масса бюкса). Поэтому, помещая его на весы, следует касаться бюкса лишь кончиками пальцев, и то на короткое время. Лучше брать его тигельными щипцами, на концы которых надеты кусочки резиновой трубки.

В дальнейшем нагревание нужно усилить. После выгорания угля переносят тигель с осадком в муфельную (или тигельную) печь и прокаливают его там около 1 *ч*. Затем охлаждают тигель с осадком в эксикаторе и взвешивают, как было указано выше.

Повторные прокаливания (около получаса) продолжают до получения постоянной массы, что достигается не сразу, так как оксалат кальция является одним из наиболее трудно разлагающихся осадков.

Вычисление. Обычным способом [по массе и формуле осадка (CaO), а лучше — пользуясь фактором пересчета] находят содержание кальция в навеске $CaCO_3$ и процентное содержание его в последнем. Полученный результат сравнивают с теоретически вычисленным процентным содержанием кальция в соединении, отвечающем формуле $CaCO_3$.

§ 43. Определение двуокиси углерода в карбонате кальция

Содержание CO_2 в карбонатах определяют методом отгонки, обрабатывая навеску вещества в специальном приборе разбавленной HCl. Например:

$$CaCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$

При весовом определении о количестве выделенной CO_2 судят: а) по убыли в массе прибора, содержащего навеску исследуемого вещества (косвенный метод); б) по увеличению массы поглотителя, например натронной извести (смесь NaOH с CaO), вследствие поглощения выделенной CO_2 (прямой метод). Так как косвенные методы определения летучей составной части уже были рассмотрены на примерах определения кристаллизационной и гигроскопической воды, здесь будет описан только прямой метод.

При этом методе навеску карбоната обрабатывают соляной кислотой в конической колбе *1* (рис. 28), в горло которой при помощи пробки вставлены капельная воронка *2*, снабженная длинной трубкой с загнутым кверху концом (во избежание попадания в трубку образующейся CO_2), и обратный холодильник *3*, в котором конденсируется большая часть водяных паров при кипячении содержимого колбы. Верхнее отверстие капельной воронки закрыто пробкой со вставленной в нее поглотительной (хлоркальциевой) трубкой *4* с натронной известью или аскаритом* (натронным асбестом) для поглощения CO_2 из воздуха, просасываемого через прибор. Верхний конец холодильника соединен с системой

* Аскарит представляет собой смесь асбеста с NaOH; его получают пропитыванием волокнистого асбеста очень концентрированным раствором NaOH и последующим высушиванием при 150—180 °С. Он должен быть измельчен примерно до размеров пшеничного зерна. В трубку *4* аскарит (или натронную известь) помещают между двумя слоями ваты.

поглотительных приборов, состоящей из промывной склянки *5* с концентрированной H_2SO_4 для поглощения большей части выходящих из холодильника водяных паров, U-образной трубки *6* с кусочками пемзы, пропитанной безводным сульфатом меди * и служащей для поглощения HCl (и H_2S в случае его выделения), U-образной трубки *7* с гранулированным хлоридом кальция ** для поглощения последних следов водяных паров, U-образных трубок

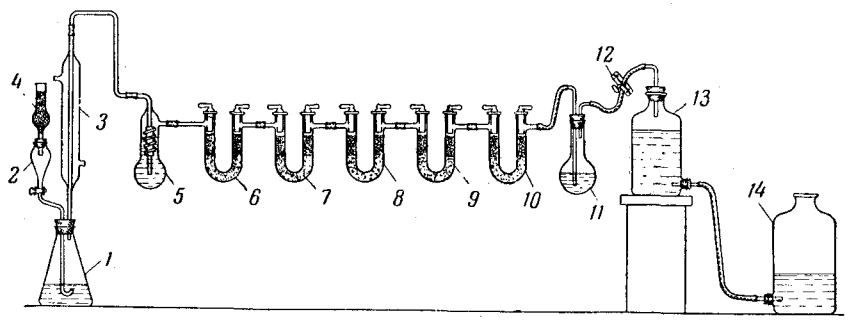


Рис. 28. Прибор для определения CO_2:
1 — коническая колба; *2* — капельная воронка; *3* — холодильник; *4* — хлоркальциевая трубка; *5, 11* — промывные склянки; *6, 7, 8, 9, 10* — U-образные трубки; *12* — зажим; *13, 14* — бутыли аспиратора.

8 и *9* для поглощения CO_2. Две последние трубки *8* и *9* на $^2/_3$ заполнены натронной известью или аскаритом и на $^1/_3$ — гранулированным хлоридом кальция, который применяют для удержания водяных паров, образующихся при поглощении CO_2:

$$2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

Употребление двух трубок *8* и *9* гарантирует полноту поглощения CO_2. Если масса второй трубки при выполнении определения значительно увеличится, это укажет на то, что первая трубка поглощает плохо и что поглотитель в ней необходимо сменить. Трубка *10* содержит также хлорид кальция и натронную известь. Она служит для защиты поглотительных трубок от водяных паров и CO_2 воздуха. За этой трубкой следует небольшая промывная

* Реактив приготовляют пропитыванием кусочков пемзы (измельченной до размеров пшеничного зерна) насыщенным раствором $CuSO_4$ с последующим высушиванием при 150—180 °С. Его сохраняют в плотно закрытом сосуде.

** Продажный хлорид кальция содержит обычно примесь извести $Ca(OH)_2$. Так как известь способна поглощать CO_2, присутствие ее недопустимо. Ввиду этого через трубки, наполненные хлоридом кальция, после их снаряжения пропускают двуокись углерода для превращения $Ca(OH)_2$ в $CaCO_3$. Затем избыток CO_2 удаляют током сухого воздуха. Вместо хлорида кальция для поглощения водяных паров применяют также и другие поглотители, например фосфорный ангидрид P_2O_5, безводный перхлорат магния $Mg(ClO_4)_2$ («ангидрон») или его гидрат $Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ и др.

склянка *11* с водой, соединенная с аспиратором, состоящим из двух бутылей *13* и *14* с водой. Аспиратор служит для просасывания через всю систему поглотительных приборов воздуха вместе с образовавшейся при реакции CO_2. Скорость этого просасывания регулируют винтовым зажимом *12*. Отдельные поглотительные приборы подвешивают при помощи проволоки к горизонтальному железному пруту, укрепленному в зажиме штатива.

Перед определением необходимо проверить герметичность прибора. Для этого, плотно закрыв резиновой пробкой верхнее отверстие трубки *4*, слегка приоткрывают зажим *12* так, чтобы через промывную склянку *11* проходило 2—3 пузырька воздуха в 1 *сек*. Если прибор герметичен, прохождение пузырьков должно скоро прекратиться.

Ход определения. Подготовив прибор, как описано выше, на часовое стекло берут навеску около 1 *г* х. ч. $CaCO_3$ (или минерала кальцита) и количественно переносят ее в колбу *1*. В колбу наливают столько воды, чтобы загнутый кверху конец трубки воронки был покрыт ею, после чего снова присоединяют колбу к прибору.

Краны поглотительных трубок *8* и *9* закрывают и выключают эти трубки из цепи. Соединив непосредственно трубки *7* и *10*, просасывают при помощи аспиратора через прибор воздух, очищенный от CO_2 при прохождении через трубку *4* с натронной известью (или аскаритом). Просасывание воздуха через прибор проводят в течение * 15—20 *мин* до полного удаления из прибора CO_2, за это время взвешивают на аналитических весах поглотительные трубки *8* и *9*. Перед взвешиванием трубки тщательно протирают сухим полотенцем и на мгновение приоткрывают их краны (для выравнивания давления). Прекратив просасывание воздуха, снова включают взвешенные трубки *8* и *9* в прибор, причем колено трубки, содержащее натронную известь (или аскарит), должно быть обращено к колбе (открыть краны трубок!).

После этого из воронки *2* вынимают хлоркальциевую трубку *4* и наливают в воронку 50 *мл* разбавленного (1 : 1) раствора HCl. Снова вставив в воронку трубку *4*, очень медленно (по каплям) приливают кислоту из воронки в колбу. При этом сейчас же начинается выделение CO_2. *Скорость приливания* HCl *регулируют так, чтобы через склянки 5 и 11 проходило не более* 3—4 *пузырьков газа в* 1 *сек*, иначе CO_2 не будет успевать поглощаться.

После того как вся кислота прибавлена и выделение CO_2 ослабеет, пускают воду в холодильник *3* и очень медленно нагревают содержимое колбы, регулируя нагревание в зависимости от скорости прохождения пузырьков газа через поглотители. В конце концов

* Через промывную склянку *11* должно проходить не более 3—4 пузырьков газа в 1 *сек*.

доводят жидкость в колбе до кипения и при помощи аспиратора пропускают в течение 20 *мин* через раствор медленный ток (2—3 пузырька в 1 *сек*) воздуха, не содержащего CO_2. После этого снова взвешивают поглотительные трубки *8* и *9*, выдержав их предварительно 20 *мин* около весов *.

При правильной работе масса второй трубки почти не увеличивается.

Вычисление. Сложив привесы обеих трубок, получают массу выделенной CO_2 и вычисляют процентное содержание CO_2 в навеске.

§ 44. Определение магния

При количественном определении магний осаждают или в виде двойного фосфата магния и аммония $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, или в виде оксихинолината магния $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$. Здесь будет рассмотрен только первый метод. По этому методу осаждающие PO_4^{3-}-ионы вводят в раствор с Na_2HPO_4, а NH_4^+-ионы — с солями аммония. Следовательно, реакция может быть представлена уравнениями

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4^+ \longrightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + H^+$$

$$H^+ + NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + H_2O$$

При прокаливании осадок теряет аммиак и воду и превращается в пирофосфат магния $Mg_2P_2O_7$, который и является весовой формой:

$$2MgNH_4PO_4 \longrightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$$

Как известно, в водных растворах гидроокись аммония частично ионизирует по уравнению

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Константа ионизации его невелика, а именно:

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1{,}76 \cdot 10^{-5} \qquad (1)$$

Однако создаваемая аммиаком концентрация OH^- оказывается все же достаточной для того, чтобы ионное произведение $[Mg^{2+}]\,[OH^-]^2$ превысило величину $ПР_{Mg(OH)_2}$, равную $1{,}8 \cdot 10^{-11}$. Отсюда следует, что наряду с ($MgNH_4PO_4$) может также образоваться осадок $Mg(OH)_2$, что сделало бы результат анализа неверным. Чтобы этого не случилось, осаждение ведут в присутствии NH_4Cl, который, как соль с одноименным ионом, подавляет ионизацию NH_4OH. Действительно, из уравнения (1) видно, что поскольку величина K постоянна, вызванное присутствием NH_4Cl сильное

* При поглощении CO_2 трубки заметно разогреваются.

увеличение концентрации NH_4^+-ионов и, следовательно, числителя дроби должно повлечь за собой соответствующее увеличение знаменателя дроби, т. е. концентрации неионизированных молекул NH_4OH. Другими словами, NH_4^+-ионы соли будут соединяться с OH^--ионами гидроокиси аммония и концентрация их понизится настолько, что ионное произведение $[Mg^{2+}]\,[OH^-]^2$ станет меньше величины $ПР_{Mg(OH)_2}$ и осадок гидроокиси магния не выпадет. Большого избытка NH_4Cl следует, однако, избегать.

Осадок $MgNH_4PO_4$ значительно растворим в воде. Так, из уравнения

$$[Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}] = 2{,}5 \cdot 10^{-13}$$

находим:

$$[Mg^{2+}] = [NH_4^+] = [PO_4^{3-}] = \sqrt[3]{2{,}5 \cdot 10^{-13}} = 6{,}3 \cdot 10^{-5}\ M$$

В действительности это довольно большая растворимость, и $[Mg^{2+}]$ в растворе еще выше вследствие сложных равновесий, имеющих место в растворах фосфата магния и аммония. В растворе этой соли часть NH_4^+-ионов превращается в NH_4OH:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_4OH$$

Равновесие указанной реакции сильно зависит от pH раствора ($K_{NH_4OH} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$).

Ионы PO_4^{3-} сильно гидролизуются в растворе, и степень их гидролиза также зависит от pH:

$$PO_4^{3-} + H^+ \rightleftarrows HPO_4^{2-}$$

$$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows H_2PO_4^-$$

Насколько далеко заходит гидролиз $MgNH_4PO_4$, показывает следующий расчет. Как известно, фосфорная кислота ионизирует по трем ступеням, причем константы ионизации ее равны соответственно

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}6 \cdot 10^{-3}, \qquad K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$$

и

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}4 \cdot 10^{-13}$$

Положим, что pH раствора равен 7, т. е. $[H^+] = 10^{-7}$ *г-ион/л*. Тогда из уравнения для K_3 имеем:

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{K_3}{[H^+]} = \frac{4{,}4 \cdot 10^{-13}}{10^{-7}} = 4{,}4 \cdot 10^{-6}$$

Найденный результат показывает, что даже в нейтральной среде концентрация PO_4^{3-}-ионов составляет всего около 0,000004 от концентрации

HPO_4^{2-}-ионов. т. е. приблизительно в 500 000 раз меньше последней. Из уравнения для K_2 можно легко найти, что $\sim 1/3$ образующихся HPO_4^{2-}-ионов превращается далее в H_2PO_4-ионы:

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^- \text{ (вторая ступень гидролиза)}$$

Приведенный расчет показывает, что даже в нейтральной среде почти весь $MgNH_4PO_4$ превращается вследствие гидролиза в $MgHPO_4$ и $Mg(H_2PO_4)_2$, что должно значительно повысить растворимость. Но, с другой стороны, из того же расчета видно, что процесс гидролиза весьма сильно подавляется при повышении pH раствора. Практически достигают количественного выделения осадка при высокой концентрации NH_4OH и малой концентрации NH_4Cl (избыток NH_4Cl заметно увеличивает концентрацию H^+, а следовательно, и гидролиз PO_4^{3-}).

Кроме того, для понижения растворимости осадка осаждение проводят при комнатной температуре (или, лучше, при более низкой — при охлаждении во льду), при энергичном перемешивании раствора (так как осадок магний-аммоний фосфата склонен давать пересыщенные растворы). Осадок $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ сильно загрязнен вследствие соосаждения, поскольку образуется в присутствии избытка фосфата. При точной работе осадок переосаждают, проводя второе осаждение в присутствии минимального избытка фосфата.

При осаждении $MgNH_4PO_4$ нужно также считаться с его склонностью к образованию пересыщенных растворов. Вследствие этого осадок можно отфильтровывать не раньше чем через 4 *ч* после осаждения.

Прокаливание осадка $MgNH_4PO_4$, отфильтрованного через бумажный фильтр, представляет известные трудности. Дело в том, что эта соль сравнительно легкоплавкая. Плавясь, она обволакивает несгоревшие частицы угля и тем самым прекращает к ним доступ воздуха. Поэтому полное выгорание угля становится невозможным. Чтобы этого не случилось, следует вести озоление фильтра при возможно более низкой температуре.

Ход определения. Анализируемый раствор, содержащий не более 0,05 *г* магния, помещают в стакан емкостью 200—300 *мл*, разбавляют до 150 *мл*, приливают 5 *мл* концентрированной HCl и 10 *мл* свежеприготовленного 25%-ного раствора $(NH_4)_2HPO_4$ и несколько капель индикатора метилового красного. Раствор должен иметь комнатную температуру (его можно охладить во льду). Затем медленно из бюретки при непрерывном перемешивании прибавляют концентрированный раствор аммиака до перехода окраски индикатора в желтую. Перемешивание продолжают еще несколько минут, прибавляя по каплям NH_4OH, чтобы раствор оставался желтым, затем прибавляют еще 5 *мл* раствора аммиака, перемешивают раствор и оставляют его в холодном месте не менее чем на 4 *ч* (лучше до следующего занятия). Осадок отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента), промывают 2—3 раза декантацией, а затем на фильтре холодным разбавленным раствором NH_4OH (1 : 20) до тех пор, пока промывные воды, подкисленные азотной кислотой, не перестанут давать с несколькими каплями раствора $AgNO_3$ реакцию на Cl^-. Фильтр с осадком подсушивают в сушильном шкафу и помещают его в доведенный до постоянной массы тигель. Фильтр обугливают при возможно более низкой температуре и свободном доступе воздуха; когда фильтр выгорит, тигель с осадком переносят в муфельную печь и прокаливают осадок при 1100° С до постоянной массы.

Вычисление. По массе осадка, пользуясь фактором пересчета, находят содержание магния.

Ряд других элементов может быть определен методами, аналогичными описанному. Марганец, кадмий, цинк, кобальт образуют соли общей формулы $Me^{II}NH_4PO_4$ и осаждаются количественно при соответствующих условиях.

Методом, совершенно аналогичным рассмотренному выше, определяют содержание фосфат-иона в растворимых солях фосфорной кислоты, например в $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и т. п. Отличие заключается лишь в том, что в качестве реактива вместо фосфата натрия употребляют так называемую магнезиальную смесь *, т. е. определенным образом приготовленную смесь $MgCl_2$, NH_4Cl и HCl.

§ 45. Определение кальция и магния при совместном присутствии

При количественном определении Mg^{2+}-ионы осаждают в виде $MgNH_4PO_4$ в аммиачной среде. Ион Ca^{2+} в этих условиях образует также малорастворимую соль $Ca_3(PO_4)_2$. Поэтому если Ca^{2+} и Mg^{2+} совместно присутствуют в исследуемом растворе, что чаще всего встречается при анализе различных природных объектов (известняков, доломитов и др.) или продуктов производства, то начинать анализ необходимо с осаждения Ca^{2+} в виде оксалата, который таким образом отделяется от Mg^{2+}, и только после этого можно приступать к определению Mg^{2+}.

Отделение Ca^{2+} от Mg^{2+} проводят действием избытка $(NH_4)_2C_2O_4$, который, полностью осаждая Ca^{2+}, не осаждает Mg^{2+}, образующего комплекс с $C_2O_4^{2-}$.

---

* Для приготовления магнезиальной смеси растворяют в воде 55 *г* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и 105 *г* NH_4Cl и доводят объем полученного раствора до 1 *л* водой, слегка подкисленной HCl.

В действительности, однако, вследствие соосаждения, и особенно последующего осаждения, заметные количества магния увлекаются из раствора в осадок. Поэтому полученное при анализе содержание магния оказывается ниже, а содержание кальция — выше истинного. Чтобы избежать этой ошибки, приходится прибегать к переосаждению CaC_2O_4. В тех же целях первое осаждение Ca^{2+} проводят из достаточно сильно разбавленного раствора.

После отделения осадка весь присутствовавший в анализируемом растворе Mg^{2+} находится в фильтратах после обоих осаждений Ca^{2+} и в промывных водах. Непосредственно вести осаждение его из такого сильно разбавленного раствора нельзя. Этому мешает также и то обстоятельство, что при осаждении Ca^{2+} в раствор вводят очень много солей аммония, в частности оксалата. Поэтому перед осаждением магния раствор упаривают в стакане до начала кристаллизации солей, прибавляют концентрированную HNO_3, закрывают стакан часовым стеклом (во избежание разбрызгивания) и продолжают нагревать до прекращения бурной реакции (соли аммония разлагаются, $C_2O_4^{2-}$-ионы окисляются до CO_2).

Ход определения. Определение Ca^{2+}. К анализируемому раствору, содержащему не более 0,1 *г* Ca^{2+} и 0,07 *г* Mg^{2+}, прибавляют 5 *мл* разбавленного (1 : 1) раствора HCl и 50 *мл* 0,5 н. раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ и доводят объем его водой приблизительно до 200 *мл*. Прибавив 3—5 капель индикатора метилового оранжевого, нагревают раствор до 70—80° С и осаждают Ca^{2+} медленным прибавлением (1—2 капли в 1 *сек*) разбавленного (2,5%-ного) раствора аммиака, прибавляя его до полного исчезновения розовой окраски индикатора (который при этом желтеет) и все время при этом энергично перемешивая раствор стеклянной палочкой.

Раствор выдерживают не больше 1 *ч*, после чего декантируют прозрачную жидкость через плотный фильтр (синяя лента) и 2—3 раза промывают осадок декантацией, беря каждый раз по 20—25 *мл* промывной жидкости * и стараясь не переносить осадка на фильтр. Промывные воды собирают вместе с фильтратом.

Промытый, как указано выше, осадок растворяют в HCl. Для этого подставляют стакан с осадком под воронку с фильтром и промывают фильтр горячей разбавленной HCl (10%-ную соляную кислоту разбавляют двойным объемом воды). Когда кислота стечет, 3—4 раза промывают фильтр горячей водой **, после растворения осадка к полученному кислому раствору прибавляют 20 *мл* раствора $(NH_4)_2C_2O_4$. Если при этом образуется осадок, его растворяют в HCl.

Разбавив раствор до 100 *мл* и нагрев его, приступают к повторному осаждению Ca^{2+} аммиаком, которое ведется совершенно так же, как первое осаждение.

Осадок перед фильтрованием выдерживают не менее 4 *ч*. Затем приступают к фильтрованию, которое, подобно всем дальнейшим операциям рассматриваемого определения, проводят, как описано в § 42.

Определение Mg^{2+}. Фильтраты, полученные при обоих осаждениях кальция, объединяют с соответствующими промывными водами и упаривают до начала кристаллизации солей, затем приливают в стакан 75 *мл* концентрированной HNO_3, закрывают стакан часовым стеклом и продолжают нагревание до прекращения бурной реакции (упаривают почти досуха!). К остатку добавляют 2 *мл* концентрированной HCl, 25 *мл* H_2O, нагревают, разбавляют раствор до 100—150 *мл* и прибавляют 2—3 капли метилового оранжевого. В полученном растворе осаждают магний в виде $MgNH_4PO_4$, как описано в § 44. После выдерживания в течение 2—4 *ч* осадок отфильтровывают и промывают 6—8 раз 2,5%-ным раствором NH_4OH. Стараясь не переносить осадок на фильтр, промывают его декантацией. После этого, подставив стакан с промытым осадком под воронку с фильтром, растворяют осадок в 10 *мл* разбавленной (1 : 1) соляной кислоты, прибавляя HCl по каплям и равномерно смачивая ею фильтр. Когда осадок на фильтре и в стакане растворится, 7—8-раз промывают фильтр 1%-ной соляной кислотой и разбавляют фильтрат водой примерно до объема 100—150 *мл*. Затем прибавляют 3—5 *мл* раствора Na_2HPO_4 и снова повторяют осаждение $MgNH_4PO_4$ действием NH_4OH, проводя его так же, как первое осаждение. После выдерживания в течение 4 *ч* осадок отфильтровывают, промывают и заканчивают определение, как описано в § 44.

* Промывную жидкость приготовляют разбавлением в 5—6 раз 0,5 н. раствора $(NH_4)_2C_2O_4$.

** Чтобы можно было использовать этот фильтр для отделения осадка после вторичного осаждения Ca^{2+}, его следует промыть один раз водой, слегка подщелоченной аммиаком, и два раза чистой водой, после чего фильтр сохраняют, защищая от пыли кусочком бумаги или часовым стеклом.

§ 46. Определение никеля в стали

Ион никеля осаждают органическим реактивом — диметилглиоксимом (реактив Л. А. Чугаева). При действии его образуется алый кристаллический осадок диметилглиоксимата никеля (см. § 29).

Накопление в растворе H^+-ионов, связывающих анионы, образуемые диметилглиоксимом, способствует течению реакции, обратной реакции образования осадка. Поэтому полнота осаждения здесь весьма сильно зависит от pH раствора. Достаточно полное осаждение достигается уже в слабокислой среде, например в присутствии ацетатной буферной смеси ($CH_3COOH + CH_3COONa$), поддерживающей pH раствора около 5. Еще лучше заканчивать

осаждение в присутствии аммонийной буферной смеси ($NH_4OH + NH_4Cl$) с pH около 9. В сильнощелочной среде растворимость осадка, так же как и в сильнокислой среде, повышается, вероятно, вследствие образования двузамещенных солей диметилглиоксима.

Осадок диметилглиоксимата никеля обладает весьма ценными для анализа свойствами. Так, он весьма мало растворим в воде ($ПР = 2{,}3 \cdot 10^{-25}$), концентрация Ni^{2+} в его насыщенном растворе составляет около $4 \cdot 10^{-9}$ *г-ион/л*. Избыток осадителя еще больше понижает эту и без того весьма малую растворимость осадка. Далее, весьма ценно, что осадок получается достаточно чистым. Наконец, реакция довольно специфична. Из других катионов малорастворимые осадки с диметилглиоксимом дают только палладий и платина, которые редко встречаются при обычных анализах. Все это делает диметилглиоксим наиболее ценным осадителем Ni^{2+}-ионов.

Применяя эту реакцию при анализе объектов, содержащих железо, его нужно предварительно окислить до Fe^{3+}. Дело в том, что Fe^{2+}-ионы, образующиеся обычно при растворении исследуемого образца в кислотах, с диметилглиоксимом дают растворимое в воде комплексное соединение красного цвета. При этом растворимость осадка диметилглиоксимата никеля увеличивается, поскольку часть диметилглиоксима связывается железом. Так как осаждение ведут, прибавляя в раствор, содержащий никель и диметилглиоксим, аммиак, то должны отсутствовать также и Fe^{3+}-ионы, образующие в этих условиях осадок $Fe(OH)_3$. Поэтому Fe^{3+} предварительно маскируют прибавлением достаточного количества винной или лимонной кислоты; при этом образуются прочные комплексы железа(III).

Диметилглиоксим сравнительно мало растворим в воде. Поэтому в качестве осадителя применяют спиртовой или аммиачный раствор его. В первом случае необходимо иметь в виду, что осадок довольно значительно растворим в спирте, если концентрация спирта превышает 50%. Поэтому объем осадителя должен быть меньше, чем объем исследуемого водного раствора.

Заканчивать определение всего удобнее, отфильтровав осадок через стеклянный фильтрующий тигель и высушив его до постоянной массы при 110—120° С, тогда весовой формой является диметилглиоксимат никеля, состав которого отвечает формуле $(C_4H_7N_2O_2)_2Ni$. Вместо этого осадок можно отфильтровать через бумажный фильтр и после промывания прокалить и взвесить полученную окись никеля NiO. Однако это менее удобно, так как фактор пересчета будет примерно в 4 раза больше, чем в первом случае. Кроме того, при прокаливании осадка есть опасность потерять часть его вследствие возгонки, происходящей при температуре около 250° С. Чтобы избежать этого, прокаливать необходимо

при достаточном доступе воздуха, способствующем быстрому сгоранию диметилглиоксимата никеля.

Ход определения. Берут навеску стали, содержащую не более 0,03 *г* никеля (например, при содержании никеля до 2—3% навеска должна быть около 1 *г*, при большем содержании никеля ее следует соответственно уменьшать). Брать большие навески нецелесообразно, потому что осадок получается очень объемистым. Навеску переносят в стакан емкостью 300—400 *мл* и, накрыв его часовым стеклом, растворяют навеску при нагревании на песочной бане * или на электрической плитке в 25—30 *мл* разбавленного (1 : 1) раствора HCl (тяга!). Нагревание продолжают до полного прекращения выделения пузырьков водорода. Затем окисляют Fe^{2+}, а также карбиды никеля, железа и других металлов, осторожно прибавляя к раствору 3—5 *мл* концентрированной HNO_3. Для этого, сняв стакан с бани или плитки, слегка приподнимают с одного края часовое стекло и маленькими порциями прибавляют к раствору по стенке азотную кислоту. От первых порций ее жидкость буреет и наблюдается выделение бурых окислов азота. Окончив прибавление HNO_3, снова нагревают раствор до прекращения выделения окислов азота. После этого снимают стекло, предварительно смыв с него брызги раствора струей воды из промывалки в стакан, и разбавляют раствор водой до 120—150 *мл*. Для связывания Fe^{3+} прибавляют к раствору 5—7 *г* твердой винной кислоты (или 10—15 *мл* 50%-ного раствора ее). После растворения винной кислоты подщелачивают раствор аммиаком до появления запаха. В присутствии достаточного количества кислоты раствор остается совершенно прозрачным. Если раствор помутнеет при добавлении NH_4OH, нужно еще добавить винной кислоты, так чтобы раствор стал прозрачным.

К аммиачному раствору прибавляют до кислой реакции разбавленную HCl. Если при этом на дне стакана появится незначительный осадок **, его отфильтровывают через неплотный фильтр и несколько раз промывают фильтр горячей водой, присоединяя промывные воды к фильтрату.

В полученном растворе осаждают Ni^{2+}. Для этого прибавляют к нему 18—20 *мл* 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима и, нагрев раствор до 80—90° С, сейчас же вводят в него по каплям раствор NH_4OH до появления запаха, непрерывно перемешивая стеклянной палочкой содержимое стакана. Медленное прибавление аммиака способствует получению более крупнокристаллического

---

* Песочной баней называется металлический сосуд с песком, нагреваемый газовыми горелками или электрическим током. Изменяя толщину слоя песка, легко регулировать степень нагрева сосудов с растворами.

** Осадок может содержать углерод, а также кремневую, вольфрамовую и ниобиевую кислоты.

осадка. Этот осадок не всегда осаждается на дне стакана, иногда он может всплывать кверху. Для определения это не имеет значения.

Примерно через 1 *ч* после осаждения приступают к фильтрованию. Для этого предварительно подготавливают (т. е. высушивают при 110—120 °С и доводят до постоянной массы) фильтрующий тигель № 3 или 4. Вставив его в горло колбы для отсасывания, соединяют колбу с водоструйным насосом. Перед фильтрованием проверяют полноту осаждения, прибавив к прозрачной жидкости над осадком несколько капель раствора диметилглиоксима. Далее, включив насос, приступают к фильтрованию. Осадок переносят в тигель и тщательно промывают его до отрицательной реакции на Cl^--ион в порции промывных вод, подкисленной HNO_3. Промытый осадок высушивают до постоянной массы при 110—120 °С.

Вычисление. По формуле осадка $(C_4H_7N_2O_2)_2Ni$ и его массе находят количество никеля в навеске и процентное содержание его в стали.

Вопросы и задачи (к § 36—46)

1. В каких случаях кристаллогидраты выветриваются на воздухе?

2. Почему происходит разложение кристаллогидратов с образованием соответствующей безводной соли при нагревании их до более или менее высокой температуры?

3. Как определяют содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах? О чем свидетельствует достижение постоянной массы при этом?

4. Что такое гигроскопическая вода? Как ее определяют? Какие возможны источники ошибок при определении гигроскопической воды в различных веществах?

5. Исследуемое вещество содержит 15,00% гигроскопической воды. При анализе содержание в нем азота найдено равным 4,25%. Каково процентное содержание азота в абсолютно сухом веществе?

Ответ: 5,00%.

6. Почему SO_4^{2-} осаждают $BaCl_2$, а не $Ba(NO_3)_2$?

7. Обсудите условия осаждения SO_4^{2-}. Почему это осаждение ведут в присутствии HCl?

8. Что происходит с $BaSO_4$ при озолении фильтра и при дальнейшем прокаливании осадка?

9. Какую цель преследует прокаливание до постоянной массы: а) пустого тигля; б) тигля с осадком?

10. Сколько граммов H_2SO_4 содержится в 1 *л* раствора серной кислоты, если при действии на 50,00 *мл* ее раствором $BaCl_2$ получено 0,2126 *г* $BaSO_4$?

Ответ: 1,787 *г*.

11. Для чего раствор при осаждении AgCl подкисляют, нагревают и энергично перемешивают?

12. Почему при длительном промывании чистой водой хлорид серебра начинает под конец проходить сквозь фильтр и фильтрат получается мутным? Будет ли это наблюдаться при промывании AgCl раствором HNO_3?

13. Почему AgCl нельзя прокаливать вместе с фильтром? Почему в этом случае лучше пользоваться стеклянными фильтрующими тиглями?

14. Выпадет ли осадок AgCl при смешении равных объемов растворов, полученных путем разбавления 1 *мл* 0,01 *М* растворов $AgNO_3$ и KCl до объема 1 *л*?

Ответ: осадок не выпадет.

15. Для чего добавляют в раствор соли железа(III) NH_4Cl перед прибавлением в раствор аммиака?

16. Почему осадок водной окиси железа можно промывать горячей водой?

17. Почему осадок при определении железа не следует прокаливать при слишком высокой температуре?

18. В чем заключаются преимущества оксихинолинового метода определения алюминия по сравнению с определением его действием NH_4OH?

19. Для определения содержания металлического алюминия в бронзе прежде всего находят титриметрическим методом содержание в ней железа. Затем железо и алюминий осаждают прибавлением аммиака и, прокалив полученный осадок, находят суммарную массу $Fe_2O_3 + Al_2O_3$. Из полученных данных вычисляют содержание алюминия следующим образом. Найденную массу Fe, умноженную на 1,4297, вычитают из массы $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ и полученную разность умножают на 0,5293. Какое значение имеют в данном случае множители 1,4297 и 0,5293?

20. Почему осаждение Ca^{2+} в виде оксалата выгоднее вести из кислого раствора, постепенно нейтрализуя кислоту аммиаком?

21. Какой процент от общего количества кальция, равного 0,1000 *г*, составляет погрешность взвешивания осадка (0,0002 *г*) в случае: а) весовой формы CaO; б) весовой формы $CaC_2O_4 \cdot H_2O$?

22. Как определяют содержание CO_2 в карбонатах?

23. При анализе карбоната кальция получено: а) 0,5493 *г* $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ из навески 0,3768 *г*; б) 0,4013 *г* CO_2 из навески 0,9160 *г*. Насколько найденная сумма процентного содержания CaO и CO_2 отличается от 100%?

Ответ: на 0,25%.

24. Почему осаждение Mg^{2+} в виде $MgNH_4PO_4$ ведут в присутствии NH_4Cl? Почему большого избытка последнего следует избегать?

25. Почему осадок $MgNH_4PO_4$ промывают не чистой водой, а разбавленным раствором NH_4OH? Как проводится проба на полноту промывания?

26. Почему необходимо озоление фильтра при прокаливании $MgNH_4PO_4$ проводить осторожно?

27. Сколько процентов $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ содержит технический препарат сульфата магния, если из навески 0,4285 *г* его получено 0,1920 *г* $Mg_2P_2O_7$?

Ответ: 99,22%.

28. При определении процентного содержания Mg (x) в цементе вычисление проводят по формуле

$$x = \frac{a \cdot 36{,}22}{g}$$

где a — масса прокаленного осадка $Mg_2P_2O_7$; g — навеска цемента.

Как вычислен множитель 36,22?

29. При определении фосфора в чугунах и сталях после растворения навески в HNO_3 и окислении образовавшейся фосфористой кислоты до фосфорной фосфат-ион осаждают в виде $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. Отфильтровав осадок, его растворяют в аммиаке, после чего осаждают молибденовую кислоту в виде $PbMoO_4$, по массе которого и вычисляют содержание фосфора. Вычислить фактор пересчета для этого определения.

Ответ: $F = 0{,}007031$.

30. Почему при определении Ca^{2+} в присутствии Mg^{2+} приходится прибегать к переосаждению $CaC_2O_4 \cdot H_2O$? Почему при вторичном осаждении последний получается более чистым, чем при первом осаждении?

31. Почему из раствора, полученного после отделения Ca^{2+}, приходится перед осаждением Mg^{2+} удалять соли аммония?

32. Какую навеску вещества, содержащего железо, нужно взять, чтобы процентное содержание железа в нем можно было найти простым умножением массы прокаленного осадка Fe_2O_3 на 100?

Ответ: навеска должна быть равна фактору пересчета — 0,6994.

33. Какую навеску силиката следует взять при определении в нем MgO, чтобы процентное содержание последней можно было вычислить путем умножения массы прокаленного осадка MgP_2O_7 на 100?

Ответ: 0,3622 *г*.

34. Какие свойства диметилглиоксимата никеля делают его весьма ценным для количественного определения иона Ni^{2+}?

35. Почему полнота осаждения иона Ni^{2+} диметилглиоксимом зависит от величины pH раствора? В каких условиях обычно проводят осаждение?

36. Почему определению Ni^{2+} при помощи реакции с диметилглиоксимом мешает присутствие Fe^{2+}? Как устраняют его влияние? Уравнение реакции?

37. Зачем перед осаждением никеля прибавляют винную кислоту? Как убедиться в том, что количество ее достаточно?

38. Почему выгоднее отфильтровывать осадок диметилглиоксимата никеля через фильтрующий тигель и высушивать его до постоянной массы, а не прокаливать после отделения фильтрованием через бумажный фильтр?

39. Процентное содержание никеля вычисляют по следующим формулам:
а) при взвешивании в виде диметилглиоксимата никеля

$$x_1 = \frac{a \cdot 20{,}32}{g}$$

б) при взвешивании в виде NiO

$$x_2 = \frac{a \cdot 78{,}58}{g}$$

где a — масса осадка; g — навеска.

Как получены множители 20,32 и 78,58?

ГЛАВА V

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ (ОБЪЕМНЫЙ) АНАЛИЗ

§ 47. Сущность титриметрического анализа

Гравиметрический анализ является наиболее точным из химических методов анализа. Область применения его весьма широка, так как каждый элемент (за единичными исключениями) образует те или иные малорастворимые соединения, в виде которых он может быть количественно определен гравиметрическим методом.

Однако этот метод имеет и весьма крупный недостаток, заключающийся в длительности определений. Результаты анализа получаются в лучшем случае через несколько часов, чаще же анализ заканчивается лишь на следующий день.

Медленное выполнение анализов очень часто не соответствует нуждам практики. Так, при химическом контроле того или иного технологического процесса (например, доменной или мартеновской плавки и т. д.) результаты анализа должны быть получены своевременно, пока еще можно изменить течение процесса в целях предупреждения брака. Своевременно полученный анализ дает возможность наилучшим образом направлять процесс и получать высококачественную продукцию. Наоборот, самый тщательно выполненный анализ становится совершенно бесполезным, если его результаты получены слишком поздно.

Титриметрический анализ в отношении скорости выполнения дает огромное преимущество по сравнению с гравиметрическим анализом. Ускорение определений достигается благодаря тому, что вместо взвешивания продукта реакции при титриметрическом анализе измеряют объем затрачиваемого на ее проведение раствора реагента, концентрация (или, как говорят, титр) которого всегда точно известна. Таким образом, в титриметрическом (объемном) анализе количественное определение химических веществ осуществляется чаще всего путем точного измерения объемов растворов двух веществ, вступающих между собой в реакцию.

Под титром обычно понимают число граммов или миллиграммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора. Например, выражение «титр H_2SO_4 равен 0,0049 *г/мл*» означает, что каждый миллилитр данного раствора серной кислоты содержит 0,0049 *г* H_2SO_4. Титр обозначается буквой Т с указанием формулы соответствующего вещества. Так, в данном случае: $T_{H_2SO_4} = 0{,}0049$ *г/мл*.

Раствор, титр которого точно известен, называется *титрованным*. От слова *титр* в титриметрическом анализе происходит ряд терминов, например титрование.

При анализе титрованный раствор реагента помещают в измерительный сосуд, называемый бюреткой (см. рис. 30), и понемногу приливают его к исследуемому раствору*, до тех пор, пока тем или иным способом не будет установлено, что затраченное количество реагента эквивалентно количеству определяемого вещества. Эта операция называется *титрованием*.

Отсчитав по бюретке израсходованный на титрование объем раствора реагента и зная его титр, перемножают эти величины и получают израсходованное на реакцию количество реагента (в граммах). Отсюда по уравнению реакции уже нетрудно вычислить количество определяемого вещества в исследуемом растворе, а если известен объем последнего, то и титр раствора**.

Сопоставление титриметрического анализа с гравиметрическим показывает, что вместо длительных и кропотливых операций: осаждения (с последующим созреванием осадка), фильтрования, промывания, прокаливания пустого тигля и тигля с осадком и т. д. при титриметрическом анализе проводят всего одну операцию — титрование, которое при некотором навыке аналитика занимает несколько минут.

Точность титриметрических определений обычно немного меньше точности гравиметрических, так как взвешивание на аналитических весах несколько точнее измерения объемов бюреткой. Однако при правильной работе разница настолько невелика, что с нею в большинстве случаев можно не считаться. Поэтому там, где возможно, стараются вести определение более быстрыми титриметрическими методами.

Однако для того чтобы та или иная реакция могла служить основой для титрования, она должна удовлетворять ряду требований.

§ 48. Требования к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе

Одна из наиболее существенных особенностей титриметрического анализа заключается в том, что при *титровании употребляют не избыток реагента, а количество его, точно отвечающее уравнению реакции и химически эквивалентное количеству определяемого вещества*. Именно на эквивалентности основано вычисление результатов анализа.

* Иногда поступают наоборот, т. е. приливают из бюретки исследуемый раствор к раствору реагента, находящемуся в колбе для титрования.

** Далее будут рассмотрены другие, более удобные способы вычислений результатов титриметрических определений.

Отсюда ясно, что при титровании необходимо достаточно точно установить момент наступления эквивалентности или, как говорят, *фиксировать точку эквивалентности*.

В некоторых случаях такое фиксирование оказывается возможным благодаря тому, что окрашенный реагент в процессе реакции изменяет свою окраску. Например, если подкисленный серной кислотой раствор $FeSO_4$ титровать раствором $KMnO_4$, то протекает реакция:

$$8H^+ + 5Fe^{2+} + MnO_4^- \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

При этом окраска каждой прибавляемой капли $KMnO_4$ почти мгновенно исчезает. Это обусловлено восстановлением Fe^{2+}-ионами интенсивно окрашенных MnO_4^--ионов до почти бесцветных Mn^{2+}-ионов. Но как только все железо Fe^{2+} будет окислено до Fe^{3+}, одна лишняя капля $KMnO_4$ окрасит раствор в бледно-малиновый цвет; это показывает, что точка эквивалентности уже перейдена и титрование нужно закончить. Таким образом, его заканчивают здесь не строго в точке эквивалентности, а несколько «перетитровывают», т. е. вводят с последней каплей титрованного раствора небольшой избыток $KMnO_4$. Точка конца титрования не совпадает с точкой эквивалентности. Вследствие этого возникает некоторая погрешность, называемая *ошибкой титрования*. Так как титрованный раствор $KMnO_4$ очень разбавлен и избыток его не превышает одной капли, эта ошибка мала и ею можно пренебречь.

При титровании хлорида раствором $AgNO_3$

$$Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl\downarrow$$

прибавление титрованного раствора $AgNO_3$ продолжают до прекращения выпадения осадка* AgCl. Удобнее, однако, для облегчения фиксирования точки эквивалентности прибавить к титруемому раствору NaCl несколько капель раствора K_2CrO_4. Известно, что Ag^+ осаждает как Cl^-, так и CrO_4^{2-}. Однако растворимость AgCl ($1{,}3 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*) значительно меньше растворимости Ag_2CrO_4 ($6{,}5 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*), и концентрация ионов CrO_4^{2-} мала, поэтому в первую очередь достигается произведение растворимости AgCl, который и выпадает в виде белого осадка. И только тогда, когда практически все Cl^--ионы будут осаждены, окажется достигнутой также и величина произведения растворимости хромата серебра, который начинает теперь выделяться в виде кирпично-красного осадка. Момент начала образования Ag_2CrO_4 при введении в раствор одной лишней капли раствора $AgNO_3$

* В точке эквивалентности при надлежащих условиях происходит быстрая коагуляция и раствор осветляется. Метод весьма точен, однако практически менее удобен, чем описываемый ниже метод с применением K_2CrO_4.

установить очень легко, так как чисто-белый до того осадок принимает красновато-бурый оттенок.

Вещества, претерпевающие, подобно K_2CrO_4, какое-либо легко различимое изменение при титровании (например, перемену окраски, выпадение в осадок и т. д.) и тем самым позволяющие фиксировать точку эквивалентности, называются *индикаторами*. К ним относятся, например, лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый и некоторые другие вещества, употребляемые при реакции нейтрализации.

Известны также индикаторы для реакций окисления — восстановления и осаждения. Подробнее различные индикаторы и химизм их действия рассмотрены в соответствующих разделах титриметрического анализа. Следует отметить только, что далеко не для всякой реакции известны подходящие индикаторы. Вместе с тем даже и при наличии индикаторов применение их не всегда возможно. Обычно нельзя титровать с индикаторами сильно окрашенные или мутные растворы, так как перемена окраски индикатора становится трудно различимой.

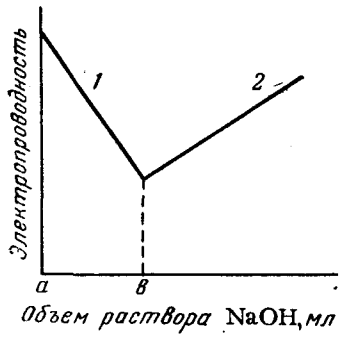


Рис. 29. Изменение электропроводности раствора при титровании раствора HCl раствором NaOH.

В таких случаях точку эквивалентности иногда фиксируют по изменению некоторых физических свойств раствора при титровании. На этом принципе основаны электротитриметрические методы анализа. Таковы, например, кондуктометрический метод, при котором точку эквивалентности находят, измеряя электропроводность раствора, потенциометрический метод, основанный на измерении окислительно-восстановительного потенциала раствора, и др.

В качестве примера электротитриметрических методов рассмотрим кондуктометрическое титрование сильной кислоты щелочью, например:

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

При этом титровании H^+-ионы соляной кислоты постепенно связываются OH^--ионами щелочи с образованием неионизированных молекул воды, а в растворе накапливаются Na^+-ионы щелочи, замещая таким образом H^+-ионы. Но так как скорость движения H^+ при электролизе значительно больше, чем скорость движения Na^+, указанное замещение понижает электропроводность раствора *. В точке эквивалентности все H^+-ионы соляной кислоты окажутся замещенными Na^+-ионами, и электропроводность раствора будет иметь наименьшую величину. При добавлении же избытка щелочи она будет снова возрастать

* Напомним, что электрические заряды в растворах переносятся ионами, и поэтому чем больше в растворе ионов и чем быстрее они движутся, тем больше будет электропроводность раствора, и наоборот.

вследствие накопления в растворе Na^+- и OH^--ионов. Если несколько раз измерить электропроводность раствора во время титрования при недостатке щелочи и при ее избытке и полученные величины нанести на график в виде зависимости электропроводности от объема раствора NaOH, то две прямые *1* и *2* (рис. 29) дадут точку пересечения, которая будет соответствовать точке эквивалентности. Опустив из этой точки перпендикуляр на ось абсцисс и измерив отрезок *ab*, можно найти объем раствора NaOH, израсходованного на нейтрализацию HCl.

Из всего сказанного выше ясно, что *необходимым условием для применения титриметрического метода анализа является возможность тем или иным способом фиксировать точку эквивалентности* (что бывает далеко не всегда).

Вторым необходимым условием для применения этого метода анализа является *количественное течение реакции вплоть до равновесия, характеризуемого соответствующей величиной константы равновесия реакции*. Эта константа должна быть достаточно велика или, другими словами, константа равновесия обратной реакции — мала, иначе точное титрование становится невозможным. Например, достаточно точное определение слабых кислот титрованием их раствором сильного основания возможно лишь при условии, если обратная нейтрализации реакция гидролиза образовавшейся соли идет в незначительной степени. Это наблюдается лишь тогда, когда соответствующая кислота не очень слаба (константа ионизации ее должна быть больше $1 \cdot 10^{-7}$). Подобное соотношение наблюдается и при других методах титриметрического анализа.

Для титриметрического анализа можно применять только те реакции, *которые протекают с достаточной скоростью*. Точно фиксировать точку эквивалентности при медленно идущих реакциях крайне трудно или даже невозможно; раствор обязательно будет перетитрован.

Кроме того, необходимо, чтобы прибавляемый титрованный раствор реагента расходовался исключительно на реакцию с определяемым веществом. Другими словами, *при титровании не должны протекать побочные реакции*, делающие точное вычисление результатов анализа невозможным. Точно так же необходимо отсутствие в растворе веществ, мешающих течению реакции или препятствующих фиксированию точки эквивалентности.

Указанные требования к реакциям ограничивают область применения титриметрического анализа. Однако с прогрессом науки эта область все более и более расширяется благодаря использованию новых реакций, индикаторов и т. д.

§ 49. Классификация методов титриметрического анализа

Методы титриметрического анализа можно классифицировать по характеру химической реакции, лежащей в основе определения веществ, и по способу титрования.

По своему характеру реакции, используемые в титриметрическом анализе, относятся к различным типам — реакциям соединения ионов и реакциям окисления — восстановления. В соответствии с этим титриметрические определения можно подразделять на следующие основные методы: метод кислотно-основного титрования (нейтрализации), методы осаждения и комплексообразования, метод окисления — восстановления.

Метод кислотно-основного титрования (нейтрализации). Сюда относятся определения, основанные на взаимодействии кислот и оснований, т. е. на реакции нейтрализации:

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

Методом кислотно-основного титрования (нейтрализации) определяют количество кислот (алкалиметрия) или оснований (ацидиметрия) в данном растворе, количество солей слабых кислот и слабых оснований, а также веществ, которые реагируют с этими солями. Применение неводных растворителей (спирты, ацетон и т. п.) позволило расширить круг веществ, которые можно определять данным методом.

Методы осаждения и комплексообразования. Сюда относятся титриметрические определения, основанные на осаждении того или иного иона в виде малорастворимого соединения или связывания его в малодиссоциированный комплекс. Например, аргентометрия, которая применяется для количественного определения галогенидов или серебра и основана на реакциях осаждения галогенидов серебра:

$$Ag^+ + X^- \longrightarrow AgX\downarrow$$

(где X—Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-) или фторометрия, основанная на реакциях комплексообразования, в которых лигандом является F^--ион.

Методы окисления — восстановления (редоксиметрия). Эти методы основаны на реакциях окисления и восстановления. Их называют обычно по применяемому титрованному раствору реагента, например:

перманганатометрия, в которой используются реакции окисления перманганатом калия $KMnO_4$;

иодометрия, в которой используются реакции окисления иодом или восстановления I^--ионами;

бихроматометрия, в которой используются реакции окисления бихроматом калия $K_2Cr_2O_7$;

броматометрия, в которой используются реакции окисления броматом калия $KBrO_3$.

К методам окисления — восстановления относятся также *цериметрия* (окисление Ce^{4+}-ионами), *ванадатометрия* (окисление VO_3^--ионами), *титанометрия* (восстановление Ti^{3+}-ионами).

По способу титрования различают следующие методы.

Метод прямого титрования. В этом случае определяемый ион титруют раствором реагента (или наоборот).

Метод замещения. Этот метод применяют тогда, когда по тем или иным причинам трудно определить точку эквивалентности, например при работе с неустойчивыми веществами и т. п. Так, при определении Cr^{2+}, который легко окисляется кислородом воздуха и который при непосредственном титровании окислителем определить трудно, поступают следующим образом: к определенному объему соли хрома(II) прибавляют избыток титрованного раствора соли железа(III), происходит реакция:

$$Cr^{2+} + Fe^{3+} \longrightarrow Cr^{3+} + Fe^{2+}$$

В результате реакции образуется эквивалентное содержанию Cr^{2+} количество Fe^{2+}, титрование которого окислителями не встречает затруднений. Таким образом, Cr^{2+} замещают на Fe^{2+}, которое оттитровывают, и тем самым определяют содержание Cr^{2+}.

Метод обратного титрования (титрование по остатку). Этот метод применяют, когда нет подходящего индикатора или когда основная реакция протекает не очень быстро. Например, для определения $CaCO_3$ навеску вещества обрабатывают избытком титрованного раствора соляной кислоты:

$$CaCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$

Оставшуюся после реакции HCl титруют раствором щелочи и тем самым определяют ее количество, не вошедшее в реакцию с $CaCO_3$. Зная взятое количество HCl, рассчитывают содержание $CaCO_3$ в пробе.

Каким бы из методов ни проводилось определение, всегда предполагается:

1) точное измерение объемов одного или обоих реагирующих растворов;

2) наличие титрованного раствора, при помощи которого проводят титрование;

3) вычисление результатов анализа.

В соответствии с этим, прежде чем переходить к рассмотрению отдельных методов титриметрического анализа, остановимся на измерении объемов, расчете концентраций и приготовлении титрованных растворов, а также на вычислениях при титриметрических определениях.

§ 50. Измерение объемов

Основной единицей емкости в метрической системе является *литр*. Тысячная доля литра называется *миллилитром*. Эта величина вполне совпадает с кубическим сантиметром, т. е. тысячной долей кубического дециметра.

Для точного измерения объемов в количественном анализе употребляются бюретки, пипетки и мерные колбы.

Бюретки. Бюретки (рис. 30) служат для титрования и представляют собой цилиндрические трубки с суженным концом, к которому при помощи резиновой трубки присоединяют оттянутую стеклянную трубочку (см. рис. 30, *2*, *3*).

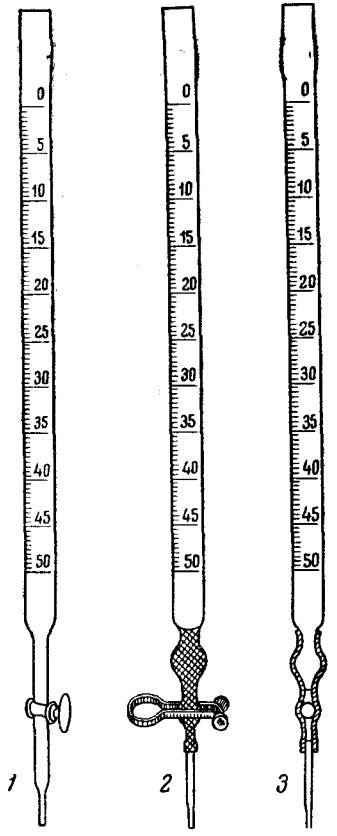


Рис. 30. Бюретки.

На свободную часть резиновой трубки надевают металлический зажим (см. рис. 30, *2*), надавливая на который двумя пальцами можно выпускать жидкость из бюретки. Иногда вместо зажима в резиновую трубку вставляют маленький стеклянный шарик (рис. 30, *3*). Если слегка сжать резину в том месте, где помещается шарик, то между ней и шариком образуются узкие канальцы, через которые и вытекает жидкость из бюретки.

Для титрования растворами веществ, которые разрушают резину (например, раствором иода), пользуются бюретками со стеклянными кранами (см. рис. 30, *1*).

Бюретки калибруют в миллилитрах (обычно 25 или 50) и десятых долях их; нулевое деление помещается вверху бюретки.

Прежде чем наполнять бюретку тем раствором, объем которого хотят измерить, ее, как и всякий другой измерительный сосуд, нужно тщательно вымыть. Необходимо особенно заботиться, чтобы на стенках бюретки не оставалось ни малейших следов жира, так как стекло, смазанное жиром, не смачивается водой и при выливании жидкости из бюретки на стенках остаются капли, а следовательно, измерение объема окажется неточным.

Бюретки и другие измерительные сосуды моют, как было описано в § 12. Во время мытья не следует закрывать отверстие бюретки пальцем, так как при этом она снова загрязнится жиром. Мытье бюретки можно окончить только тогда, когда жидкость при выливании стекает со стенок ее равномерно, *нигде не оставляя капель.*

Для того чтобы не дожидаться, пока вымытая бюретка высохнет, ее для удаления воды дважды ополаскивают небольшим количеством того раствора, которым предполагается проводить титрование. Наполняют бюретку через воронку, вставляемую в верхнее отверстие бюретки, после чего воронка должна быть удалена *.

Необходимо внимательно следить за тем, чтобы в нижней, узкой трубке бюретки не оставалось пузырьков воздуха. Для удаления их открывают зажим из бюретки и дают жидкости вытекать сильной струей в подставленный стакан или колбу. Из бюреток со стеклянным краном вытеснить воздух указанным способом обычно не удается. В этом случае оттянутый кончик бюретки погружают в соответствующий раствор и, приоткрыв кран, всасывают немного жидкости через верхнее отверстие бюретки, после чего ее наполняют, как обычно. Для бюреток типа *3* (см. рис. 30) нужно отогнуть кверху оттянутую стеклянную трубочку и выпустить некоторое количество жидкости.

Чтобы бюретки при хранении по возможности не загрязнялись, их заполняют доверху водой и для защиты от пыли закрывают стеклянными колпачками или чистыми пробирками.

При выполнении большого числа анализов с помощью данного рабочего титрованного раствора описанная выше техника наполнения бюретки неудобна и утомительна. Поэтому в таких случаях бюретку обычно соединяют (как показано на рис. 31) непосредственно со склянкой, содержащей запасной рабочий раствор.

При соединении по схеме, приведенной на рис. 31, *а*, склянку с запасным раствором помещают на полке на такой высоте, чтобы уровень жидкости в бюретке был всегда ниже уровня жидкости в склянке. Вследствие этого бюретку можно наполнить, открыв кран на боковой трубке бюретки. При соединении по схеме, показанной на рис. 31, *б*, раствор вливается в бюретку при нагнетании воздуха в склянку с помощью груши.

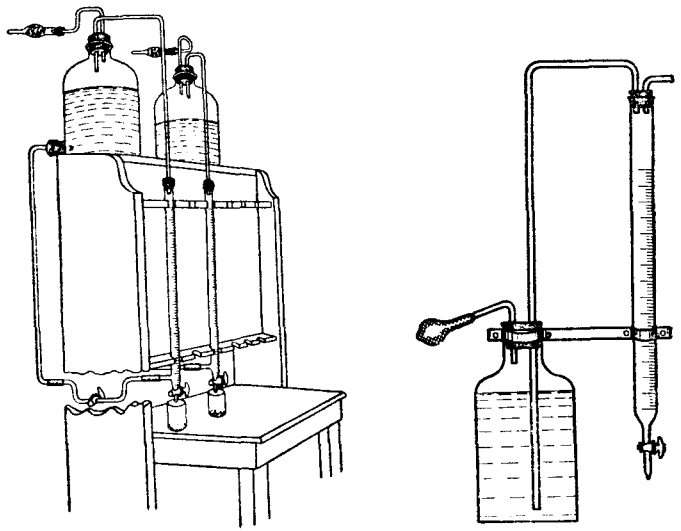
Поверхность жидкости в бюретке представляется широкой вогнутой полоской (мениск). *Отсчет проводят по нижнему краю мениска, при этом глаза наблюдателя должны находиться на уровне мениска.*

Если нижний край мениска переходит за то или иное деление бюретки, при отсчете оценивают на глаз также и сотые доли миллилитра, для этого удобно применять лупу. Таким образом, точность отсчетов по бюретке составляет около 0,02—0,03 *мл*. Следовательно, согласно правилу, приведенному § 15, отсчеты эти нужно записывать с двумя десятичными знаками (например, 24,00, а не 24,0 или 24).

---

* Если воронку не удалить, во время титрования с воронки может стечь оставшийся в ней раствор, и измерение объема окажется неточным.

Чтобы при отсчетах мениск выступал отчетливее и имел всегда один и тот же вид, полезно сзади бюретки поместить экран, сделанный из небольшого (около 5 × 5 *см*) куска картона, оклеенного белой бумагой, нижняя половина которой окрашена черной тушью. Если держать этот экран черной полосой вниз так, чтобы



а *б*

Рис. 31. Соединение бюреток со склянками, содержащими запасной раствор.

она начиналась приблизительно на миллиметр ниже мениска, последний вследствие отражения кажется темным и выступает отчетливее (рис. 32).

Иногда для большей точности отсчетов на задней стенке бюретки делают продольную узкую цветную полосу на молочно-белом фоне. Мениск искажает эту полосу, и она кажется поэтому как бы состоящей из двух сходящихся в одной точке углов (рис. 33). По этой точке и проводят отсчет.

Следует иметь в виду, что *погрешности в отсчетах по бюретке являются одним из важнейших источников ошибок при объемных определениях.* Относительная ошибка (см. § 13) такого отсчета при недостаточно тщательной работе вместо допустимой величины около 0,1% может легко достигнуть 0,3% и даже 0,5%. К этой ответственной операции следует относиться особенно внимательно.

Нужно строго следить за тем, чтобы *глаза наблюдателя при отсчетах находились на уровне нижнего края мениска.* В самом деле, нетрудно убедиться, что получаемые отсчеты заметно ме-

няются при изменении положения наблюдателя (рис. 34). Чтобы облегчить правильную установку положения глаз при отсчетах, можно применять следующий прием. Сзади бюретки помещают карманное зеркало и при отсчетах регулируют положение глаза так, чтобы ближайшее к мениску (снизу) деление бюретки совпадало со своим отражением в зеркале.

Выливать жидкость из бюретки необходимо не слишком быстро, так как иначе она не успевает стекать со стенок, и измерение объема становится неточным. По той же причине отсчет нужно делать не ранее чем через 30 *сек* после окончания титрования.

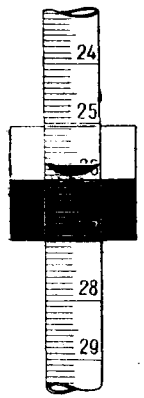


Рис. 32. Экран для отсчета показаний по бюретке.

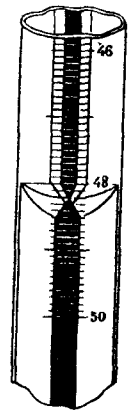


Рис. 33. Отсчет по бюретке с цветной полосой.

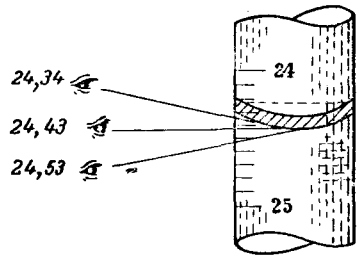


Рис. 34. Отсчеты по бюретке при различных положениях глаза.

Перед каждым титрованием нужно обязательно установить уровень жидкости в бюретке на нуле, т. е. пользоваться всегда одной и той же частью бюретки. Нетрудно понять, что при этом лучше всего компенсируются погрешности, допущенные при нанесении делений на бюретку.

Для получения достаточно точных результатов титрования необходимо, чтобы объем затрачиваемого на титрование раствора не превышал емкости бюретки и в то же время не был слишком мал (не меньше 10 *мл*). Действительно, в первом случае пришлось бы бюретку наполнять дважды, что повлекло бы за собой удвоение количества отсчетов и значительно снизило бы точность определения. Во втором случае неизбежные погрешности отсчетов составляли бы слишком большую часть от измеряемой величины. Например, ошибка в отсчете на 0,02 *мл* при общем объеме измеряемого раствора 20 *мл* составляет 0,1%, тогда как при объеме 2 *мл* она равняется уже 1%.

Обычно при титровании стараются брать такие объемы и концентрации титруемого раствора, чтобы на титрование его затрачивалось 20—30 *мл* соответствующего рабочего раствора.

Кроме описанных выше обыкновенных бюреток иногда применяют так называемые *весовые бюретки* (рис. 35). При употреблении их измерение объема раствора, затраченного на титрование, изменяется нахождением его массы путем взвешивания бюретки

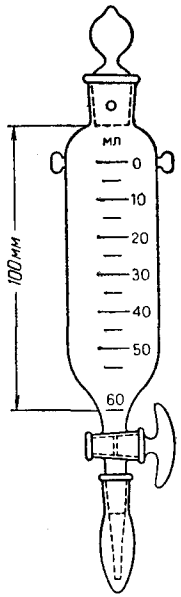


Рис. 35. Весовая бюретка.

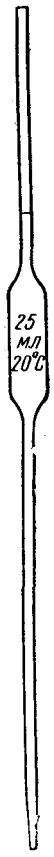


Рис. 36. Пипетка.



Рис. 37. Измерительная пипетка.

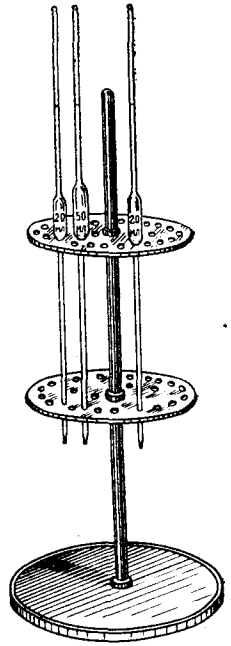


Рис. 38. Штатив для пипеток.

с раствором до и после титрования. Результаты при этом получаются, конечно, более точные, чем при употреблении обыкновенных бюреток. Например, измерить объем 30 *мл* с точностью до 0,01 *мл* обыкновенной бюреткой невозможно, тогда как весовой бюреткой это сделать весьма легко. В соответствии с этим точность измерения объема весовой бюреткой составляет около 0,01%, а обычной бюреткой — 0,1%.

Однако работа с весовыми бюретками занимает больше времени, чем работа с обычными бюретками, а поэтому ими пользуются только тогда, когда необходима особенно большая точность результатов анализа. Имеются бюретки для полумикрометода емкостью 10 *мл*, а для микрометода — емкостью 1—2 *мл*; деления этих бюреток соответствуют миллилитрам, их десятым и сотым долям; при отсчете на глаз (полезно применять лупу) оцениваются и тысячные доли миллилитра.

Пипетки. Пипетки служат для точного отмеривания каких-либо определенных объемов исследуемого раствора (или раствора реактива); они представляют собой длинные узкие трубки с расширением в середине (рис. 36). В верхней, узкой части пипетки имеется кольцевая метка, до которой пипетку наполняют жидкостью. Пипетки делают емкостью 100, 50, 25, 20, 10, 5 и 1 *мл*.

Перед наполнением пипетки исследуемым раствором ее тщательно моют для удаления жира и других загрязнений и дважды ополаскивают исследуемым раствором для удаления капель воды. После этого, держа верхнюю часть пипетки большим и средним пальцами правой руки и *глубоко* погрузив нижний конец пипетки в жидкость (иначе жидкость может попасть в рот), всасывают в пипетку раствор так, чтобы уровень жидкости в ней поднялся приблизительно на 2 *см* выше метки. Затем быстро закрывают верхнее отверстие пипетки слегка влажным (не мокрым) указательным пальцем и, чуть-чуть приоткрывая его, дают жидкости очень медленно стекать до тех пор, пока нижний край мениска не коснется метки (глаза должны находиться на уровне метки).

Пипетку переносят в заранее приготовленный для этой цели сосуд и, держа ее вертикально, дают жидкости вытечь. Затем прикасаются кончиком пипетки к стенке сосуда и ждут 15 *сек*. После этого вынимают пипетку из сосуда, не обращая внимания на остающуюся в ней каплю. *Выдувать эту каплю ни в коем случае не следует*. Полностью удалить из пипетки остающуюся в ней жидкость все равно нельзя, важно, чтобы количество ее было во всех случаях одинаковым. Это и достигается, если пользоваться всегда описанным выше способом опорожнения пипетки. Прибегая к выдуванию последней капли, такого постоянства условий, очевидно, не удается создать, так как сила, с которой это делают, будет в разных случаях различна.

Кроме обыкновенных пипеток употребляют иногда еще так называемые измерительные пипетки (рис. 37), напоминающие по форме бюретки и имеющие такую же калибровку.

После окончания работы пипетки промывают, помещают в специальный штатив (рис. 38) и для защиты от пыли закрывают их перевернутыми пробирками или ватными тампонами. Для работы выбирают пипетку в соответствии с объемом бюретки, применяемой для титрования, и концентрациями растворов.

Мерные колбы. Мерными колбами (рис. 39) пользуются для разбавления исследуемого раствора до определенного объема,

а также для приготовления титрованных растворов. Таким образом, в отличие от бюреток и пипеток мерные колбы рассчитаны обычно не на выливание, а на вмещение определенного объема жидкости *.

Мерные колбы представляют собой плоскодонные колбы с длинным узким горлышком, на которое нанесена круговая метка.

Как всякий измерительный сосуд, мерная колба перед употреблением должна быть тщательно вымыта. Так как мерные колбы

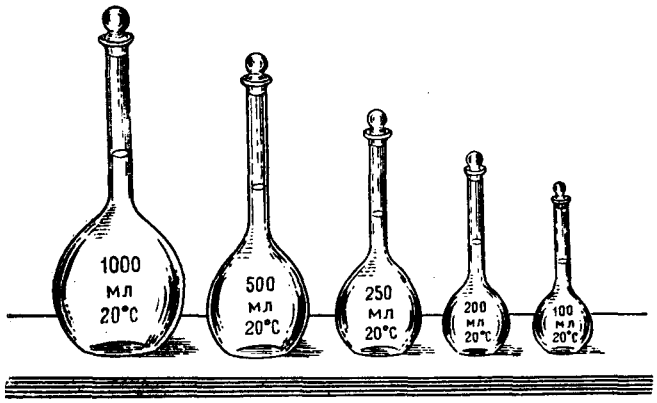


Рис. 39. Мерные колбы.

предназначены для разбавления определенного количества исследуемого раствора, обмывать их раствором, как это делается при работе с пипетками и бюретками, нельзя.

Наполняют мерную колбу сначала через воронку, а под конец при помощи капельной пипетки (рис. 40), жидкость из которой приливают по каплям до тех пор, пока нижний край мениска не коснется метки. Глаза наблюдателя при этом должны находиться на уровне метки мерной колбы, т. е. так, чтобы передняя (обращенная к работающему) половина ее закрывала заднюю. После доведения объема раствора до метки колбу следует закрыть пробкой и раствор тщательно перемешать. Нужно иметь в виду, что не разрешается нагревать растворы, находящиеся в мерных колбах.

Мерные цилиндры (рис. 41) непригодны для точного измерения объемов с нужной в титриметрическом анализе степенью точности. Поэтому их применяют лишь при отмеривании каких-либо

* Существуют также мерные колбы, рассчитанные на выливание определенного объема жидкости, но на практике их применяют редко.

вспомогательных растворов реактивов, объемы которых не учитывают при вычислении результатов анализа.

Каждый измерительный сосуд калибруется при определенной (обычно указанной на нем) температуре. Нормальной температурой считают 20 °С. Только при этой температуре емкость сосуда строго соответствует указанной. Поэтому при точной работе необходимо температуру соответствующей жидкости доводить до



Рис. 40. Капельная пипетка.

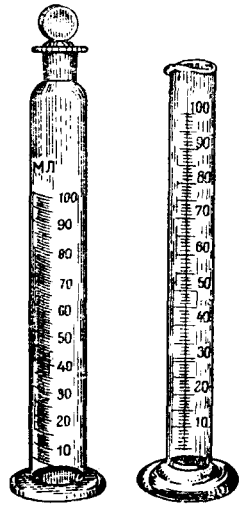


Рис. 41. Мерные цилиндры.

20 °С. Впрочем, для обычных аналитических работ разница в несколько градусов не имеет значения. Большая разница, однако, недопустима, и нужно всякий раз заботиться о том, чтобы жидкость, объем которой хотят измерить, успевала принять комнатную температуру.

§ 51. Проверка емкости мерной посуды

Вследствие неизбежных погрешностей при калибровании емкость всякого измерительного сосуда (даже при нормальной температуре) может несколько отличаться от номинальной. Но согласно стандарту ошибка для мерных колб *не должна превышать величины* $0{,}13/\sqrt[4]{V}$, а для пипеток $0{,}5/\sqrt[4]{V}$, где V — номинальная емкость их.

Фактически же при калибровании этих сосудов на заводе могут иногда остаться незамеченными и большие погрешности, далеко выходящие за пределы допустимого. Поэтому, для того чтобы исключить всякие случайности, аналитику необходимо предварительно проверить емкость той мерной посуды, с которой ему придется работать.

При калибровании и проверке измерительных сосудов о емкости их судят по массе вмещаемой ими (или выливаемой из них) воды. При этом приходится вводить ряд поправок.

1. При калибровании пользуются водой, имеющей какую-то другую температуру. Следовательно, нужно ввести поправку (обозначим ее через A) на изменение плотности воды с изменением температуры.

2. Объем, занимаемый взвешиваемой водой, значительно превышает объем разновесок. По закону Архимеда они теряют в своей массе меньше, чем вода. Поэтому вводят также поправку (B) на взвешивание в воздухе *.

3. Необходимо определить емкость сосуда при 20 °С, тогда как фактически его емкость измеряют при иной температуре. Следовательно, нужно ввести поправку (C) на изменение емкости сосуда с изменением температуры **.

Все эти поправки вычислены и сведены в табл. 6. Рассмотрим подробнее методику проверки емкостей отдельных видов измерительных сосудов.

Таблица 6. **Калибрование мерной посуды**

Температура, °С	Поправка A, *г*	Поправка B, *г*	Поправка C, *г*	Сумма поправок $A+B+C$	$1000-(A+B+C)$
15	0,87	1,07	0,13	2,07	997,93
16	1,03	1,07	0,10	2,20	997,80
17	1,20	1,07	0,08	2,35	997,65
18	1,38	1,06	0,05	2,49	997,51
19	1,57	1,06	0,03	2,66	997,34
20	1,77	1,05	0,00	2,82	997,18
21	1,98	1,05	—0,03	3,00	997,00
22	2,20	1,05	—0,05	3,20	996,80
23	2,43	1,04	—0,08	3,39	996,61
24	2,67	1,04	—0,10	3,61	996,39
25	2,92	1,03	—0,13	3,82	996,18
26	3,18	1,03	—0,15	4,06	995,94
27	3,45	1,03	—0,18	4,30	995,70
28	3,73	1,02	—0,20	4,55	995,45
29	4,02	1,02	—0,23	4,81	995,19
30	4,32	1,01	—0,25	5,08	994,92

Проверка емкости мерных колб. Предположим, что хотят проверить емкость *мерной колбы с номинальной емкостью 250 мл.* Тщательно вымыв и высушив колбу, помещают ее на левую чашку технических весов и рядом на ту же чашку кладут разновески соответственно номинальной емкости колбы, т. е. 250 *г*. Точно уравновешивают весы какой-либо тарой (дробью, разновесками из другого набора и т. п.). Когда равновесие достигнуто, весы арретируют и, не трогая тары, снимают с левой чашки весов разновески и колбу. Колбу наполняют до метки дистиллированной водой, после чего обтирают ее снаружи полотенцем и удаляют воду, смачивающую внутреннюю поверхность верхней части горла колбы (над меткой), свернутым в трубочку куском фильтровальной бумаги. Затем снова ставят колбу на левую чашку весов и уравновешивают их, помещая

* Вычисление поправки рассмотрено в § 8.

** Поправку находят по формуле:

$$V_{20} = V_t + 0{,}000025 V_t (20 - t)$$

где V_{20} и V_t — емкости сосуда при 20 и при t °С, а 0,000025 — коэффициент расширения стекла.

требуемое количество мелких разновесок на правую или на левую чашку весов, смотря по тому, которая из них легче *.

Допустим, на левую чашку весов положено 0,45 *г*. Это значит, что вода, находящаяся внутри колбы, весит на 0,45 *г* меньше, чем разновески, которые находились на этой чашке. Таким образом, масса воды равна 250 — 0,45 = 249,55 *г*.

Нетрудно вычислить, какой должна была бы быть в условиях опыта эта масса, если бы емкость колбы при 20 °С равнялась точно 250 *мл*.

Положим, что температура воды, наполняющей колбу, равна 24 °С. В последней графе табл. 6 против этой температуры стоит число 996,39. Оно показывает, сколько весит при 24 °С (взвешивание в воздухе) вода, вмещаемая каким-либо стеклянным сосудом, емкость которого при 20 °С равна точно 1 *л*.

Для объема 250 *мл* это дает соответственно 996,39 : 4 = = 249,10 *г*. Фактически же найденная масса (249,55 *г*) на 0,45 *г* больше указанной. Это значит, очевидно, что емкость данной колбы на 0,45 *мл* больше 250 *мл*, т. е. равна 250,45 *мл* **. Взвешивание воды в мерной колбе нужно производить не менее трех раз. Результаты взвешивания не должны отличаться более чем на 0,1 *г*.

Проверка емкости пипеток. Измерив температуру дистиллированной воды, набирают ее в пипетку до метки, после чего выливают воду в предварительно взвешенный бюкс. При этом поступают точно так же, как и в дальнейшем при работе с пипеткой, т. е. соблюдая все указанные в § 50 правила, в частности ни в коем случае не выдувая остающихся в пипетке капель жидкости. После этого бюкс закрывают крышкой и взвешивают. Взвешивание пустого бюкса и с водой проводят на аналитических весах с точностью до 0,001 *г*.

Опыт повторяют не менее трех раз (расхождения в результатах взвешивания не должны быть больше 0,005 *г*) и из полученных величин берут среднее. Емкость пипетки вычисляют так же, как емкость мерных колб.

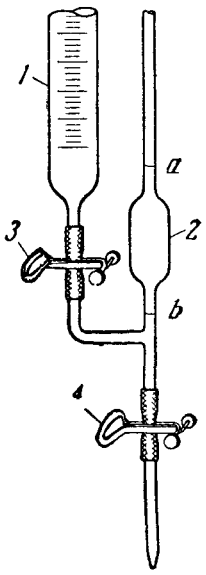


Рис. 42. Пипетка для калибрования бюреток: *1* — бюретка; *2* — пипетка; *3, 4* — зажимы.

Проверка емкости бюреток. Емкости бюреток проверяют либо последовательным взвешиванием вмещаемой ими до различных делений воды, либо с помощью специальной пипетки, присоединяемой к бюретке.

Первый способ аналогичен рассмотренному выше способу проверки емкости пипеток. Из проверяемой бюретки выливают воду в интервалах 0 — 5 *мл*, 0 — 10 *мл* и т. д. до 0 — 50 *мл* в предварительно взвешенный бюкс, каждый раз взвешивая его с точностью до 0,001 *г*. Исходя из найденных масс воды и ее температуры, обычным способом находят объемы и составляют таблицу поправок, которой и пользуются при работе с бюреткой.

При втором методе к проверяемой бюретке присоединяют, как показано на рис. 42, специальную пипетку *2*, которую прежде всего точно калибруют путем взвешивания вмещаемой ею между метками *a* и *b* воды. Взвешивание проводят на аналитических весах также с точностью до 0,001 *г* и повторяют не менее трех раз.

Найдя таким образом точную емкость пипетки, устанавливают уровень воды в ней на метке *b*, а в бюретке — точно на нуле. После этого, приоткрывая за-

* Здесь применяется *взвешивание по способу замещения* (см. § 8) для устранения погрешности от неравноплечести весов.

** Это вычисление можно сделать и иначе, а именно поделив найденную на опыте массу воды в объеме колбы (т. е. 249,55) на массу воды, отвечающей объему 1 *мл* ее при данных условиях. Она равна 0,001 от 996,39, т. е. 0,99639.

жим *3*, наполняют пипетку водой до метки *а*. Записав отсчет по бюретке, при помощи зажима *4* выливают из пипетки воду до метки *b* в подставленный стакан или колбу. Снова так же наполняют пипетку и делают отсчет по бюретке. Эту операцию повторяют до тех пор, пока не дойдут до последних делений бюретки.

Сравнивая отсчеты по бюретке с отвечающими им объемами (получаемыми путем умножения объема пипетки на число наполнений ее), составляют таблицу (табл. 7).

Таблица 7. **Калибрование бюретки**

Число наполнений бюретки	Объемы, *мл*		Разность обемов $V_2 - V_1$
	измеренные по бюретке V_1	измеренные пипеткой V_2	
1	2,02	1,99 *	—0,03
2	4,00	3,98	—0,02
3	5,99	5,97	—0,02
4	7,97	7,96	—0,01
5	9,94	9,95	+0,01

* Величина 1,99 *мл* — емкость пипетки (V_2), полученная при ее калибровании. Все остальные числа этой графы — произведения объема на число наполнений пипетки. Так, 9,95 = 1,99·5 и т. д.

Из этих данных, округляя отсчеты по бюретке, находят поправки для проверяемой бюретки:

Отсчеты по бюретке, *мл*	2	4	6	8	10
Поправки, *мл*	—0,03	—0.02	—0,02	—0,01	+0,01 и т. д.

В дальнейшем при работе с этой бюреткой в результаты вносят соответствующие поправки; можно также пользоваться графиком, построенным на основании результатов проверки бюретки в координатах отсчеты — поправка.

§ 52. Нормальность растворов. Грамм-эквивалент

Концентрацию растворов в титриметрическом анализе часто выражают через титр, т. е. указывают, сколько граммов растворенного вещества содержится в 1 *мл* раствора. Еще удобнее выражать их через нормальность.

Как известно, *нормальностью называется число, показывающее, сколько грамм-эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора.*

Из этого определения видно, что понятие «нормальность раствора» тесно связано с понятием «грамм-эквивалент», являющимся одним из важнейших понятий титриметрического анализа. Поэтому остановимся на нем подробнее.

Грамм-эквивалентом (г-экв) какого-либо вещества называется количество граммов его, химически равноценное (эквивалентное) одному грамм-атому (или грамм-иону) водорода в данной реакции.

Для нахождения грамм-эквивалента нужно написать уравнение реакции и вычислить, сколько граммов данного вещества отвечает в нем 1 грамм-атому или 1 грамм-иону водорода. Например, в уравнениях:

$$HCl + KOH \longrightarrow KCl + H_2O$$
$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

один грамм-эквивалент кислоты равняется одной грамм-молекуле — *моль* (36,46 *г*) HCl и одной грамм-молекуле CH_3COOH (60,05 *г*), так как именно эти количества указанных кислот соответствуют при реакции одному грамм-иону водорода, взаимодействующего с ионами гидроксила щелочи. Соответственно грамм-молекулы H_2SO_4 и H_3PO_4 при реакциях:

$$H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$
$$H_3PO_4 + 3NaOH \longrightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$$

отвечают двум (H_2SO_4) и трем (H_3PO_4) грамм-ионам водорода. Следовательно, грамм-эквивалент H_2SO_4 равен $^1/_2$ грамм-молекулы (49,04 *г*), а H_3PO_4 — $^1/_3$ грамм-молекулы (32,66 *г*).

Как известно, молекулы двух- и многоосновных кислот ионизируют ступенчато и могут участвовать в реакциях не всеми ионами водорода, а только частью их. Понятно, что и величины грамм-эквивалентов их должны быть в этих случаях иными, чем для приведенных выше уравнений.

Например, поскольку каждая молекула H_3PO_4 отдает в реакции:

$$H_3PO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

только 2 иона водорода, грамм-эквивалент ее составляет, очевидно, уже не $^1/_3$, а $^1/_2$ грамм-молекулы (49,00 *г*). Подобно этому, при реакции:

$$H_3PO_4 + NaOH \longrightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

он равен грамм-молекуле H_3PO_4 (97,99 *г*).

Таким образом, в отличие от грамм-молекулы грамм-эквивалент не представляет собой постоянного числа, но зависит от реакции, в которой данное вещество участвует. Поэтому в приведенном выше определении понятия грамм-эквивалентна следует обратить особое внимание на слова «в данной реакции».

Поскольку один грамм-ион (1 *г-ион*) OH^- реагирует с одним грамм-ионом H^+ и, следовательно, эквивалентен последнему, грамм-эквиваленты оснований находят аналогично, но с той лишь разницей, что грамм-молекулы их приходится в этом случае делить на число участвующих в реакции OH^--ионов. Например, грамм-эквиваленты оснований в реакциях:

$$KOH + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOK + H_2O$$
$$3Ba(OH)_2 + 2H_3PO_4 \longrightarrow Ba_3(PO_4)_2 + 6H_2O$$
$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

равны соответственно 1 *моль* KOH, $^1/_2$ *моль* $Ba(OH)_2$, $^1/_3$ *моль* $Al(OH)_3$.

При окислительно-восстановительных процессах происходит перераспределение электронов между атомами или ионами участвующих в них веществ. Именно: атомы (или ионы) восстановителя окисляются, т. е. теряют часть своих электронов, тогда как атомы (ионы) окислителя восстанавливаются, т. е. присоединяют эти электроны. Например, в реакции:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

восстановителем является $FeSO_4$ или, точнее, Fe^{2+}-ионы, которые, теряя по одному электрону, окисляются до Fe^{3+}-ионов:

$$Fe^{2+} - e \rightleftharpoons Fe^{3+}$$

Окислителем является $KMnO_4$ или, точнее, входящий в его состав MnO_4^-, восстанавливающийся при реакции до Mn^{2+} согласно схеме:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Поскольку электроны не могут существовать в растворе в свободном состоянии, атомы окислителя должны получить в общей сложности ровно столько электронов, сколько их отдают атомы восстановителя. Этим условием определяются как коэффициенты в уравнениях реакций окисления — восстановления, так и весовые отношения в этих реакциях. Отсюда ясно, что при подсчете величин грамм-эквивалентов окислителей и восстановителей следует исходить из количества электронов, получаемых или отдаваемых при реакции одной молекулой вещества.

Выше было указано, что при окислении $FeSO_4$ (в кислой среде) молекула $KMnO_4$ получает 5 электронов, т. е. столько, сколько их могут присоединить 5 H^+-ионов. Таким образом, 1 *г-ион* водорода в данной реакции эквивалентен $^1/_5$ *моль* $KMnO_4$ (т. е. 31,61 *г*). Это значение и является окислительным грамм-эквивалентом $KMnO_4$ в данной реакции.

Следовательно, для *нахождения окислительного грамм-эквивалента нужно грамм-молекулярный вес окислителя поделить на число электронов, получаемых при данной реакции одной молекулой его.* Так же находится и грамм-эквивалент восстановителей, с той лишь разницей, что в этом случае речь идет не о получаемых, а об отдаваемых одной молекулой восстановителя электронах. Например, восстановительный грамм-эквивалент $FeSO_4$ в рассматриваемой реакции равен 1 *моль* его, так как молекула $FeSO_4$ содержит 1 ион Fe^{2+}, теряющий 1 электрон.

При реакции:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 8KOH \longrightarrow 2MnO(OH)_2\downarrow + 2K_2CrO_4 + 3K_2SO_4 + 2H_2O$$

восстановительный грамм-эквивалент $Cr_2(SO_4)_3$ равен $^1/_6$ *моль*, поскольку каждый атом хрома повышает свою степень окисления с +3 до +6, т. е. теряет 3 электрона, а в молекуле $Cr_2(SO_4)_3$ содержатся 2 атома хрома и, следовательно, эта молекула в целом теряет 6 электронов. Что же касается $KMnO_4$, то окислительный грамм-эквивалент его в этой реакции, очевидно, равен уже не $^1/_5$, а $^1/_3$ грамм-молекулы, так как марганец понижает свою степень окисления с +7 до +4, т. е. получает 3 электрона. Следовательно, и при реакциях окисления — восстановления величина грамм-эквивалента зависит от реакции, в которой соответствующее вещество участвует.

Необходимо также отличать окислительные или восстановительные грамм-эквиваленты веществ от грамм-эквивалентов их в реакциях обмена. Например, восстановительный грамм-эквивалент $FeSO_4$, как мы видели выше, равен 1 *моль* его. Наоборот, в реакциях обмена:

$$FeSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

грамм-эквивалент $FeSO_4$ равен $^1/_2$ *моль*.

Наряду с грамм-эквивалентом в аналитической химии часто пользуются понятием миллиграмм-эквивалент. *Миллиграмм-эквивалент* (*мг-экв*) равен тысячной доле грамм-эквивалента (Э : 1000) и представляет собой *эквивалентный вес вещества, выраженный в миллиграммах*. Например, 1 *г-экв* HCl равен 36,46 *г*, а 1 *мг-экв* HCl составляет 36,46 *мг*. Грамм-эквиваленты H_2SO_4 и NaOH равны соответственно 49,04 *г* и 40,00 *г* этих веществ, а миллиграмм-эквиваленты — таким же количествам миллиграммов их.

Из понятия об эквиваленте как о химически равноценном количестве следует, что грамм-эквиваленты представляют собой как раз те весовые количества веществ, которыми они вступают в реакции друг с другом. Например, на нейтрализацию 1 *г-экв* любой кислоты пойдет 1 *г-экв* любой щелочи. Совершенно так же, если количества веществ выражены в миллиграмм-эквивалентах, то на нейтрализацию 1 *мг-экв* любой кислоты расходуется 1 *мг-экв* любой щелочи, на осаждение 15 *мг-экв* $AgNO_3$ требуется ровно столько же миллиграмм-эквивалентов любого растворимого хлорида и т. д.

Очевидно, что и при титровании, поскольку его заканчивают в точке эквивалентности, затрачиваются одинаковые количества грамм-эквивалентов (или миллиграмм-эквивалентов) титруемого и титрующего веществ. На этом равенстве основано вычисление результатов титриметрических определений, если концентрации растворов выражены через их нормальность.

Растворы, содержащие 1 г-экв вещества в 1 л, называются нормальными (или однонормальными). Так, однонормальный раствор серной кислоты содержит 98,08 : 2 = 49,04 *г* H_2SO_4 в 1 *л*,

однонормальный раствор перманганата содержит $158{,}04 : 5 = 31{,}61$ *г* $KMnO_4$ в 1 *л* и т. д. Очевидно, что 1 *мг-экв* указанных веществ, составляющий 0,001 *г-экв*, находится в 1 *мл* однонормальных растворов этих веществ. Следовательно, *нормальность раствора показывает, сколько грамм-эквивалентов вещества содержится в 1 л или сколько миллиграмм-эквивалентов его содержится в 1 мл раствора.*

Однонормальные растворы мало пригодны для целей титриметрического анализа как слишком концентрированные. В прибавляемой при титровании ими последней капле раствора содержалось бы, очевидно, довольно много соответствующего вещества, и поэтому так называемая *капельная ошибка титрования* была бы велика.

Это относится и к вдвое более разбавленным — полунормальным растворам (0,5 н.). Гораздо чаще пользуются в десять раз более разбавленными — децинормальными (0,1 н.) или даже в 50 раз более разбавленными — двусантинормальными (0,02 н.) растворами. Первые содержат 0,1, а вторые 0,02 *г-экв* соответствующего вещества в 1 *л* (или такое же количество миллиграмм-эквивалентов в 1 *мл*).

Удобство пользования точно 0,1 н. или точно 0,02 н. и т. д. растворами заключается в том, что *при одинаковой нормальности растворов реакции идут между равными объемами их.* Например, на титрование 25,00 *мл* 0,1 н. раствора любой щелочи пойдет как раз такой же объем 0,1 н. раствора любой кислоты и т. д.

Причину этого понять нетрудно. В 1 *мл* 0,1 н. раствора любого вещества содержится 0,1 *мг-экв*, а в 25 *мл* $0{,}1 \cdot 25 = 2{,}5$ *мг-экв*. Поскольку при титровании на реакцию затрачивается всегда одинаковое количество миллиграмм-эквивалентов обоих реагирующих веществ, она должна протекать между равными объемами 0,1 н. растворов их. Это справедливо и во всех других случаях, когда для реакции берут растворы одинаковой нормальности.

Если нормальность растворов различна, то раствора, нормальность которого больше, пойдет при титровании в соответствующее число раз меньше по объему. Например, на нейтрализацию 20 *мл* 0,1 н. раствора кислоты расходуется 20 *мл* 0,1 н., или 10 *мл* 0,2 н., или 5 *мл* 0,4 н. раствора щелочи и т. д. Следовательно, *затрачиваемые при титровании объемы растворов обратно пропорциональны их нормальностям.* Если объем и нормальность одного из растворов, реагирующих между собой при титровании, обозначить соответственно через V_1 и N_1, а другого через V_2 и N_2, то можно написать:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \quad \text{или} \quad N_1V_1 = N_2V_2$$

Другими словами, *произведение объема раствора, затрачиваемого при титровании, на его нормальность есть величина постоянная для обоих реагирующих веществ.* Это видно из того, что произведения N_1V_1 и N_2V_2 представляют количества миллиграмм-эквивалентов обоих реагирующих веществ, затраченные при титровании. Поэтому величины этих произведений должны быть равны между собой.

Несмотря на удобство пользования растворами определенной нормальности, на практике наряду с ними нередко применяют так называемые *эмпирические* растворы. Концентрации их не находятся в какой-либо простой зависимости от величины грамм-эквивалента, но определяются теми или иными соображениями практического характера.

Например, применяя данный титрованный раствор для массовых определений какого-либо элемента, целесообразно концентрацию раствора подобрать так, чтобы 1 *мл* этого раствора соответствовал точно 0,01 *г* или 0,001 *г* и т. д. определяемого вещества. Тогда по затраченному при титровании объему раствора можно непосредственно, без каких бы то ни было вычислений находить весовое количество определяемого вещества в граммах.

Еще удобнее концентрацию рабочего раствора сделать такой, чтобы затрачиваемый на реакцию объем его (при данной навеске исследуемого вещества) показывал процентное содержание соответствующего вещества или элемента в этой навеске. Очевидно, что употребление эмпирических растворов при массовых анализах представляет большие удобства, вследствие чего такими растворами часто пользуются в производственных лабораториях.

§ 53. Приготовление титрованных растворов. Способы титрования

Титрованными растворами называются растворы точно известной концентрации. Существует два способа приготовления титрованных растворов.

1. Берут на аналитических весах точную навеску соответствующего вещества, растворяют ее в мерной колбе и доводят объем раствора водой до метки. Зная массу растворенного вещества (g) и объем полученного раствора (V), нетрудно вычислить его титр. Он равен, очевидно:

$$T = \frac{g}{V}$$

Титрованные растворы, полученные таким образом, называются растворами с приготовленным титром, или стандартными (точными) растворами. Их применяют в титриметрии как стандартные растворы для количественного определения тех или иных веществ и для установки титров других растворов.

Понятно, что описанный способ приготовления титрованных растворов применим далеко не всегда. Его нельзя применять для приготовления титрованных растворов таких веществ, как HCl,

NaOH и т. д. Действительно, точная концентрация водных растворов HCl всегда неизвестна. Следовательно, даже взяв точную навеску этого раствора, нельзя рассчитать, сколько граммов хлористого водорода она содержит. То же относится и к NaOH, который жадно поглощает из воздуха CO_2 и пары воды, причем его масса изменяется. Поэтому количество NaOH во взятой навеске также не будет точно известно.

Из этих примеров следует, что описанным выше способом можно готовить титрованные растворы только тех веществ, которые удовлетворяют требованиям, приведенным ниже.

Вещество должно быть химически чистым, т. е. не должно содержать посторонних примесей в таких количествах, которые могут повлиять на точность анализов (не более 0,05—0,1%).

Состав вещества должен строго соответствовать формуле. Например, кристаллогидраты должны содержать ровно столько воды, сколько соответствует их формулам.

Вещество должно быть устойчивым при хранении и в твердом виде, и в растворе, так как иначе легко нарушилось бы то соответствие состава формуле, о котором говорилось выше.

Желательна возможно большая величина грамм-эквивалента вещества, что позволяет увеличить точность установления нормальности раствора.

Удовлетворяющие указанным требованиям вещества называются *исходными* или *стандартными*, так как пользуясь ими, устанавливают титры всех остальных веществ.

2. Если вещество не удовлетворяет перечисленным выше требованиям, то сначала готовят раствор его приблизительно нужной нормальности. Параллельно с этим готовят титрованный раствор какого-нибудь подходящего исходного вещества. Далее один из растворов оттитровывают другим и, зная концентрацию раствора исходного вещества, вычисляют точную концентрацию приготовленного раствора.

Например, концентрацию раствора NaOH устанавливают в результате титрования им раствора щавелевой кислоты. Щавелевая кислота может быть путем перекристаллизации получена химически чистой, строго отвечающей своей формуле $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. В соответствии с этим концентрацию ее раствора находят делением величины точной навески на объем раствора.

Титрованные растворы, концентрацию которых находят (как для NaOH) в результате титрования или весовым анализом раствора, называются *стандартизированными растворами*, растворами с установленным титром, иногда их называют «рабочими» растворами.

Отсюда ясно, какое большое значение имеют в титриметрическом анализе исходные вещества. Чем лучше они отвечают перечисленным выше требованияем, тем точнее могут быть установлены

концентрации «рабочих» растворов (т. е. титрованных растворов, применяемых при определениях) и тем меньше будет погрешность этих определений.

Концентрацию рабочих растворов не всегда устанавливают по исходным веществам. Например, установить концентрацию раствора NaOH можно также путем титрования его раствором HCl, концентрация которого установлена по соответствующему исходному веществу. Такой метод удобен в том отношении, что при нем уменьшается число исходных веществ и, следовательно, экономится время, затрачиваемое на их очистку. Однако он менее точен, так как погрешности, допускаемые при установке отдельных концентраций, при этом суммируются.

Иногда концентрацию устанавливают путем гравиметрического анализа раствора. Например, концентрацию раствора HCl можно установить по массе осадка AgCl, полученного при действии на определенный объем раствора HCl раствором $AgNO_3$. Точно так же для установления концентрации раствора H_2SO_4 можно подействовать на определенный его объем раствором $BaCl_2$ и взвесить полученный осадок $BaSO_4$ и т. д.

Наконец, при анализе природных соединений или продуктов производства вместо исходных веществ для установки концентрации титрованных растворов чаще пользуются так называемыми стандартными образцами. Стандартные образцы представляют собой образцы того материала, который будут анализировать при помощи данного титрованного раствора, но с точно известным содержанием определяемого элемента. Например, при определении марганца в сталях концентрацию употребляемого при этом раствора арсенита натрия Na_3AsO_3 устанавливают по навеске стандартного образца стали с точно известным содержанием марганца. При определении концентрации раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, предназначаемого для определения меди в бронзах, употребляют стандартный образец бронзы с точно известным содержанием меди и т. д.

Применение стандартных образцов для определения концентраций растворов удобно в том отношении, что все предшествующие титрованию операции анализа (равно как и присутствующие в растворе посторонние вещества) одни и те же и при определении концентрации, и при выполнении анализов. Поэтому влияние всех этих факторов на результатах анализа не отражается, и точность анализов повышается.

Сказанное об определении концентрации по стандартным образцам иллюстрирует значение одного из основных правил титриметрического анализа, которое можно формулировать так: *концентрацию рабочих растворов нужно устанавливать по возможности в точно таких же условиях, какие будут при выполнении анализов.*

Действительно, при этом условии все систематические ошибки определения будут совершенно одинаковыми в обоих случаях и на результате определения не отразятся.

Для получения титрованных растворов на практике часто пользуются имеющимися в продаже «фиксаналами». Они представляют собой запаянные в стеклянную ампулу точно отвешенные количества различных твердых веществ или точно отмеренные объемы титрованных растворов, необходимые для изготовления 1 *л* раствора точно известной нормальности, например 0,1 н., 0,05 н. и т. д. Приготовление титрованного раствора из фиксанала сводится к тому, чтобы количественно перенести содержимое ампулы в мерную колбу емкостью 1 *л*, после чего растворить вещество и полученный раствор разбавить до метки водой. Для перенесения вещества из ампулы в мерную колбу в горло мерной колбы вставляют воронку, снабженную острием, о которое пробивают тонкое дно предварительно тщательно вымытой ампулы. Чтобы полностью удалить из ампулы вещество, пробивают далее заостренной стеклянной палочкой стенку ампулы в углублении, находящемся в верхней ее части. Через образовавшееся отверстие тщательно ополаскивают внутренность ампулы струей воды из промывалки, промывают воронку и, удалив ее, доводят объем жидкости в колбе водой до метки.

Титрование как при определении концентраций рабочих растворов, так и при выполнении анализов можно проводить двумя различными способами.

1. Навеску исходного (или анализируемого) вещества растворяют в мерной колбе, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают раствор, многократно перевертывая закрытую пробкой мерную колбу. Пипеткой отбирают отдельные порции раствора, содержащие какую-то определенную или, как говорят, *аликвотную* часть навески, и титруют их. Такой способ работы называется *методом пипетирования.*

2. Берут отдельные, близкие по величине навески исходного (или анализируемого) вещества и, растворив каждую из них в произвольном объеме воды, целиком титруют получаемые при этом растворы. Такой способ работы называется *методом отдельных навесок.*

Нетрудно видеть, что метод отдельных навесок, при котором объем измеряют только один раз (бюреткой), должен давать более воспроизводимые результаты, чем метод пипетирования, при котором объем измеряют три раза (мерной колбой, пипеткой и бюреткой) *. Что касается метода пипетирования, то он требует меньшей затраты времени вследствие уменьшения количества взвешиваний.

* Сказанное справедливо, однако, только при условии, если не приходится брать для титрования слишком малых навесок, так как это сильно увеличивает относительную ошибку взвешивания.

§ 54. Вычисления при приготовлении и разбавлении растворов

В титриметрии приходится проводить различные расчеты для приготовления или разбавления растворов, перехода от одних способов выражения их концентраций к другим и т. п.

Как известно, *под концентрацией раствора понимают количество вещества, растворенного в единице объема (или массы) раствора.* В качестве единицы объема раствора принимают обычно 1 *л*, количество же растворенного вещества выражают чаще всего либо в молях (т. е. в грамм-молекулах), либо в грамм-эквивалентах. В первом случае получают молярную концентрацию, или молярность раствора, а во втором — его нормальность. Переход от одной из них к другой весьма несложен — нужно только знать, какую часть молекулярного веса составляет эквивалент соответствующего вещества. Рассмотрим следующие примеры.

Пример 1. Чему равна молярность 0,3 н. раствора $Al_2(SO_4)_3$?

Решение. Грамм-эквивалент $Al_2(SO_4)_3$ равен $^1/_6$ *моль*. Следовательно, чтобы узнать, сколько молей содержится в 0,3 *г-экв* этой соли, нужно 0,3 умножить на $^1/_6$. Таким образом

$$M = N \cdot \frac{1}{6} = 0{,}3 \cdot \frac{1}{6} = 0{,}05$$

т. е. молярность данного раствора равна 0,05.

Пример 2. Чему равна нормальность 0,2 *М* раствора $Bi(NO_3)_3$?

Решение. Поскольку грамм-молекула $Bi(NO_3)_3$ соответствует 3 *г-иона* H^+, грамм-эквивалент этой соли равен $^1/_3$ *моль*. Следовательно, 1 *М* раствор является 3 н., а 0,2 *М* раствор — соответственно $0{,}2 \cdot 3 = 0{,}6$ н.

Некоторое осложнение в расчеты, связанные с концентрациями растворов, вносит то обстоятельство, что, наряду с указанными способами выражения концентраций, на практике часто применяют *процентные концентрации.* Следует помнить, что, если нет особых указаний, *под процентной концентрацией понимают число весовых частей растворенного вещества в 100 весовых частях раствора.* Например, выражение «3%-ный раствор NaCl» значит, что в каждых 100 *г* раствора содержится 3 *г* NaCl и 97 *г* воды.

При переходе от процентной концентрации к молярной или нормальной необходимо учитывать плотность раствора. Как известно из физики, между массой тела (P), его плотностью (ρ) и объемом (V) существует следующее соотношение:

$$P = V\rho \quad \text{или} \quad V = \frac{P}{\rho}$$

Рассмотрим числовые примеры.

Пример 3. Чему равна нормальность 20,0%-ного раствора серной кислоты?

Решение. Прежде всего найдем по справочнику плотность 20,0%-ного раствора H_2SO_4. Она равна (округленно) 1,14 *г/см*^{3}. Далее вычислим объем, занимаемый 100 *г* 20,0%-ного раствора H_2SO_4:

$$V = \frac{P}{\rho} = \frac{100}{1{,}14} = 87{,}7 \text{ мл}$$

Теперь вычислим, сколько граммов H_2SO_4 содержит 1 *л* 20,0%-ного раствора серной кислоты:

87,7 *мл* содержит 20,0 *г* H_2SO_4

1000 *мл* „ *x* *г* H_2SO_4

откуда

$$x = \frac{1000 \cdot 20{,}0}{87{,}7} = 228 \text{ г}$$

Остается рассчитать, сколько грамм-эквивалентов составляет найденное количество H_2SO_4. Так как грамм-эквивалент H_2SO_4 равен половине грамм-молекулярного веса, т. е. 49,04 *г*, то

$$N = \frac{228}{49{,}04} = 4{,}65$$

Таким образом, 20,0%-ный раствор серной кислоты является приблизительно 4,65 н. Молярность данного раствора равна 4,65 : 2 = 2,32.

При приготовлении титрованных растворов кислот, например 0,1 н. раствора HCl или H_2SO_4, исходят из соответствующих растворов концентрированных кислот. При этом на основании их плотности и отвечающей ей процентной концентрации вычисляют, какой объем соответствующей кислоты нужно взять для получения заданного объема рабочего раствора. С методикой вычислений, проводимых в подобных случаях, познакомимся на следующем числовом примере.

Пример 4. Сколько миллилитров концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 *г/см*^{3}, содержащей (округленно) 96% H_2SO_4, нужно взять для приготовления 5 *л* приблизительно 0,1 н. раствора?

Решение. Вычислим прежде всего, сколько граммов безводной H_2SO_4 потребуется для приготовления заданного объема 0,1 н. раствора. Так как грамм-эквивалент H_2SO_4 равен M : 2 = 49 *г*, а в 1 *л* 0,1 н. раствора содержится 0,1 *г-экв*. то общее количество требующейся H_2SO_4 равно:

$$x = 0{,}1 \cdot 49 \cdot 5 \approx 25 \text{ г}$$

Вычислим далее, в каком количестве 96%-ной серной кислоты содержится это количество безводной H_2SO_4:

в 100 *г* 96%-ной кислоты содержится 96 *г* H_2SO_4

в *y* *г* 96%-ной „ „ 25 *г* H_2SO_4

откуда

$$y = \frac{25 \cdot 100}{96} = 26 \text{ г}$$

Теперь от найденного весового количества 96%-ной серной кислоты перейдем к ее объему:

$$V = \frac{26}{1{,}84} = 14 \text{ мл}$$

Следовательно, для того чтобы приготовить 5 *л* приблизительно 0,1 н. раствора серной кислоты, нужно отмерить (маленькой мензуркой) около 14 *мл* концентрированной H_2SO_4 плотностью 1,84 *г/см*^{3} и разбавить ее водой (вливая кислоту в воду) до объема 5 *л*.

Рассмотрим теперь примеры вычислений при разбавлении растворов от одной нормальности до другой или от одной процентной концентрации до другой.

Пример 5. До какого объема нужно разбавить 50,0 *мл* 2 н. раствора HCl, чтобы превратить его в 0,3 н. *?

Решение. В § 55 было показано, что произведение объема раствора на его нормальность представляет собой число миллиграмм-эквивалентов соответствующего вещества в этом объеме раствора. Если раствор разбавлять, то его объем и нормальность будут изменяться, но общее количество миллиграмм-эквивалентов растворенного вещества останется постоянным. Отсюда следует, что при разбавлении раствора, как и при титровании, оказывается справедливым равенство:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

Применяя его к рассматриваемому случаю, получим:

$$V \cdot 0{,}3 = 50{,}0 \cdot 2$$

откуда

$$V = \frac{50{,}0 \cdot 2}{0{,}3} = 333 \text{ мл}$$

Таким образом, чтобы превратить 2 н. раствор HCl в 0,3 н., нужно 50,0 *мл* 2 н. раствора разбавить до 333 *мл* водой.

Пример 6. В каком объеме 1 н. раствора содержится столько же растворенного вещества, сколько в 30 *мл* 0,2 н. раствора?

Решение. Так как количество вещества в обоих растворах одинаково, то произведения объемов растворов на их нормальность должны иметь одно и то же значение. Следовательно

$$V \cdot 1 = 30 \cdot 0{,}2 \quad \text{и} \quad V = 6 \text{ мл}$$

Для пересчета данного раствора известной нормальности на эквивалентный ему объем 1 н. раствора нужно данный объем раствора умножить на его нормальность.

Пример 7. В каком отношении по массе и по объему нужно смешать 54%-ный раствор азотной кислоты (плотностью 1,33 *г/см*^{3}) с 14%-ным раствором ее (плотностью 1,08 *г/см*^{3}), чтобы получить 20%-ный раствор.

Решение. Обозначим массу первого раствора через *x*, а массу второго раствора через *y*. Общая масса смеси будет равна $(x + y)$ *г*. Вычислим, сколько граммов чистой (безводной) HNO_3 содержится в *x* *г* 54%-ной кислоты. В 100 *г* ее содержится 54 *г*, в 1 *г* — 54/100 *г*, а в *x* *г* содержится $54x/100$ *г* HNO_3. Так же найдем, что в *y* *г* 14%-ной кислоты содержится $14y/100$ *г* HNO_3 и в $(x + y)$ *г* 20%-ного раствора (смеси) содержится $(x + y)$ 20/100 *г* HNO_3. Но сколько было HNO_3 до смешения, столько же ее осталось и после смешения. Следовательно, можно составить уравнение:

$$\frac{54x}{100} + \frac{14y}{100} = \frac{20(x + y)}{100}$$

или

$$54x + 14y = 20x + 20y$$

Преобразовав его, получим:

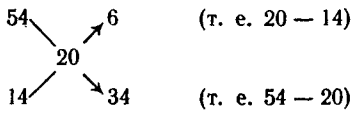
$$\frac{x}{y} = \frac{20 - 14}{54 - 20}$$

* В этой и подобных ей задачах концентрации (2 н. и 0,3 н.) условно приняты за точные величины. Ответ должен быть получен с точностью, достаточной для практических целей (1 *мл* или 0,1 *мл*).

Найденный результат показывает, что для получения 20%-ного раствора HNO_3 нужно на 20—14 = 6 весовых частей 54%-ной кислоты взять 54 — 20 = 34 весовые части 14%-ной кислоты. От полученных весовых отношений легко перейти к объемным отношениям. Действительно, 6 *г* 54%-ной кислоты занимают объем 6 : 1,33 = 4,5 *мл*, а 34 *г* 14%-ной кислоты — объем 34 : 1,08 = 31,5 *мл*. Следовательно, к каждым 4,5 *мл* 54%-ной HNO_3 нужно прибавить 31,5 *мл* 14%-ной HNO_3.

Зная объемные отношения между смешиваемыми растворами, нетрудно рассчитать, сколько одного из растворов потребуется взять на заданный объем другого раствора. Так, на 100 *мл* 54%-ной HNO_3 нужно взять 31,5 · 100/4,5, т. е. 700 *мл* 14%-ной HNO_3.

На практике при вычислении весовых отношений между смешиваемыми растворами пользуются очень удобным графическим приемом, показанным на приведенной ниже схеме:



(т. е. 20 — 14)

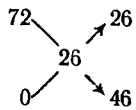
(т. е. 54 — 20)

Как видно из этой схемы, при ее составлении слева пишут одну под другой процентные концентрации обоих исходных растворов, а в центре — конечную концентрацию получаемой смеси. Справа, по противоположным концам диагоналей (т. е. крест на крест), помещают разности между каждой из начальных концентраций и конечной (или наоборот), причем от большего числа отнимают меньшее. Каждая из полученных разностей показывает весовое количество того из растворов, процентная концентрация которого написана на той же горизонтальной строке. Так, в данном случае схема показывает, что на 6 весовых частей 54%-ной кислоты нужно взять 34 весовые части 14%-ной кислоты.

Тем же приемом можно пользоваться и при расчетах для разбавления растворов водой. Соответствующая воде процентная концентрация принимается равной нулю. Сказанное иллюстрируется следующим примером.

Пример 8. Сколько воды нужно прибавить к 100 *мл* 72%-ной серной кислоты (плотностью 1,63 *г/см*^{3}), чтобы превратить ее в 26%-ную?

Решение. Пользуясь описанным выше графическим приемом, находим весовые отношения между раствором 72%-ной кислоты и водой:



Таким образом, на 26 весовых частей 72%-ного раствора кислоты нужно взять 46 весовых частей воды. Теперь переходим к объемным отношениям:

$$V_{H_2SO_4} : V_{H_2O} = \frac{26}{1{,}63} : \frac{46}{1} = 16 : 46$$

Составляем пропорцию:

к 16 *мл* H_2SO_4 нужно прибавить 46 *мл* H_2O

к 100 *мл* H_2SO_4 „ „ *x мл* H_2O

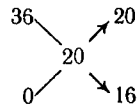
и окончательно:

$$x = \frac{46 \cdot 100}{16} \approx 290 \text{ мл}$$

Пример 9. Сколько воды нужно прибавить к 200 *мл* соляной кислоты плотностью 1,18 *г/см*^{3}, чтобы получить кислоту с плотностью 1,10 *г/см*^{3}?

Решение. Эта задача совершенно аналогична рассмотренной выше. Разница заключается в том, что процентные концентрации здесь не даны, и их придется найти по справочнику. Кислота плотностью 1,18 *г/см*^{3} содержит 36% HCl, а кислота плотностью 1,10 *г/см*^{3} содержит 20% HCl.

Зная это, можем написать:



Следовательно, на 20 *г* раствора HCl плотностью 1,18 *г/см*^{3} нужно взять 16 *г* воды. Переходя к объемам, получим для HCl объем 20 : 1,18% = 17 *мл*, а для воды — 16 *мл*.

Составляем пропорцию:

на 17 *мл* HCl нужно взять 16 *мл* H_2O

на 200 *мл* HCl „ „ *x мл* H_2O

и окончательно

$$x = \frac{200 \cdot 16}{17} = 190 \text{ мл}$$

§ 55. Вычисления результатов определений в титриметрическом анализе

Рассмотрим ход вычисления результатов определений в титриметрическом анализе при различных способах выражения концентраций рабочих растворов. Начнем с наиболее употребительного метода, основанного на применении растворов определенной нормальности.

Вычисления при выражении концентраций через нормальность. Ход вычислений различен в зависимости от того, каким методом пользуются при определении — методом пипетирования или методом отдельных навесок.

Вычисления в методе пипетирования. Сколько было $Ba(OH)_2$, если после растворения его в мерной колбе емкостью 250,0 *мл* и разбавлении раствора водой до метки на титрование 20,00 *мл* полученного раствора израсходовано 22,40 *мл* 0,09884 н. раствора HCl?

Выше было сказано, что произведения объемов на нормальность должны иметь одинаковое значение для обоих реагирующих

при титровании растворов. Следовательно, обозначив нормальность раствора $Ba(OH)_2$ через N, можно написать:

$$20{,}00N = 22{,}40 \cdot 0{,}09884$$

откуда

$$N = \frac{22{,}40 \cdot 0{,}9884}{20{,}00} = 0{,}1108$$

Если бы раствор $Ba(OH)_2$ являлся рабочим титрованным раствором, т. е. был бы нужен лишь для титрования каких-либо других растворов, то полученный результат вполне характеризовал бы концентрацию этого раствора и никаких других вычислений можно было бы не делать.

Но в данном случае нужно узнать количество $Ba(OH)_2$ в 250,0 *мл* исследуемого раствора. Для этого можно по найденной нормальности $Ba(OH)_2$ вычислить титр его и умножить последний на 250.

Так как грамм-эквивалент $Ba(OH)_2$ равен $M:2$, т. е. 85,68 *г*, то 1 *л* 0,1108 н. раствора его содержит $0{,}1108 \cdot 85{,}68$ *г* $Ba(OH)_2$. Следовательно, титр раствора $Ba(OH)_2$ равен:

$$T_{Ba(OH)_2} = \frac{0{,}1108 \cdot 85{,}68}{1000} = 0{,}009491 \text{ } г/мл$$

250,0 *мл* такого раствора содержат:

$$Q = VT = 250{,}0 \cdot 0{,}009491 = 2{,}373 \text{ } г \text{ } Ba(OH)_2$$

Вычислять титр здесь не обязательно, можно сразу рассчитать количество $Ba(OH)_2$ в 250 *мл* (т. е. в 0,25 *мл*) раствора следующим путем:

$$Q = 0{,}1108 \cdot 85{,}68 \cdot 0{,}2500 = 2{,}373 \text{ } г$$

Подобные вычисления нужно делать с необходимой точностью. Так как объемы измеряют бюреткой с точностью до сотых долей миллилитра, причем получаются числа с четырьмя значащими цифрами (например, 18,76 или 24,60 *мл* и т. д.), то четыре значащие цифры должны содержать и вычисляемые значения нормальности, титра, количества определяемого вещества и т. д.

В данном примере нельзя было бы значение нормальности (0,1108) округлить до 0,111 или значение титра (0,009491) — до 0,0095, так как это понизило бы точность определения; точность отсчета по бюретке 0,01 *мл* отвечает количеству определяемого вещества $0{,}1108 \cdot 0{,}01 \cdot 0{,}2500 = 0{,}003$ *г*. Следовательно, третье число после запятой уже недостоверно. Так же не имело бы смысла в окончательном результате анализа вместо 2,373 писать 2,3735, потому что в этом случае недостоверными были бы не одна, а две последние цифры (35) (см. § 15).

Вычисления в методе отдельных навесок. 1. Чему равны нормальность и титр раствора NaOH, если при титровании

им навески 0,1590 *г* щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ х. ч. (растворенной в произвольном объеме воды) затрачено 24,60 *мл* раствора NaOH.

Очевидно, что при решении рассматриваемой задачи применить уравнение $N_1V_1 = N_2V_2$ уже нельзя, так как известен объем только одного из растворов (NaOH), а вместо нормальности раствора щавелевой кислоты дана ее навеска. Так как при всяком титровании затрачивается одинаковое число грамм-эквивалентов обоих реагирующих веществ, нужно подсчитать число грамм-эквивалентов NaOH и $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и приравнять их друг другу. При этом получится уравнение, из которого легко вычислить искомую нормальность раствора NaOH.

Щавелевая кислота в данной реакции превращается в среднюю соль $Na_2C_2O_4$, т. е. ведет себя как кислота двухосновная. Следовательно, грамм-эквивалент щавелевой кислоты равен $^1/_2$ грамм-молекулы ее, т. е. 63,03 *г*. Во взятой навеске щавелевой кислоты содержится $0{,}1590 : 63{,}03$ *г-экв*. С другой стороны, если искомая нормальность раствора NaOH равна N, то это значит, что в 1 *л* его содержится N *г-экв*, а в 1 *мл* $N:1000$ *г-экв* NaOH.

Следовательно, в затраченных на титрование 24,60 *мл* раствора едкого натра содержится:

$$\frac{24{,}60N}{1000} \text{ } г\text{-экв NaOH}$$

Составим уравнение:

$$\text{число } г\text{-экв NaOH} = \text{число } г\text{-экв } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$$

$$\frac{24{,}60N}{1000} = \frac{0{,}1590}{63{,}03}$$

Решая его, получим:

$$N = \frac{0{,}1590 \cdot 1000}{24{,}60 \cdot 63{,}03} = 0{,}1026$$

Таким образом, нормальность раствора NaOH равна 0,1026. Отсюда легко найти и титр NaOH. Он равен:

$$T_{NaOH} = \frac{0{,}1026 \cdot 39{,}99}{1000} = 0{,}004103 \text{ } г/мл$$

2. Сколько было уксусной кислоты в растворе, если на титрование его израсходовано 20,50 *мл* 0,1145 н. раствора NaOH?

Рассуждая по-прежнему, найдем, что на титрование затрачено:

$$\frac{20{,}50 \cdot 0{,}1145}{1000} \text{ } г\text{-экв NaOH}$$

Столько же было и грамм-эквивалентов уксусной кислоты. А так как грамм-эквивалент ее равен 60,05 *г*, то:

$$Q_{CH_3COOH} = \frac{20{,}50 \cdot 0{,}1145 \cdot 60{,}05}{1000} = 0{,}1410 \text{ } г$$

Иногда при вычислении результатов анализов оказывается удобным пересчитывать затраченный объем данного раствора на эквивалентный ему объем 1 н. раствора того же вещества. Для такого пересчета нужно объем данного раствора умножить на его нормальность.

Например, если на титрование какого-либо раствора щелочи затрачено 20,00 *мл* 0,25 н. раствора HCl, то это равносильно употреблению $20{,}00 \cdot 0{,}25 = 5$ *мл* в четыре раза более концентрированного (1 н.) раствора соляной кислоты (исходя из формулы: $N_1V_1 = N_2V_2$).

Вычисления при выражении концентраций через титр раствора. Сколько граммов H_2SO_4 содержится в 500,0 *мл* раствора, если на титрование 25,00 *мл* его затрачено 22,80 *мл* раствора NaOH, титр которого равен 0,004257 *г/мл*?

Количество NaOH, затраченное на реакцию, равно:

$$Q_{NaOH} = T_{NaOH}V_{NaOH} = 0{,}004257 \cdot 22{,}80 \text{ г}$$

Поскольку 1 *г-экв* (39,99 *г*) NaOH реагирует с 1 *г-экв* (49,04 *г*) H_2SO_4, можно написать:

49,04 *г* H_2SO_4 соответствуют 39,99 *г* NaOH

x *г* H_2SO_4 „ $0{,}004257 \cdot 22{,}80$ *г* NaOH

$$x = \frac{49{,}04 \cdot 0{,}004257 \cdot 22{,}80}{39{,}99} = 0{,}1190 \text{ г}$$

Далее:

$$T_{H_2SO_4} = \frac{0{,}1190}{25{,}00} = 0{,}004758 \text{ г/мл}$$

и

$$Q_{H_2SO_4} = T_{H_2SO_4} \cdot 500{,}0 = 0{,}004758 \cdot 500{,}0 = 2{,}380 \text{ г}$$

Рассматриваемый метод вычислений менее удобен, чем другие методы, и потому почти не применяется.

Вычисления при выражениях концентраций через титр по определяемому веществу. При массовых анализах очень удобно выражать концентрацию рабочих растворов не через нормальность или титр, а через так называемый *титр по определяемому веществу*, так как это значительно упрощает вычисления.

Например, титр рабочего раствора $AgNO_3$, употребляемого при массовых определениях Cl^-, обычно выражают по хлору, т. е. указывают, со сколькими граммами Cl^- реагирует 1 *мл* раствора $AgNO_3$.

Зная нормальность раствора, очень легко перейти к его титру по определяемому веществу. В данном случае, если нормальность раствора $AgNO_3$ равна, например, 0,1100, то 1 *мл* его содержит 0,1100/1000 *г-экв* $AgNO_3$ и реагирует с таким же количеством

грамм-эквивалентов Cl^-. А так как грамм-эквивалент Cl^- равен 35,45 *г*, то искомый титр $AgNO_3$ по хлору составит:

$$T_{AgNO_3/Cl^-} = \frac{0{,}1100 \cdot 35{,}45}{1000} = 0{,}003899 \text{ г/мл}$$

Если при определении Cl^- в каком-либо объекте на титрование раствора израсходовано, например, 20,00 *мл* данного раствора $AgNO_3$, то титруемый раствор содержит:

$$x = T_{AgNO_3/Cl^-}V_{AgNO_3} = 0{,}003899 \cdot 20{,}00 = 0{,}07798 \text{ г } Cl^-$$

Удобство такого способа вычислений при массовых анализах, когда, вычислив один раз титр рабочего раствора по определяемому веществу, находят количество этого вещества простым умножением титра на израсходованный объем раствора, очевидно. Такой способ широко применяется в лабораториях, где приходится иметь дело с массовыми определениями одного и того же элемента в большом количестве проб. Наоборот, в тех случаях, когда определения не носят массового характера и данный титрованный раствор применяется для определения не одного и того же, а различных элементов, вычислять результаты анализов удобнее, исходя из нормальности раствора.

Рассмотрим еще несколько примеров вычислений при выражении концентраций через титр по определяемому веществу.

1. Титр раствора $K_2Cr_2O_7$ равен 0,005000 *г/мл*. Вычислить титр этого раствора по железу ($T_{K_2Cr_2O_7/Fe}$).

Согласно электронно-ионным уравнениям для восстановителя и окислителя, принимающих участие в реакциях:

$$Fe^{2+} - e \rightleftarrows Fe^{3+}$$

$$Cr_2O_7^{3-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

отсюда

$$Э_{Fe} = A^*_{Fe} = 55{,}85 \text{ г} \quad \text{и} \quad Э_{K_2Cr_2O_7} = \frac{M_{K_2Cr_2O_7}}{6} = 49{,}03 \text{ г}$$

Титры раствора, выраженные в граммах различных веществ, очевидно, относятся друг к другу как величины грамм-эквивалентов этих веществ. Поэтому можно написать:

$$\frac{T_{K_2Cr_2O_7/Fe}}{T_{K_2Cr_2O_7}} = \frac{Э_{Fe}}{Э_{K_2Cr_2O_7}}$$

Следовательно

$$T_{K_2Cr_2O_7/Fe} = T_{K_2Cr_2O_7}\frac{Э_{Fe}}{Э_{K_2Cr_2O_7}} = 0{,}005000\,\frac{55{,}85}{49{,}03} = 0{,}005696 \text{ г /мл}$$

2. Найти титр $KMnO_4$ по железу, если известно, что на титрование раствора, содержащего 0,1170 *г* Fe^{2+}, требуется 20,00 *мл* раствора $KMnO_4$.

Если 20,00 *мл* раствора $KMnO_4$ титруют 0,1170 *г* Fe^{2+}, то одним миллилитром его можно оттитровать в 20 раз меньшее количество Fe^{2+}.

* A — атомный вес.

Следовательно

$$T_{KMnO_4/Fe} = \frac{0{,}1170}{20{,}00} = 0{,}005850\ г/мл$$

3. Сколько было уксусной кислоты в данном растворе, если на титрование его израсходовано 20,50 *мл* 0,1145 н. раствора NaOH?

Найдем прежде всего титр раствора NaOH по CH_3COOH:

$$T_{NaOH/CH_3COOH} = \frac{0{,}1145 \cdot 60{,}05}{1000}$$

Такое количество граммов CH_3COOH реагирует с 1 *мл* раствора NaOH, а так как всего было затрачено 20,50 *мл* раствора NaOH, то искомое количество уксусной кислоты равно:

$$Q_{CH_3COOH} = \frac{0{,}1145 \cdot 60{,}05 \cdot 20{,}50}{1000} = 0{,}1410\ г$$

Таким образом, при вычислении результатов анализов по методу отдельных навесок можно находить количество определяемого элемента, либо подсчитав сначала количество затраченных на титрование грамм-эквивалентов рабочего раствора и умножив его на грамм-эквивалент определяемого вещества, либо пересчитав нормальность рабочего раствора на титр его по определяемому веществу и умножив этот титр на затраченный объем рабочего раствора. Оба способа одинаково удобны и приводят к одному и тому же выражению для нахождения Q.

Вопросы и задачи (к § 47—55)

1. В чем сущность титриметрического анализа и в чем отличия его от гравиметрического анализа?

2. В 250,0 *мл* раствора NaOH содержится 10,00 *г* этого вещества. Чему равен титр этого раствора?

Ответ: $T_{NaOH} = 0{,}04000\ г/мл$.

3. Что такое точка эквивалентности титрования и как она фиксируется?

4. Как известно, иод окисляет различные вещества, например:

$$I_2 + Na_2SO_3 + H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + 2HI$$

Учитывая, что растворы I_2 темно-бурого цвета, а I^--ионы бесцветны, укажите, по какому признаку можно фиксировать достижение точки эквивалентности при титровании раствора Na_2SO_3 иодом. Нельзя ли было бы для достижения большей точности этого титрования применить в качестве индикатора раствор крахмала? Какой переход окраски наблюдался бы в этом случае в конце титрования?

5. На чем основано применение в качестве индикатора K_2CrO_4 при титровании раствора NaCl раствором $AgNO_3$?

6. На чем основано кондуктометрическое титрование сильных кислот сильными основаниями?

7. Каким требованиям должны удовлетворять реакции, применяемые для титрования?

8. Дайте точное определение принятых в титриметрическом анализе единиц емкости.

9. Почему бюретки и пипетки необходимо перед употреблением ополаскивать тем раствором, которым их будут наполнять. Можно ли так поступать при работе с мерными колбами (рассчитанными на вмещение определенного объема раствора)?

10. Почему последнюю оставшуюся в пипетке каплю раствора нельзя выдувать из нее?

11. При отсчете по бюретке глаза работающего были ниже уровня мениска. Как это скажется на результате измерения объема?

12. При проверке калибрования пипетки на 25 *мл* масса выливаемой из нее воды оказалась равной (в среднем из трех опытов) 24,82 *г*. Температура воды 15 °С. Чему равен объем выливаемой из пипетки воды?

Ответ: 24,87 *мл*.

13. Коэффициент расширения стекла равен 0,000025. На сколько уменьшится емкость колбы, вмещающей 200 *мл* и калиброванной при 20 °С, если измерять ею объем жидкости, имеющей температуру 10 °С?

Ответ: на 0,05 *мл* (или на 0,025%).

14. Сколько граммов воды нужно отвесить при 14 °С латунными разновесами (плотность латуни 8,4 $г/см^3$) для калибрования мерной колбы емкостью 100 *мл* при 20 °С. Какова будет ошибка (в процентах), если при калибровании отвесить ровно 100 *г* воды?

Ответ: 99,80 *г*; +0,2%.

15. Для приготовления титрованного раствора карбоната натрия взяли навеску 1,3250 *г* Na_2CO_3 х. ч., растворили ее и разбавили раствор водой в мерной колбе до объема 250,0 *мл*. Вычислить титр полученного раствора.

Ответ: $T_{Na_2CO_3} = 0{,}005300\ г/мл$.

16. Какие вещества называются «исходными» или «стандартными» и какие требования к ним предъявляются?

17. Для приготовления титрованного раствора серной кислоты 2,9 *мл* концентрированной (приблизительно 96%-ной) серной кислоты плотностью 1,84 $г/см^3$ разбавили водой до объема 1 *л*. Можно ли на основании этих данных установить точно титр полученного раствора?

18. Для установки титра раствора H_2SO_4, приготовленного как описано в предыдущей задаче, 25,00 *мл* раствора Na_2CO_3 с титром 0,005300 *г/мл* оттитровывали 24,50 *мл* раствора H_2SO_4. Зная, что реакция идет по уравнению:

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$$

вычислите титр раствора H_2SO_4.

Ответ: $T_{H_2SO_4} = 0{,}005003\ г/мл$.

19. Чему равен титр раствора HCl, если при прибавлении к 20,00 *мл* этого раствора избытка раствора $AgNO_3$ получено 0,2868 *г* AgCl?

Ответ: $T_{HCl} = 0{,}003646\ г/мл$.

20. Что такое стандартные образцы? В чем заключается удобство установки титров рабочих растворов по стандартным образцам?

21. Что такое «фиксанал»?

22. Как проводятся титриметрические определения по способу пипетирования? По способу отдельных навесок?

23. Дайте определения понятий «грамм-эквивалент», «миллиграмм-эквивалент» и «нормальность раствора».

24. Чему равны грамм-эквиваленты кислот, оснований и солей в следующих реакциях:

$$HBr + NH_4OH \longrightarrow NH_4Br + H_2O$$

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaSO_4 + 2H_2O$$

$$H_2SO_4 + NaCl \longrightarrow NaHSO_4 + HCl$$

$$Mg(OH)_2 + HCl \longrightarrow MgOHCl + H_2O$$

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + H_2O \longrightarrow 2BaCrO_4 + 2HCl + 2KCl$$

$T = \frac{N \cdot Э}{1000}$

25. Чему равны титры: а) 1,000 н. растворов HBr, NH_4OH, $BaCl_2$; б) 0,1000 н. растворов $Ca(OH)_2$, NaCl; в) 0,02000 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ при условии участия перечисленных веществ в реакциях, указанных в предыдущей задаче.

Ответ: а) 0,08092 *г/мл*, 0,03505 *г/мл*, 0,1041 *г/мл*; б) 0,003705 *г/мл*, 0,005844 *г/мл*; в) 0,001471 *г/мл*.

26. Чему равны грамм-эквиваленты окислителей и восстановителей в реакциях:

$$2KMnO_4 + 5KNO_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5KNO_3 + 3H_2O$$

$$2CrCl_3 + 3Br_2 + 16KOH \longrightarrow 2K_2CrO_4 + 6KCl + 6KBr + 8H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O + 3S\downarrow$$

$$KClO_3 + 6HCl + 6FeCl_2 \longrightarrow 6FeCl_3 + KCl + 3H_2O$$

27. Что представляет собой величина n в формуле для вычисления грамм-эквивалента:

$$Э = \frac{M}{n}$$

в случае: а) реакций окисления — восстановления; б) реакций обмена?

28. Чему равна нормальность растворов, содержащих в 1 *л*: а) 4,0106 *г* HCl; б) 4,8059 *г* H_2SO_4?

Ответ: а) 0,1100; б) 0,09797.

29. Найти нормальность раствора HCl, если титр его равен 0,003592 *г/мл*.

Ответ: 0,09851.

30. Чему равен титр 0,1205 н. раствора H_2SO_4?

Ответ: 0,005909 *г/мл*.

31. Сколько граммов KOH содержится в 200 *мл* 0,09200 н. раствора его?

Ответ: 1,032 *г*.

32. Чему равны нормальность и титр раствора HNO_3, если на титрование 20,00 *мл* его израсходовано 15 *мл* 0,1200 н. раствора NaOH?

Ответ: нормальность 0,09000, титр 0,005671 *г/мл*.

33. Сколько граммов H_2SO_4 содержится в 5 *л* раствора, если на титрование 25,00 *мл* этого раствора израсходовано 22,50 *мл* 0,09500 н. раствора KOH?

Ответ: 20,97 *г*.

34. Сколько грамм-эквивалентов содержится: а) в навеске 1,8909 *г* щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ х. ч.; б) в 20 *мл* 0,12 н. раствора NaOH?

Ответ: а) 0,03000; б) 0,0024.

35. Сколько миллиграмм-эквивалентов содержится: а) в навеске 0,4240 *г* Na_2CO_3 х. ч.; б) в 50 *мл* 0,20 н. раствора H_2SO_4?

Ответ: а) 8,000; б) 10.

36. Чему равны нормальность и титр раствора KOH, если 26,00 *мл* его израсходовано на титрование навески 0,1560 *г* х. ч. (двухосновной) янтарной кислоты?

Ответ: нормальность 0,1016; титр 0,005700 *г/мл*.

37. Сколько процентов $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ содержит данный препарат щавелевой кислоты, если на титрование навески 0,1500 *г* его, растворенной в произвольном объеме воды, израсходовано 25,60 *мл* 0,09000 н. раствора KOH?

Ответ: 96,79%.

38. Объясните значение выражений T_{HCl/Na_2CO_3} и $T_{Na_2CO_3/HCl}$. В граммах каких веществ выражен каждый из указанных титров?

39. На титрование 0,0340 *г* $AgNO_3$ израсходовано 20,00 *мл* раствора HCl. Найти $T_{HCl/Ag}$.

Ответ: 0,001077 *г/мл* Ag.

40. Чему равен $T_{HCl/CaO}$, если на титрование 0,1144 *г* $CaCO_3$ идет 27,65 *мл* раствора соляной кислоты (см. задачу 39).

Ответ: 0,002189 *г/мл* CaO.

41. Для определения свободного P_2O_5 в суперфосфате содержащуюся в водном растворе его H_3PO_4 титруют NaOH, причем образуется NaH_2PO_4. Чему равен T_{NaOH/P_2O_5}, если на 0,1035 *г* $H_2C_2O_4$ расходуется 25,15 *мл* данного раствора NaOH?

Ответ: 0,006486 *г/мл* P_2O_5.

42. Сколько процентов железа содержит руда, если при титровании раствора $FeCl_2$, полученного из навески 0,2000 *г* ее, затрачено 20,00 *мл* раствора бихромата с титром $T_{K_2Cr_2O_7/Fe} = 0{,}006500$ *г/мл*.

Ответ: 65,00%.

43. Чему равны титры 0,09000 н. раствора серной кислоты: а) по $Ba(OH)_2$; б) по NH_3; в) по N?

Ответ: а) 0,007712 *г/мл*; б) 0,001533 *г/мл*; в) 0,001261 *г/мл*.

44. Вычислить количество граммов Na_2CO_3 в растворе, на титрование которого израсходовано 22,00 *мл* 0,1200 н. раствора HCl: а) путем подсчета затраченного количества грамм-эквивалента HCl; б) путем нахождения T_{HCl/Na_2CO_3}:

$$Э_{Na_2CO_3} = \frac{M}{2} = \frac{106{,}0}{2} = 53{,}00$$

Ответ: 0,1399 *г*.

45. Какую навеску соды Na_2CO_3 нужно взять, чтобы на титрование ее требовалось 20—30 *мл* 0,1 н. раствора H_2SO_4?

Ответ: около 0,11—0,16 *г*.

46. Сколько миллилитров 0,0200 н. раствора $KMnO_4$ потребуется на титрование 20,00 *мл* 0,0300 н. раствора $FeSO_4$?

Ответ: 30,00 *мл*.

47. Сколько миллилитров 0,02000 н. раствора $KMnO_4$ потребуется на титрование раствора $FeSO_4$, содержащего 0,0200 *г* железа?

Ответ: 17,9 *мл*.

48. Какую следует взять навеску $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, чтобы после растворения ее и разбавления раствора в мерной колбе до 250,0 *мл* получился раствор, каждый миллилитр которого осаждает (в присутствии NH_4OH) 1,0 *мг* Ca^{2+} из растворов солей кальция?

Ответ: 0,7863 *г*.

49. Чему должен быть равен титр раствора $K_2Cr_2O_7$, чтобы 1,00 *мл* его, израсходованный на титрование раствора $FeCl_2$, полученного из навески руды 0,2000 *г*, соответствовал точно 0,5% железа?

Ответ: $T_{K_2Cr_2O_7} = 0{,}000878$ *г/мл*.

50. Чему равна нормальность 40%-ного раствора $CaCl_2$ плотностью 1,396 *г/см*^{3}?

Ответ: ~10 н.

51. Вычислить молярную концентрацию 10%-ного раствора NH_3 (плотностью 0,958 *г/см*^{3}).

Ответ: ~5,6 *М*.

52. Сколько миллилитров 2,00 н. раствора HNO_3 нужно взять для приготовления 3 *л* 0,1000 н. раствора?

Ответ: 150 *мл*.

53. Какому объему 1 н. раствора эквивалентны 23,8 *мл* 0,20 н. раствора HCl?

Ответ: 4,8 *мл*.

54. Сколько миллилитров 20%-ного раствора HCl (плотностью 1,098 *г/см*^{3}) нужно взять для приготовления 5 *л* 0,1 н. раствора?

Ответ: 83 *мл*.

55. Сколько миллилитров 10%-ного раствора HCl (плотностью 1,047 *г/см*^{3}) нужно прибавить к 50 *мл* 37,23%-ного раствора плотностью 1,19 *г/см*^{3}, чтобы получился 25%-ный раствор HCl?

Ответ: 46 *мл*.

56. Сколько воды нужно прибавить к 200 *мл* 46%-ного раствора HNO_3 плотностью 1,285 *г/см*^{3}, чтобы превратить его в 10%-ный?

Ответ: 925 *мл*.

57. Сколько воды нужно прибавить к 1 *л* HNO_3 плотностью 1,405 *г/см*^{3}, чтобы получить азотную кислоту плотностью 1,193 *г/см*^{3}?

Ответ: 1581 *мл*.

ГЛАВА VI

МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ (НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)

§ 56. Сущность метода

К методу кислотно-основного титрования (нейтрализация) относят все определения, в основе которых лежит реакция

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

По этому методу можно, пользуясь титрованным раствором какой-либо кислоты, проводить количественное определение щелочей (ацидиметрия) или, пользуясь титрованным раствором щелочи, количественно определять кислоты (алкалиметрия) *.

При помощи этого метода проводят ряд других определений, например определение некоторых солей, имеющих, подобно Na_2CO_3 и $Na_2B_4O_7$, сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза и потому титрующихся кислотами, определение жесткости воды, определение солей аммония, определение азота в органических соединениях и т. д.

Основными рабочими растворами в этом методе являются раствор кислоты (обычно HCl или H_2SO_4) и раствор щелочи (обычно NaOH или KOH).

Эти вещества не отвечают требованиям, которые предъявляются к стандартным веществам, и потому титрованные растворы их нельзя приготовлять, исходя из точной навески вещества, раствор которой разбавляют до определенного объема; концентрацию таких растворов приходится устанавливать путем титрования (или весовым путем).

В качестве стандартных веществ при установке титров кислот чаще всего применяют тетраборат натрия (буру) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ или безводный карбонат натрия (соду). Эти вещества могут быть получены практически свободными от примесей, строго отвечающими своим формулам. Растворы их, как было указано, обладают сильнощелочной реакцией и могут титроваться кислотами.

* Названия «ацидиметрия» и «алкалиметрия» происходят от латинских слов acidum — кислота и alkali — щелочь. При определении кислот приходится титровать раствор щелочью, объем которой измеряют по бюретке. Отсюда название метода — алкалиметрия. Так же объясняется и название метода определения щелочей — ацидиметрия. Однако терминология эта не всегда выдерживается: некоторые авторы (например, Тредвелл) называют ацидиметрией определение кислот, а алкалиметрией — определение щелочей.

Для установки титра щелочей чаще всего пользуются щавелевой кислотой $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ или янтарной кислотой $H_2C_4H_4O_4$. Обе эти кислоты — твердые кристаллические вещества. После перекристаллизации они также получаются достаточно чистыми, строго соответствующими своим формулам. Янтарная кислота в качестве стандартного вещества удобнее щавелевой, так как она не содержит кристаллизационной воды, и нет основания опасаться ее выветривания при хранении.

Из курса качественного анализа известно, что всякий водный раствор, независимо от его реакции, вследствие ионизации воды содержит H^+- и OH^--ионы. Произведение концентраций указанных ионов при постоянной температуре сохраняет (приблизительно) постоянное значение *. При 25 °С во всяком водном растворе ионное произведение воды равно:

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14} \quad (1)$$

При повышении температуры величина ионного произведения воды K_{H_2O}, как показывают данные табл. 8, быстро возрастает.

Согласно теории электролитической диссоциации кислотные свойства растворов зависят от H^+-ионов, а основные — от OH^--ионов.

Таблица 8. **Ионное произведение воды (K_{H_2O}) при различных температурах**

Температура, °С	K_{H_2O}	$[H^+]=[OH^-]$	Температура, °С	K_{H_2O}	$[H^+]=[OH^-]$
0	$0{,}11 \cdot 10^{-14}$	$0{,}33 \cdot 10^{-7}$	40	$2{,}95 \cdot 10^{-14}$	$1{,}70 \cdot 10^{-7}$
10	$0{,}30 \cdot 10^{-14}$	$0{,}54 \cdot 10^{-7}$	50	$5{,}50 \cdot 10^{-14}$	$2{,}34 \cdot 10^{-7}$
20	$0{,}69 \cdot 10^{-14}$	$0{,}83 \cdot 10^{-7}$	60	$9{,}55 \cdot 10^{-14}$	$3{,}09 \cdot 10^{-7}$
25	$1{,}00 \cdot 10^{-14}$	$1{,}00 \cdot 10^{-7}$	80	$25{,}1 \cdot 10^{-14}$	$5{,}01 \cdot 10^{-7}$
30	$1{,}48 \cdot 10^{-14}$	$1{,}20 \cdot 10^{-7}$	100	$55 \cdot 10^{-14}$	$7{,}41 \cdot 10^{-7}$

Однако нужно иметь в виду, что понятия «кислота» и «основание», принятые в теории электролитической диссоциации, предназначались только для водных растворов и не характеризовали возможность химического взаимодействия между растворенным веществом и растворителем. Сейчас сложились более общие представления о кислотах и основаниях, так как стало ясно, что: 1) кислоты и основания существуют не только в водных растворах, но и в неводных; 2) носителями кислотных и основных свойств могут быть молекулы и ионы; 3) в зависимости от кислотности или основности растворителя одно и то же вещество может быть как кислотой, так и основанием. По теории Бренстеда (так называемая протолитическая теория) кислотами являются вещества, отщепляющие

* Строго говоря, постоянным является не произведение концентраций, а произведение активностей H^+ и OH^-, т. е.

$$a_{H^+} a_{OH^-} = K_{H_2O}$$

протоны, основаниями — вещества, принимающие протоны, и поэтому кислота и основание связаны одним уравнением:

$$\text{кислота} \rightleftharpoons \text{основание} + \boxed{H^+}$$

где $\boxed{H^+}$ — протон.

Это определение включает все кислоты и основания, отвечающие классическому определению.

Например:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + \boxed{H^+}$$

(кислота)

$$NH_3 + \boxed{H^+} \rightleftharpoons NH_4^+$$

(основание)

Но по Бренстеду кислотами будут и такие ионы, как HSO_4^-:

$$HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + \boxed{H^+}$$

а основаниями такие, как, например, CH_3COO^-:

$$CH_3COO^- + \boxed{H^+} \rightleftharpoons CH_3COOH$$

Протоны не существуют в свободном состоянии, поэтому для того, чтобы кислота могла отщепить протон, должно быть основание, способное его принять. Чем сильнее кислота, тем она легче отщепляет протон (тем более слабым основанием является ее сопряженная форма), и, наоборот, чем сильнее основание, тем сильнее оно притягивает протон (тем более слабой кислотой является его сопряженная форма). Переход протона кислоты к основанию и составляет сущность реакции нейтрализации:

$$\underset{\text{кислота 1}}{CH_3COOH} + \underset{\text{основание 2}}{NH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{основание 1}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{кислота 2}}{NH_4^+}$$

Протолитическая теория дала более общее представление о кислотно-основных равновесиях в растворе — реакция взаимодействия кислоты и основания всегда приводит к образованию новых кислоты и основания.

Вода может как отщеплять протоны, так и присоединять их:

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + \boxed{H^+}$$

$$H_2O + \boxed{H^+} \rightleftharpoons H_3O^+$$

где H_3O^+ — гидратированный протон или ион оксония.

Таким образом, реакцию нейтрализации

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

следовало бы написать:

$$\underset{\text{кислота 1}}{H_3O^+} + \underset{\text{основание 2}}{OH^-} \rightleftharpoons \underset{\text{кислота 2}}{H{-}OH} + \underset{\text{основание 1}}{H{-}OH}$$

а растворение кислот и оснований в воде:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

но в целях упрощения уравнений принято заменять H_3O^+ на H^+ и для всех расчетов, связанных с кислотно-основным титрованием в водных растворах пользоваться представлениями классической теории кислот и оснований *.

В воде, а также во всех нейтральных водных растворах концентрации H^+-ионов должны быть равны между собой. Следовательно, при 25 °С эти концентрации равняются

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ г-ион/л}$$

В кислых растворах:

$$[H^+] > [OH^-], \text{ т. е. } [H^+] > 10^{-7} \text{ и } [OH^-] < 10^{-7}$$

В щелочных растворах:

$$[OH^-] > [H^+], \text{ т. е. } [OH^-] > 10^{-7} \text{ и } [H^+] < 10^{-7}$$

Обратно пропорциональная зависимость между концентрациями H^+- и OH^--ионов, выражаемая уравнением (1), позволяет реакцию любого раствора охарактеризовать количественно, указав концентрацию в нем только одного из этих ионов, так как тем самым будет вполне определена также и концентрация другого иона. Например, если концентрация H^+ в растворе равна 10^{-10} *г-ион/л*, то концентрация OH^- в нем равняется

$$10^{-14} : 10^{-10} = 10^{-4}$$

и раствор имеет щелочную реакцию.

Вместо величин концентраций H^+- или OH^--ионов для характеристики реакции растворов удобнее пользоваться их отрицательными логарифмами, называемыми водородным и гидроксильным показателями — pH и pOH. Таким образом **

$$pH = -\lg [H^+] \quad \text{и} \quad pOH = -\lg [OH^-]$$

Если прологарифмировать уравнение (1) и переменить знаки логарифмов на обратные, то получим:

$$(-\lg [H^+]) + (-\lg [OH^-]) = 14$$

или

$$pH + pOH = 14 \qquad (2)$$

Связь между концентрациями H^+- и OH^--ионов, величинами pH и pOH растворов и их реакцией наглядно показана в табл. 9.

* Эти реакции соответствуют тому, что обычно называется гидролизом, т. е. по Бренстеду гидролиз уже нельзя рассматривать как особое явление в водных растворах — это реакция перехода протона от кислот к основаниям, поскольку вода является одновременно и кислотой, и основанием.

** В соответствии со сказанным выше величины pH и pOH точнее определяются как отрицательные логарифмы активностей H^+- и OH^--ионов, т. е.

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad \text{и} \quad pOH = -\lg a_{OH^-}$$

Из табл. 9 следует, что: а) в нейтральных растворах pH, а также pOH равны 7; б) в кислых растворах pH меньше 7 и тем меньше, чем раствор более кислый; в) в щелочных растворах pH больше 7 и тем больше, чем раствор более щелочной; г) возрастание pH на одну единицу соответствует уменьшению концентрации H^+-ионов в 10 раз.

Таблица 9. **Связь между величинами $[H^+]$, $[OH^-]$, pH, pOH и реакцией раствора ***

$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH	Реакция
1	10^{-14}	0	14	↑ Кислая
10^{-1}	10^{-13}	1	13	
10^{-2}	10^{-12}	2	12	
10^{-3}	10^{-11}	3	11	
10^{-4}	10^{-10}	4	10	
10^{-5}	10^{-9}	5	9	
10^{-6}	10^{-8}	6	8	
10^{-7}	10^{-7}	7	7	Нейтральная
10^{-8}	10^{-6}	8	6	↓ Щелочная
10^{-9}	10^{-5}	9	5	
10^{-10}	10^{-4}	10	4	
10^{-11}	10^{-3}	11	3	
10^{-12}	10^{-2}	12	2	
10^{-13}	10^{-1}	13	1	
10^{-14}	1	14	0	

* Вертикальными стрелками указано направление, в котором возрастает кислотность и щелочность раствора.

Если титровать раствор любой кислоты раствором щелочи, то OH^--ионы щелочи связывают H^+-ионы кислоты и концентрация их постепенно уменьшается, а pH раствора возрастает. При каком-то определенном значении pH достигается точка эквивалентности и прибавление щелочи должно быть прекращено.

При титровании раствора щелочи раствором кислоты OH^--ионы связываются H^+-ионами и концентрация их в растворе постепенно увеличивается, а pH раствора уменьшается. При некотором определенном значении pH достигается точка эквивалентности и титрование в этот момент должно быть закончено.

Величина pH в точке эквивалентности зависит от природы реагирующих веществ (кислоты и основания) и от их концентраций *.

* В дальнейшем будет приведена методика вычисления величины pH в точке эквивалентности.

Например, титрование сильной кислоты (HCl) сильным основанием (NaOH) протекает по схеме

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

В этом случае по достижении точки эквивалентности количество прибавленного сильного основания будет эквивалентно количеству титруемой кислоты, т. е. в этот момент в растворе будет только образовавшаяся при реакции соль (NaCl) без всякого избытка кислоты или щелочи. Соли сильных кислот и сильных оснований не подвергаются гидролизу, и потому их растворы имеют нейтральную реакцию (pH = 7).

Следовательно, и в точке эквивалентности в рассматриваемом случае pH должен равняться 7. То же будет, очевидно, и при титровании любой другой сильной кислоты какой-либо щелочью, а также при титровании щелочи сильной кислотой.

Однако если сильную кислоту заменить слабой, например уксусной кислотой, то при титровании будет происходить следующая реакция:

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O$$

В точке эквивалентности в растворе будет присутствовать соль CH_3COONa, гидролиз которой протекает по схеме

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

Как видно, *гидролиз представляет собой реакцию, обратную нейтрализации. Протекающая при титровании реакция в этом случае окажется обратимой и не будет доходить до конца.* Часть кислоты и щелочи останется в растворе в свободном состоянии. В точке эквивалентности количества свободных CH_3COOH и NaOH будут, конечно, эквивалентны друг другу. Но в то время как уксусная кислота, присутствующая главным образом в виде неионизированных молекул CH_3COOH, будет отдавать в раствор очень мало H^+-ионов, едкий натр, диссоциированный почти полностью, создаст гораздо большую концентрацию OH^--ионов в растворе.

Следовательно, заканчивать титрование нужно уже не при pH 7, как в случае титрования HCl, а при pH > 7.

Точно так же найдем, что при титровании слабых оснований сильными кислотами, например

$$NH_4OH + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$$

в точке эквивалентности реакция раствора определяется гидролизом NH_4^+, приводящим к накоплению H^+-ионов.

Следовательно, в этом случае pH в точке эквивалентности должен быть меньше 7.

Подводя итоги сказанному, видим, что *в разных случаях титрование приходится заканчивать при различных значениях* pH, *зависящих от природы реагирующих между собой кислоты и основания* (*а также от их концентраций*).

§ 57. Индикаторы в методе кислотно-основного титрования

Как известно, реакция нейтрализации не сопровождается видимыми изменениями, например переменой окраски раствора. Поэтому для фиксирования точки эквивалентности приходится прибавлять к титруемому раствору какой-либо подходящий индикатор.

Выше указывалось, что признаком достижения точки эквивалентности служит приобретение раствором определенного значения pH. Индикаторами в методе кислотно-основного титрования служат вещества, окраска которых меняется в зависимости от изменения величины pH. Поэтому эти вещества называют кислотно-основными индикаторами. Окраска каждого из индикаторов изменяется внутри определенного узкого интервала значений pH, причем этот интервал зависит только от свойств данного pH-индикатора и совершенно не зависит от природы реагирующих между собой кислоты и основания.

К индикаторам предъявляются следующие требования:

1) окраска индикатора при близких значениях pH должна явно отличаться;

2) изменение цвета индикатора должно происходить резко в небольшом интервале значений pH;

3) окраска индикатора должна быть возможно более интенсивной;

4) количество щелочи или кислоты, необходимое для изменения окраски индикатора, должно быть настолько мало, чтобы не искажались результаты титрования;

5) изменение окраски индикатора должно быть вполне обратимым процессом.

Все эти требования сильно ограничивают выбор индикаторов. Несмотря на большое число известных веществ, обладающих индикаторными свойствами, число широко применяемых индикаторов не превышает двадцати. *Очень большое значение имеет правильный выбор индикатора при титровании.*

Сделать правильный выбор индикатора для титриметрического анализа можно лишь хорошо зная теорию индикаторов.

§ 58. Теория индикаторов

Значение индикаторов для титриметрического анализа было оценено химиками давно. Однако вплоть до конца прошлого столетия исследования индикаторов носили чисто эмпирический характер и не затрагивали сущности тех физико-химических процессов, которые происходят при изменении окраски индикаторов. Причиной этого являлось отсутствие общей химической теории, которая могла бы послужить основой для разработки учения об индикаторах и позволила бы рассматривать все многообразие полученного экспериментального материала с одной общей точки зрения.

Такой теорией оказалась появившаяся в 1887 г. теория электролитической диссоциации С. Аррениуса, и уже через 7 лет после ее появления (в 1894 г.) Оствальдом была создана так называемая *ионная теория индикаторов.*

Согласно этой теории, *индикаторы в методе кислотно-основного титрования представляют собой такие слабые органические кислоты или основания, у которых неионизированные молекулы и ионы имеют различную окраску.*

Например, по этой теории лакмус содержит особую (азолитминовую) кислоту, неионизированные молекулы которой красного, а анионы — синего цвета. Условимся всякую индикаторную кислоту обозначать схематически через HInd, а анионы ее — через Ind^-. Тогда ионизацию лакмуса можно представить следующим уравнением:

$$\underset{\text{красные}}{HInd} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{синие}}{Ind^-}$$

При растворении лакмуса в воде неионизированные молекулы его, присутствуя совместно с ионами, придают раствору промежуточную, т. е. фиолетовую окраску. Если к этому фиолетовому раствору лакмуса прибавить каплю кислоты, например HCl, то приведенное выше равновесие сместится влево. Другими словами, введенные H^+-ионы свяжут бóльшую часть имевшихся в растворе анионов Ind^- в неионизированные молекулы HInd, и раствор покраснеет.

Наоборот, если к раствору лакмуса прибавить щелочь, то ее OH^--ионы будут связывать H^+-ионы индикатора в неионизированные молекулы H_2O. В результате этого равновесие ионизации индикатора сместится вправо, т. е. в сторону накопления в растворе анионов Ind^-, и раствор посинеет.

У лакмуса обе формы его (т. е. молекулы HInd и ионы Ind^-) окрашены. Такие индикаторы называются *двуцветными.* Существуют также *одноцветные* индикаторы, у которых окрашена только одна из форм, другая же бесцветна. К ним относится, например, фенолфталеин, в кислых растворах бесцветный, а в щелочных — имеющий красную окраску. Учитывая, что этот индикатор представляет собой слабую кислоту и что неионизированные молекулы его должны накапливаться в кислом, а анионы в щелочном растворах, можно на основании рассматриваемой теории

процесс ионизации фенолфталеина представить так:

$$\underset{\text{бесцветные}}{HInd} \rightleftarrows \underset{\text{красные}}{H^+ + Ind^-}$$

По аналогии можно объяснить с точки зрения ионной теории индикаторов и перемену окраски основных индикаторов. Если неионизированные молекулы подобного индикатора обозначить через IndOH, а катионы — через Ind^+, то ионизация индикатора в растворах изображается схемой:

$$IndOH \rightleftarrows Ind^+ + OH^-$$

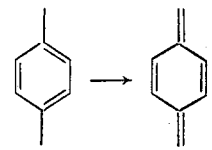
Добавляя к раствору щелочь, равновесие ионизации индикатора смещают влево, и раствор приобретает окраску неионизированных молекул IndOH. При подкислении (т. е. связывании OH^--ионов) оно смещается вправо, и раствор приобретает окраску катионов Ind^+.

Следовательно, ионная теория индикаторов очень просто и наглядно объясняет причину изменения окраски индикаторов под влиянием введения в раствор H^+ или OH^-. Важным преимуществом ее является также то обстоятельство, что она допускает количественную интерпретацию. Однако она не объясняет всех свойств индикаторов. Например, оказалось, что окраска органических соединений зависит от строения их молекул и что, следовательно, измениться она может только в результате какой-либо внутримолекулярной перегруппировки, изменяющей строение индикаторов. В результате ряда исследований возникла другая, так называемая *хромофорная теория индикаторов.*

Свое название эта теория получила потому, что окраска органических соединений приписывается наличию в молекулах особых атомных групп (обычно содержащих двойные связи), называемых *хромофорами.*

К хромофорам относятся нитрогруппа* $O{=}\overset{|}{\underset{\|}{N}}{\rightarrow}$, способная превращаться в группу $HO{-}\overset{\|}{N}{\rightarrow}$, и азогруппа $-N{=}N-$, переходящая при известных условиях в группу $=N-NH-$.

Очень важным хромофором являются соединения с хиноидной структурой. Образование этой структуры из бензольной протекает по схеме:



бензольная хиноидная

* Стрелкой (→) в формулах органических соединений обозначают семиполярную (координационную) связь. Подробнее об этом см. в учебниках органической химии.

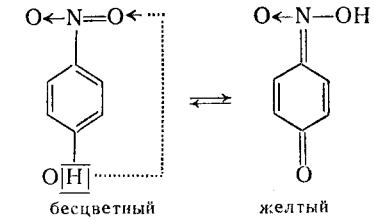
и, согласно хромофорной теории, очень часто оказывается причиной перемены окраски индикаторов. Кроме перечисленных выше групп к хромофорам принадлежат и несколько близко расположенных друг к другу карбонильных групп $>C=O$ или двойных связей и т. п.

На окраску органических соединений влияет также присутствие другого рода групп, называемых *ауксохромами.* В отличие от хромофоров ауксохромы сами по себе не способны сообщать окраску соединению, но, присутствуя совместно с хромофорами, они усиливают их действие, углубляя вызванную ими интенсивность окраски. Важнейшими ауксохромами являются группы —OH и $-NH_2$, а также их производные, содержащие различные радикалы, например группы $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-N(C_2H_5)_2$ и т. д.

Изменение окраски индикаторов является, согласно хромофорной теории, следствием изомерного превращения, т. е. внутримолекулярной перегруппировки, изменяющей строение индикатора*.

Если при этой перегруппировке возникают (или исчезают) группы (хромофоры, ауксохромы), влияющие на окраску, то она изменяется. Следует заметить, что превращение изомерных форм индикаторов представляет собой процесс обратимый. Такая обратимая изомерия называется *таутомерией*, а соответствующие изомеры — таутомерами. Согласно хромофорной теории в растворе любого кислотно-основного индикатора присутствуют различные таутомерные формы его, обладающие различной окраской и находящиеся в равновесии друг с другом.

Иллюстрируем рассматриваемую теорию на примере индикатора паранитрофенола, строение которого значительно проще, чем строение других обычно применяемых индикаторов. В этом случае происходит следующее таутомерное превращение**:



бесцветный желтый

Как видно из приведенной схемы, сущность этого превращения заключается в том, что бензольная структура индикатора переходит в хиноидную. Именно образование хиноидной структуры и является

* Напомним, что изомерами в органической химии называются соединения, имеющие одинаковый состав, но различное строение, и вследствие этого отличающиеся друг от друга по свойствам.

** Пунктиром в первой формуле показано, что таутомерное превращение является следствием перехода (миграции) атома H гидроксильной группы к одному из атомов O нитрогруппы. Простые связи между атомами O и N и бензольным ядром переходят вследствие этого в двойные. Это, в свою очередь, вызывает перераспределение двойных связей внутри бензольного ядра.

причиной изменения окраски паранитрофенола при подщелачивании раствора. При его подкислении равновесие между обоими таутомерами смещается в противоположном направлении и желтый раствор индикатора обесцвечивается.

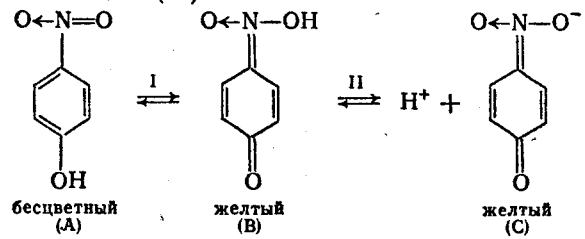
Точно так же объясняется с точки зрения хромофорной теории перемена окраски и у других индикаторов *.

Как видно из сказанного, ионная и хромофорная теории совершенно различно освещают процессы, происходящие с индикаторами, и на первый взгляд кажутся несовместимыми друг с другом. Однако они не исключают, а, наоборот, весьма удачно дополняют друг друга.

Действительно, можно считать твердо установленным, что перемена окраски у индикаторов связана с изменением их строения. Почему же изменение строения происходит при прибавлении к растворам кислот или щелочей? Для объяснения этого придется обратиться к ионной теории индикаторов. В полном согласии с этой теорией одна (а иногда и обе) таутомерная форма индикаторов оказывается либо слабой кислотой, либо слабым основанием, либо веществом амфотерным. Так, в случае *п*-нитрофенола желтый таутомер его представляет собой кислоту. Это станет очевидным, если обратить внимание на то обстоятельство, что группа —OH в молекуле этого таутомера входит в состав группы O←N—OH, ‖ O

т. е. связана с окисленным азотом, как в молекулах азотной (O←N—OH) или азотистой (O=N—OH) кислоты. Аналогии в строении должна соответствовать и аналогия в свойствах, сказывающаяся в том, что все три соединения обладают кислотными свойствами, т. е. способны отщеплять в водных растворах атом водорода гидроксильной группы в виде H^+-иона.

Следовательно, в растворе *п*-нитрофенола наряду с равновесием (I) между обоими таутомерами должно также существовать равновесие ионизации (II):



Наличие этих равновесий делает связь между реакцией раствора и окраской данного индикатора совершенно понятной. Поло-

* Подробнее это рассмотрено при описании важнейших индикаторов.

жим, например, что взят желтый раствор паранитрофенола. Почти все количество индикатора в растворе присутствует в виде анионов (C), которые находятся в равновесии с небольшим количеством неионизированных молекул таутомера (B), а эти находятся в равновесии с таутомером (A). Если к раствору прибавить какой-либо кислоты, то равновесие (II) должно будет сместиться влево. Другими словами, бóльшая часть анионов индикатора соединится с H^+-ионами кислоты, образуя неионизированные молекулы таутомера (B). Само по себе это превращение, очевидно, не сопровождается переменой окраски, поскольку строение, а следовательно, и окраска указанных ионов и молекул совершенно одинаковы.

Однако вызванное этим процессом увеличение концентрации таутомера (B) должно, очевидно, повлечь за собой также и смещение равновесия (I) между обеими таутомерными формами индикатора. При этом желтая форма (B) будет превращаться в бесцветную форму (A) и раствор обесцветится.

Наоборот, прибавление какой-либо щелочи к бесцветному раствору *п*-нитрофенола (A) повлечет за собой связывание присутствующих согласно равновесию (II) H^+-ионов и смещение равновесия (I) и (II) вправо. В результате этого молекулы формы (A) почти исчезнут из раствора, а анионы (C) накопятся в нем и раствор пожелтеет.

Из всего сказанного ясно, что в процессе развития науки обе теории были объединены в единую *ионно-хромофорную теорию индикаторов.*

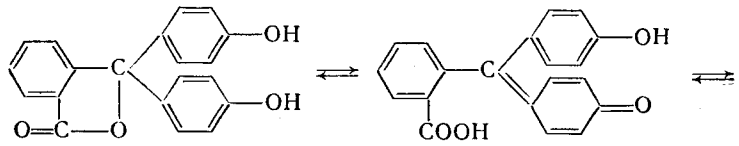
Следует иметь в виду, что в то время как равновесие ионизации индикатора устанавливается практически мгновенно, процесс таутомерного превращения протекает во времени. Поэтому перемена окраски индикаторов происходит не всегда достаточно быстро. Это обстоятельство является одним из наиболее убедительных доказательств наличия таутомерного превращения при перемене окраски индикаторов; оно было бы совершенно непонятно с точки зрения ионной теории индикаторов. Очевидно, что в титриметрическом анализе могут применяться только те индикаторы, перемена окраски которых происходит с достаточной скоростью.

Следует заметить, что вопрос о связи между окраской органических соединений и их строением не выяснен еще окончательно *. Наряду с хромофорной существуют также и другие теории, например координационно-ионная и хинофенолятная.

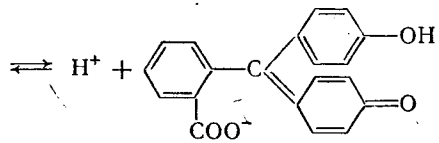
* Приведенные формулы индикаторов недостаточно точно отражают действительное химическое строение и свойства этих веществ. По современным данным, нельзя, например, приписывать хиноидное строение только одному из ядер молекулы индикатора; строение нитрогруппы также не вполне соответствует приведенным формулам. Более подробно эти вопросы разбираются в курсе органической химии.

В заключение рассмотрим несколько индикаторов, наиболее часто применяемых в аналитической практике.

Фенолфталеин относится к кислотным индикаторам. Одно из трех бензольных ядер, входящих в молекулу фенолфталеина, претерпевает хиноидную перегруппировку, и в растворе устанавливается равновесие:



бесцветный красный

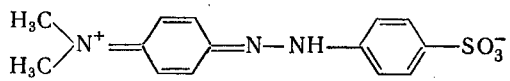


красный

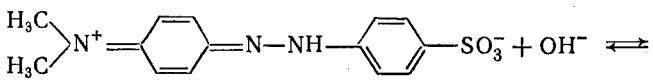
При введении в раствор OH^--ионов равновесие сдвигается вправо. Следствием этого является появление окраски индикатора.

Фенолфталеин применяют в виде 0,1%-ного и 1%-ного раствора в 50%-ном спирте.

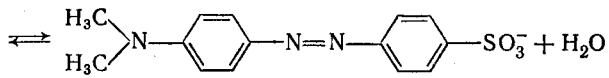
Метиловый оранжевый относится к основным индикаторам, точнее, он амфотерен, так как молекулы его содержат одновременно кислотную SO_3H и основную $N(CH_3)_2$ группы. При ионизации молекулы метилового оранжевого образуют амфотерные ионы («амфионы»), несущие одновременно как положительные, так и отрицательные заряды:



Эти ионы накапливаются при подкислении раствора и придают ему розовую окраску. При подщелачивании раствора происходит взаимодействие указанных амфотерных ионов с OH^--ионами, сопровождающееся изменением строения индикатора и переходом окраски его из розовой в желтую:



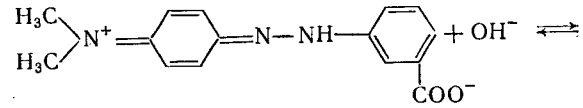
розовый



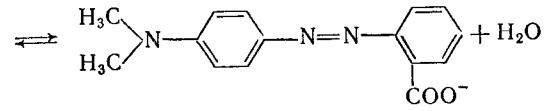
желтый

Метиловый оранжевый применяют в виде 0,1%-ного водного раствора.

Метиловый красный относится также к основным индикаторам. Механизм перемены окраски его такой же, как у метилового оранжевого:



красный



желтый

Применяют обычно 0,2%-ный раствор индикатора в 60%-ном спирте.

§ 59. Интервал перехода индикаторов

Перемена окраски кислотно-основных индикаторов происходит при введении в раствор H^+- и OH^--ионов. Но введение этих ионов изменяет, очевидно, pH раствора.

Связь между окраской того или иного индикатора и величиной pH раствора нетрудно установить, исходя из ионно-хромофорной теории индикаторов. Действительно, согласно этой теории в растворе кислотных индикаторов имеется следующая цепь связанных друг с другом равновесий:

$$HInd^0 \overset{I}{\rightleftharpoons} HInd \overset{II}{\rightleftharpoons} H^+ + Ind^-$$

В этой схеме через $HInd^0$ обозначена одна из таутомерных форм индикатора, через HInd — другая таутомерная форма и через Ind^- — анионы, образуемые HInd. Поскольку в сильнокислых растворах практически весь индикатор присутствует в виде молекул $HInd^0$, а в сильнощелочных растворах — в виде анионов Ind^-, первые можно назвать кислотной формой, а вторые — щелочной формой индикатора*. К каждому из написанных выше равновесий (I) и (II) можно применить закон действия масс. Тогда получим:

а) для равновесия (I)

$$\frac{[HInd]}{[HInd^0]} = K_{таут}$$

* Очевидно, что в случае основных индикаторов, равновесия в растворах которых отвечают схеме:

$$IndOH^0 \rightleftharpoons IndOH \rightleftharpoons Ind^+ + OH^-$$

кислотной формой являются катионы Ind^+, а щелочной формой — молекулы $IndOH^0$.

б) для равновесия (II)

$$\frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]} = K_{\text{иониз}}$$

Почленно перемножая оба эти уравнения, получим:

$$\frac{[H^+][Ind^-][HInd]}{[HInd][HInd^0]} = K_{\text{иониз}} K_{\text{таут}}$$

Сократив числитель и знаменатель дроби на величину [HInd] и обозначив произведения обеих констант через K, находим:

$$\frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd^0]} = K$$

или

$$\frac{[H^+]\,C_{\text{щел. ф}}}{C_{\text{кисл. ф}}} = K \qquad (1)$$

Величина K называется *кажущейся константой ионизации индикатора.*

Решая уравнение (1) относительно $[H^+]$, получим:

$$[H^+] = K\frac{C_{\text{кисл. ф}}}{C_{\text{щел. ф}}}$$

откуда

$$-\lg[H^+] = -\lg K - \lg\frac{C_{\text{кисл. ф}}}{C_{\text{щел. ф}}}$$

и окончательно

$$\text{pH} = \text{p}K - \lg\frac{C_{\text{кисл. ф}}}{C_{\text{щел. ф}}} \qquad (2)$$

Здесь $\text{p}K = -\lg K$ представляет собой так называемый *показатель* индикатора.

Уравнение (2), являющееся основным уравнением теории индикатора, выражает зависимость между окраской индикатора и величиной pH раствора.

Действительно, когда прибавляют несколько капель индикатора к раствору с некоторым значением pH, должно установиться соответствующее этому значению pH отношение $C_{\text{кисл. ф}}/C_{\text{щел. ф}}$. Но обе эти формы индикатора имеют различные окраски, и, следовательно, от величины указанного отношения зависит оттенок окраски, принимаемый индикатором в растворе.

Поскольку показатель $\text{p}K$ представляет собой величину, постоянную для данного индикатора (при неизменной температуре), из уравнения (2) следует, что при любом изменении pH раствора должна изменяться величина отношения $C_{\text{кисл. ф}}/C_{\text{щел. ф}}$. Однако далеко не всякое изменение этого отношения воспринимается как изменение окраски.

Глаз человека имеет ограниченную способность к восприятию окрасок и обычно перестает замечать присутствие одной из окрашенных форм индикатора, если концентрация приблизительно в 10 раз меньше концентрации другой формы. Вследствие этого *окраска любого индикатора изменяется не при всяком изменении* pH, *а лишь внутри определенного интервала значений* pH, *называемого интервалом перехода индикатора.*

Чтобы яснее представить себе это, рассмотрим табл. 10.

Таблица 10. **Изменение окраски (лакмуса) при изменении величины pH раствора**

					pK − 1			pK		pK + 1				
$C_{\text{кисл. ф}}$ *	99,	99	99,	9	99,	91	70	60	50	40	30	9	1	0,1	0,01	и т. д.
$C_{\text{щел. ф}}$*	0,01	0,1	1	9	30	40	50	60	70	91	99	99,9	99,99	и т. д.		
Окраска	Красная				Покраснение			Посинение			Синяя			
					Фиолетовая									
					Интервал перехода									

* Концентрация $C_{\text{кисл. ф}}$ и $C_{\text{щел. ф}}$ выражены в процентах от общей концентрации индикатора.

Данные табл. 10 относятся к случаю, когда кислотная форма индикатора, т. е. неионизированные молекулы $HInd^0$, имеет красную окраску, а щелочная форма, т. е. анионы Ind^-, — синюю. Положим, прежде всего, что концентрации обеих форм в данном растворе равны между собой и составляют 50% от общей концентрации индикатора. Окраска раствора, очевидно, будет фиолетовой. Значение pH, при которой эта окраска появится, легко вычислить, исходя из уравнения:

$$\text{pH} = \text{p}K - \lg\frac{C_{\text{кисл. ф}}}{C_{\text{щел. ф}}}$$

Подставив в него соответствующие значения $C_{\text{кисл. ф}}$ и $C_{\text{щел. ф}}$, получим:

$$\text{pH} = \text{p}K - \lg\frac{50}{50} = \text{p}K - \lg 1 = \text{p}K$$

Таким образом, промежуточная фиолетовая окраска индикатора появляется в тот момент, когда pH раствора становится рав-

ным показателю индикатора pK. Например, если K индикатора равна $2{,}5 \cdot 10^{-6}$, промежуточная окраска появится * при $pH = pK = -\lg 2{,}5 \cdot 10^{-6} = -(0{,}4 - 6) = 5{,}6$.

Положим теперь, что pH раствора постепенно понижают, прибавляя к раствору какую-либо кислоту. Тогда равновесие между обеими формами индикатора будет все больше и больше смещаться в сторону увеличения $C_{\text{кисл. ф}}$ за счет соответствующего уменьшения $C_{\text{щел. ф}}$.

Пока $C_{\text{кисл. ф}}$ проходит ряд значений от 50 до 91%, а $C_{\text{щел. ф}}$ от 50 до 9%, будет наблюдаться все усиливающееся покраснение раствора. В тот момент, когда отношение $C_{\text{кисл. ф}}/C_{\text{щел. ф}}$ станет равным $91/9 \approx 10$, глаз совершенно перестанет различать синюю окраску анионов Ind^- и раствор будет казаться красным (без малейших признаков фиолетового оттенка).

Эта окраска появится при $pH = pK - \lg(91/9) = pK - \lg 10 = pK - 1$ (т. е. при pH 4,6 в рассматриваемом примере).

Если прибавление кислоты продолжать дальше, то, несмотря на все большее увеличение $C_{\text{кисл. ф}}$ и уменьшение $C_{\text{щел. ф}}$, никакого заметного для глаза изменения окраски оно уже не вызовет. Действительно, окрашенную в синий цвет щелочную форму индикатора перестают замечать уже тогда, когда концентрация ее составляет 0,1 от $C_{\text{кисл. ф}}$ (т. е. при $pH = pK - 1$). При еще меньшей концентрации щелочной формы ее присутствие в растворе и подавно не снижается на окраске.

Совершенно аналогичные явления будут наблюдаться и при прибавлении щелочи к фиолетовому раствору индикатора. При этом равновесие между обеими формами индикатора будет смещаться в сторону увеличения $C_{\text{щел. ф}}$ и уменьшения $C_{\text{кисл. ф}}$. Пока первая не достигнет 91%, а вторая 9%, т. е. пока отношение $C_{\text{кисл. ф}}/C_{\text{щел. ф}}$ не станет равным 0,1, будет наблюдаться все возрастающее посинение раствора, достигающее максимума при $pH = pK - \lg 0{,}1 = pK + 1$ (т. е. при pH 6,6 в рассматриваемом примере).

Дальше сколько бы щелочи ни прибавляли к раствору, окраска его будет оставаться такой же (синей), как и при $pH = pK + 1$.

Итак, *интервал перехода простирается обычно на одну единицу* pH *в ту и другую сторону от величины* pK *индикатора*, т. е. интервал перехода $pH \approx pK \pm 1$.

Например, у фенолфталеина, константа ионизации которого равна 10^{-9}, интервал перехода должен лежать между pH 8 и pH 10, что и наблюдается в действительности. При этом вплоть до pH 8 будет наблюдаться окраска кислотной формы индикатора, т. е. раствор будет бесцветным, а начиная с pH 10 — окраска щелочной

* Числа относятся к индикатору лакмоиду, названному так вследствие сходства получаемых при его применении окрасок с окрасками лакмуса.

формы, т. е. красная. В интервале же от pH 8 до pH 10 бесцветный раствор постепенно принимает ярко-красную окраску.

У метилового оранжевого одну из окрашенных форм глаз перестает замечать в тот момент, когда концентрация ее всего в 4 раза меньше, чем концентрация другой формы. Поэтому интервал перехода этого индикатора значительно уже, чем у большинства других индикаторов, и лежит в пределах pH от 3,0 до 4,4.

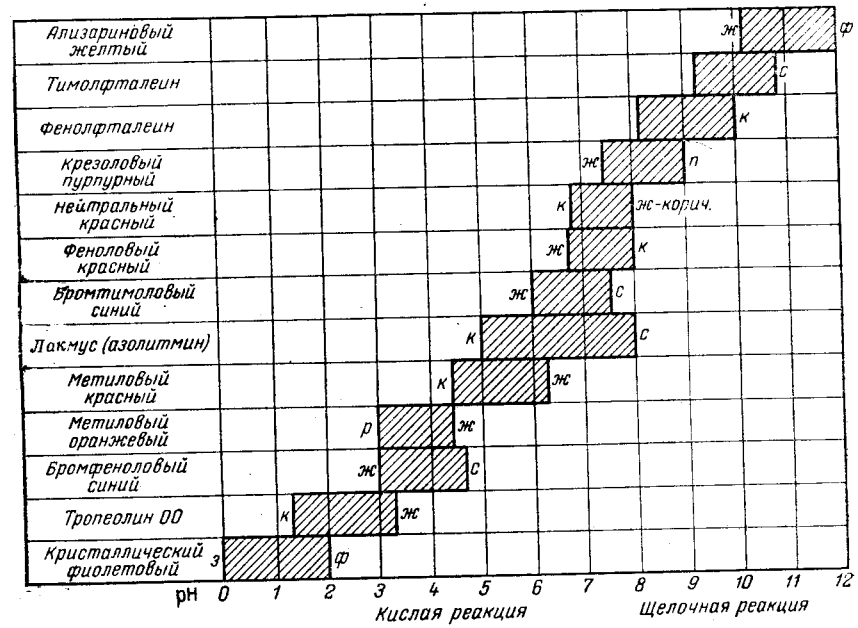


Рис. 43. Интервал pH перехода окраски важнейших индикаторов.

При pH 3,0 или меньше глаз видит окраску кислотной формы индикатора (т. е. розовую), а при pH 4,4 или больше — окраску щелочной формы (желтую). Внутри же указанного интервала значений pH окраска метилового оранжевого постепенно переходит из розовой в желтую, так что каждому значению pH в этом интервале соответствует определенный оттенок окраски.

Известно много pH-индикаторов, причем величины кажущихся констант ионизации их различаются между собой весьма сильно. Вследствие этого интервалы перехода разных индикаторов покрывают практически всю шкалу pH, начиная от pH 0 до pH 12 и выше. Сказанное иллюстрируется табл. 11 и рис. 43, на котором интервалы перехода важнейших pH-индикаторов изображены графически в виде заштрихованных прямоугольников. На рисунке

Таблица 11. **Интервалы перехода важнейших кислотно-основных индикаторов**

Индикатор	Растворитель	Концентрация, %	Характер индикатора	Окраска		Интервал перехода pH
				кислотной формы	щелочной формы	
Ализариновый желтый	Вода	0,1	Кисл.	Желтая	Фиолетовая	10,1—12,1
Тимолфталеин	90%-ный спирт	0,1	Кисл.	Бесцветная	Синяя	9,4—10,6
Фенолфталеин	60%-ный спирт	0,1 и 1,0	Кисл.	Бесцветная	Красная	8,2—10,0
Крезоловый пурпурный	20%-ный спирт	0,05	Кисл.	Желтая	Пурпурная	7,4—9,0
Нейтральный красный	60%-ный спирт	0,1	Основн.	Красная	Желто-коричневая	6,8—8,0
Феноловый красный	20%-ный спирт *	0,1	Кисл.	Желтая	Красная	6,8—8,0
Бромтимоловый синий	20%-ный спирт **	0,05	Кисл.	Желтая	Синяя	6,0—7,6
Лакмус (азолитмин)	Вода	1,0	Кисл.	Красная	Синяя	5,0—8,0
Метиловый красный	60%-ный спирт	0,1 и 0,2	Основн.	Красная	Желтая	4,4—6,2
Метиловый оранжевый	Вода	0,1	Основн.	Розовая	Желтая	3,0—4,4
Бромфеноловый синий	Вода	0,1	Кисл.	Желтая	Синяя	3,0—4,6
Тропеолин 00	Вода	0,01, 0,1 и 1,0	Основн.	Красная	Желтая	1,4—3,2
Кристаллический фиолетовый	Вода	—		Зеленая	Фиолетовая	0,0—2,0

* Или вода с добавлением 5,7 *мл* 0,05 н. раствора NaOH на 100 *мг* индикатора.
** Или вода с добавлением 3,2 *мл* 0,05 н. раствора NaOH на 100 *мг* индикатора.

указаны также (начальными буквами) окраски кислотной (слева) и щелочной (справа) форм индикаторов.

Из всех промежуточных оттенков окраски индикаторов наибольший интерес представляет тот оттенок, при котором заканчивают титрование. Например, если титруют 0,1 н. раствор NaOH (pH которого равен ~ 13) соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого, то окраска индикатора, несмотря на постепенное снижение величины pH, будет все время оставаться чисто-желтой, вплоть до того момента, когда pH раствора станет равным 4,4. С этого момента окраска индикатора начнет изменяться. Вполне отчетливым это изменение станет, однако, только при pH 4,0, когда раствор приобретает легкоразличимый розовато-оранжевый оттенок. До получения этого оттенка и продолжают титрование с метиловым оранжевым, заканчивая его при pH 4,0.

То значение pH, *при котором заканчивается титрование с данным индикатором, называется его показателем титрования и обозначается через* pT. Следовательно, у метилового оранжевого показатель титрования $pT = 4{,}0$.

Ниже приведены величины pT для четырех наиболее распространенных индикаторов:

Метиловый оранжевый	4,0
Метиловый красный	5,5
Лакмус	7,0
Фенолфталеин *	9,0

* Следует заметить, что pT фенолфталеина и других одноцветных индикаторов зависит от концентрации их в растворе. Так, при употреблении 2—3 капель 0,1%-ного раствора фенолфталеина на 50 *мл* раствора бледно-розовая окраска раствора, появление которой служит показателем окончания титрования, наблюдается при pH 9. Наоборот, введение такого же количества капель 1%-ного раствора фенолфталеина или большего количества капель 0,1%-ного раствора дает вполне явственную розоватую окраску уже при pH 8. Значит, в этом случае pT фенолфталеина равен 8.

Поскольку величина pT соответствует одной из промежуточных окрасок индикатора, она находится внутри интервала перехода. Поэтому, если величина pT не дана, можно принять, что она лежит в середине указанного интервала, т. е. приблизительно равна показателю индикатора pK.

§ 60. Влияние различных факторов на показания индикаторов

Одним из факторов, влияющих на показания индикаторов, является температура. Как известно, с повышением температуры изменяются величины констант ионизации электролитов. С величиной K связан интервал перехода индикаторов. Значит, при повышении температуры должен также изменяться и интервал

перехода индикатора. В табл. 12 сопоставлены интервалы перехода наиболее употребительных индикаторов при 18 и 100 °С.

Таблица 12. **Влияние температуры на интервалы перехода индикаторов** *

Индикатор	Интервал перехода в единицах pH		Индикатор	Интервал перехода в единицах pH	
	при 18 °С	при 100 °С		при 18 °С	при 100 °С
Метиловый оранжевый	3,1—4,4	2,5—3,7	Фенолфталеин .	8—10	8,1—9,0
Метиловый красный	4,2—6,3	4,0—6,0	Тимолфталеин .	9,3—10,5	8,7—9,5
Феноловый красный	6,8—8,4	7,3—8,3	Нитрамин . . .	11,0—12,5	9,0—10,5

* Лайтинен Г. А., Химический анализ, Изд. «Химия», 1966, стр. 70.

Нужно иметь в виду, что константы ионизации большинства слабых кислот и оснований мало изменяются с изменением температуры. Это может быть отнесено и к индикаторам. Действительно, у индикаторов-кислот (HInd) с изменением температуры интервал перехода практически не изменяется, так как не изменяется K_{HInd}:

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} = \frac{K_{HInd}}{[H^+]}$$

Но интервал перехода индикатора-основания весьма сильно зависит от изменения температуры. Это понятно из следующего:

$$\frac{[IndOH]}{[Ind^+]} = \frac{[OH^-]}{K_{IndOH}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{IndOH}} \cdot \frac{1}{[H^+]}$$

K_{IndOH} практически не изменяется с изменением температуры, но K_{H_2O} значительно возрастает с ее увеличением. Следовательно, для индикатора-основания отношение K_{H_2O}/K_{IndOH} быстро возрастает с увеличением температуры. Индикатор делается менее чувствительным к H^+-ионам, т. е. его интервал перехода смещается в сторону более низких значений pH.

Другим фактором является присутствие в растворе органических растворителей — спирта, ацетона и т. д. Относясь к числу неионизирующих (или слабо ионизирующих) растворителей с более низкой диэлектрической проницаемостью, чем вода, такие вещества понижают ионизацию кислот и оснований, а следовательно, влияют на интервалы перехода индикаторов. Следовательно, индикатор-кислота HInd становится более чувствителен к H^+-ионам (интервал перехода будет смещаться в сторону более высоких значений pH), а индикатор-основание IndOH становится менее чувствительным к водородным ионам, его интервал перехода будет смещаться в сторону более низких значений pH.

Присутствие в растворе белковых веществ и коллоидов, а также нейтральных солей обычно тоже влияет на интервал перехода индикаторов; и хотя для титрования применяют лишь те индикаторы, у которых так называемые «белковая» и «солевая» ошибки невелики, все же при высоких концентрациях белковых веществ или солей в растворах эти ошибки могут стать значительными. Чтобы исключить влияние всех указанных выше факторов на окончательный результат анализа, каждый раз, когда приходится вести титрование при нагревании или в присутствии неэлектролитов, большого количества солей и т. д., следует *устанавливать титр рабочего раствора в тех же самых условиях.* Это правило является вообще одним из основных в титриметрическом анализе.

Остановимся еще на весьма важном вопросе о том, какое количество индикатора следует прибавлять при титровании. Начинающие аналитики нередко употребляют его слишком много, думая, что чем больше индикатора, тем легче уловить изменение окраски его при титровании. В действительности происходит как раз обратное. Хотя окраска раствора при большем количестве индикатора и интенсивнее, но перемену ее заметить труднее, так как происходит наложение двух окрасок. Чтобы понять причину этого, рассмотрим в качестве примера перемену окраски какого-либо индикатора при введении в его раствор OH^--ионов. Как известно, эта перемена обусловлена превращением молекул одной из таутомерных форм индикатора ($HInd^0$) в молекулы другой формы (HInd) и далее в анионы (Ind^-) согласно схеме:

$$HInd^0 \rightleftarrows HInd \rightleftarrows H^+ + Ind^-$$

Если индикатора взято мало, то концентрация молекул $HInd^0$ в растворе будет невелика. Поэтому уже при прибавлении капли щелочи почти все эти молекулы превратятся в анионы Ind^-, и перемена окраски будет резкой. При большом количестве индикатора потребуется, очевидно, соответственно больше щелочи для того, чтобы вызвать такое же сильное изменение окраски. Такая закономерность наблюдается и при титровании. Перемена окраски в конце его будет при прочих равных условиях тем более резкой, чем меньше взято индикатора, и наоборот.

Из всего сказанного следует, что *много индикатора при титровании употреблять не рекомендуется.* Почти всегда оказывается достаточно прибавить 1—2 капли его на 25 *мл* титруемого раствора.

Большая или меньшая точность фиксирования точки эквивалентности зависит не только от качества и количества индикатора, но и от порядка титрования. Допустим, например, что титруют «от кислоты к щелочи», т. е. приливая к кислоте щелочь из бюретки. Тогда при метиловом оранжевом окончание титрования должно

сопровождаться изменением окраски от одной капли щелочи из розовой в желтую. Этот переход окраски обычно воспринимается с трудом и не может быть уловлен особенно точно. Гораздо легче уловить обратное изменение ее, т. е. переход из желтой в розовую. Поэтому титрование с метиловым оранжевым проводят обычно от щелочи к кислоте.

При титровании от кислоты к щелочи с фенолфталеином происходит легко уловимый переход окраски (от бесцветной к розовой). Однако и обратное изменение ее наблюдается достаточно точно. Поэтому порядок титрования не имеет здесь такого значения, как при употреблении метилового оранжевого.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что при различном порядке титрования титруют до различных оттенков окраски и, следовательно, до различных величин pH. Например, титрование от щелочи к кислоте с метиловым оранжевым заканчивают при pH 4,0. Если титровать от кислоты к щелочи (т. е. до пожелтения раствора), титрование заканчивают при pH 4,4. Также титрование с фенолфталеином от кислоты к щелочи заканчивают при pH 9 (слабое порозовение), а от щелочи к кислоте при pH 8 (обесцвечивание). Если скачок на кривой титрования достаточно резок и оба значения pH не выходят за его пределы, указанное обстоятельство не имеет практического значения, но при отсутствии этих условий оно может оказаться весьма существенным.

Чтобы легче уловить изменение окраски в момент окончания титрования, удобно, особенно при титровании с метиловым оранжевым, пользоваться так называемым свидетелем. Для приготовления такого свидетеля в колбу помещают приблизительно такое же количество дистиллированной воды, каким будет общий объем жидкости при окончании титрования. Прибавив столько капель метилового оранжевого, сколько его будут употреблять при титровании, добавляют туда же из бюретки 1—2 капли кислоты, чтобы появилось очень слабое, но заметное порозовение раствора. До такого же оттенка стараются довести окраску исследуемого раствора при титровании.

Применение свидетеля дает возможность не только увереннее и точнее установить момент конца нейтрализации, но и ввести поправку на тот избыток кислоты, который затрачивают при титровании с метиловым оранжевым, чтобы вызвать достаточно заметное порозовение его.

Иногда наряду с описанным свидетелем (или вместо него) применяется также другой свидетель, отличающийся от первого отсутствием кислоты и имеющий поэтому чисто-желтую окраску. Поместив оба свидетеля рядом с титруемым раствором и все время сравнивая с ними окраску раствора, можно еще точнее уловить момент окончания нейтрализации.

Для того чтобы сделать перемену окраски индикатора более резкой и приурочить ее к более узкому интервалу значений pH, применяют так называемые *смешанные индикаторы*. Обычно они представляют собой смеси какого-либо индикатора с индифферентным красителем. Цвет красителя должен быть дополнительным к цвету индикатора, который он имеет при pH, равном показателю титрования индикатора. Следовательно, при достижении этого pH раствор обесцвечивается. Иногда вместо таких смесей употребляют надлежащим образом подобранные смеси двух различных индикаторов.

Таблица 13. **Смешанные индикаторы**

Состав растворов индикатора	А : Б *	Цвет		pT	Примечание
		кислотной формы	щелочной формы		
А. Метиловый оранжевый (0,1% в воде) Б. Индигокармин (0,25% в воде)	1 : 1	Фиолетовый	Зеленый	4,1	Очень удобен для титрования при искусственном освещении
А. Бромкрезоловый синий (0,1% в спирте) Б. Метиловый красный (0,2% в спирте)	3 : 1	Красный	Зеленый	5,1	Очень резкое изменение окраски
А. Нейтральный красный (0,1% в воде) Б. Метиленовая синяя (0,1% в спирте)	1 : 1	Фиолетовый	Зеленый	7,0	Сохранять в темной склянке
А. Фенолфталеин (0,1% в 50%-ном спирте) Б. α-Нафтолфталеин (0,1% в 50%-ном спирте)	3 : 1	Слабо-розовый	Фиолетовый	8,9	При pH=8,6 бледно-зеленый
А. Тимоловый синий (0,1% в 50%-ном спирте) Б. Фенолфталеин (0,1% в 50%-ном спирте)	1 : 3	Желтый	Фиолетовый	9,0	При pH=9,0 зеленый

* В этой графе указано, в каком объемном отношении смешивают перед употреблением растворы А и Б.

Рассмотрим индикатор, получаемый растворением 1 *г* метилового оранжевого и 2,5 *г* индигокармина в 1 *л* воды. Индигокармин представляет собой синий краситель, цвет которого не меняется при титровании. Следовательно, окраска раствора складывается из его окраски и окраски метилового оранжевого.

В щелочной среде (точнее, при $pH \geqslant 4{,}4$) рассматриваемый индикатор оказывался зеленого цвета (сочетание желтого и синего цветов). В кислой среде (при $pH \leqslant 3{,}0$) индикатор должен быть фиолетовым (сложение розового и синего цветов). При pH, соответствующем pT данного индикатора (т. е. 4), окраска раствора слагается из розовато-оранжевого и синего цветов, являющихся дополнительными друг к другу, и представляется поэтому бледно-серой, почти бесцветной. Момент этого обесцвечивания зеленого или фиолетового раствора при титровании с рассматриваемым индикатором уловить гораздо легче (особенно при искусственном освещении), чем появление переходной розовато-оранжевой окраски самого метилового оранжевого.

Известно большое число различных смешанных индикаторов. Некоторые из них приведены в табл. 13.

По цвету смешанных индикаторов можно заметить изменения pH порядка 0,1—0,15. Поэтому такие индикаторы весьма удобны тогда, когда скачок pH на кривой титрования невелик. При помощи их удается иногда провести титрование даже в тех случаях, когда скачок pH отсутствует. Например, было найдено, что со смешанным индикатором, состоящим из нейтрального красного и метиленовой синей (см. табл. 13), можно оттитровать раствор NH_4OH уксусной кислотой. Как будет показано ниже, при применении этих индикаторов в отдельности такое титрование провести невозможно.

§ 61. Кривые титрования. Титрование сильных кислот сильными основаниями (или наоборот)

В § 56 было показано, что точка эквивалентности может находиться в нейтральной, кислой или щелочной средах в зависимости от природы титруемых веществ. Для того чтобы правильно выбрать индикатор, нужно знать, как изменяется pH в процессе титрования, вблизи точки эквивалентности, какое значение pH имеет раствор в точке эквивалентности. Чтобы ответить на все эти вопросы прибегают к расчету и построению кривых титрования. Кривые титрования в методе кислотно-основного титрования являются графическим изображением изменения pH раствора при постепенном прибавлении рабочего раствора к определенному количеству исследуемого раствора. Для упрощения вычислений (что не приводит к заметным ошибкам) обычно не учитывают

разбавления раствора в процессе его титрования, а также пользуются понятием «концентрация», а не «активность».

Остановимся на методе построения кривых титрования. Положим, например, что 100 *мл* 0,1 н. раствора HCl титруют 0,1 н. раствором NaOH. Вычислим величины pH раствора в различные моменты титрования. При вычислении pH раствора сильных кислот или оснований (поскольку по современным представлениям они ионизированы в растворах практически полностью) концентрацию ионов H^+ (или OH^-) можно приравнять к общей концентрации кислоты (или основания). Для упрощения вычислений, как сказано выше, будем считать, что общий объем раствора при титровании не меняется. В действительности этот объем к концу титрования увеличивается вдвое. Очевидно, ошибка в вычислении величины pH без учета увеличения объема равна $\lg 2$, т. е. приблизительно 0,3. Такая ошибка в данном случае на выводах не отразится, и потому с нею можно не считаться.

До начала титрования имеется 0,1 н. раствор HCl, pH которого равен 1. Положим теперь, что к 100 *мл* 0,1 н. раствора HCl прибавлено 90 *мл* 0,1 н. раствора NaOH. При этом 0,9 (т. е. 90%) всего количества кислоты будет нейтрализовано. Свободной кислоты останется в 10 раз меньше, чем ее было до начала титрования. А так как изменениями объема пренебрегают, то можно считать, что концентрация свободной кислоты ($C_{кисл}$) станет в 10 раз меньше, чем была вначале, т. е. будет равна 0,01 *моль/л*. Следовательно, pH раствора в этот момент будет приблизительно равен * 2.

Когда к титруемому раствору прибавляют 99 *мл* NaOH, концентрация свободной HCl уменьшается еще в 10 раз, т. е. до 0,001 *моль/л*, а pH раствора возрастает приблизительно до 3. Так же найдем, что при добавлении 99,9 *мл* NaOH $C_{кисл}$ понизится до 0,0001 *моль/л*, а pH возрастает приблизительно до 4.

Когда к 100 *мл* взятой для титрования HCl прибавляют ровно 100 *мл* раствора NaOH той же нормальности, то в раствор вводят как раз эквивалентное имевшейся кислоте количество щелочи, т. е. достигают точки эквивалентности. В этот момент раствор будет содержать только образующуюся при реакции соль NaCl. Поскольку же последняя не подвергается гидролизу, pH раствора будет равен 7. Именно в этот момент следует заканчивать титрование. Однако для того, чтобы получить представление о ходе изменения pH в тех случаях, когда титруют щелочь кислотой, продолжим вычисление вплоть до 100%-ного избытка NaOH.

Положим, что добавлено щелочи на 0,1 *мл* больше, чем нужно, т. е. 100,1 *мл*. Поскольку концентрация NaOH такова же, как

* Если же учесть изменение объема, то $C_{кисл} = \frac{0{,}1 \cdot 10}{190} = 5{,}3 \cdot 10^{-3}$, откуда $pH = -(0{,}72 - 3) = 2{,}28$.

у HCl, это избыточное количество (0,1 *мл*) щелочи должно создать такую же концентрацию OH^--ионов в растворе, какую концентрацию H^+-ионов создавал избыток HCl, равный 0,1 *мл*.

Следовательно, $[OH^-]$ в этот момент будет равна приблизительно 10^{-4}, $[H^+] = 10^{-10}$ и pH 10.

Так же найдем, что при затрате 1 *мл* избытка щелочи $[OH^-] = 10^{-3}$, $[H^+] = 10^{-11}$ и pH 11 и т. д.

Полученные результаты сопоставлены в табл. 14, а также представлены в виде кривой титрования, изображенной на рис. 44.

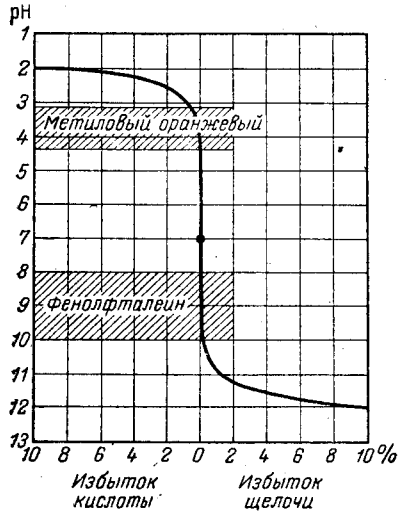


Рис. 44. Кривая титрования 0,1 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NaOH (или обратно).

При построении кривых титрования на оси абсцисс откладывают имеющийся в разные моменты титрования избыток кислоты или щелочи в растворе (в процентах) *, а на оси ординат — соответствующие им величины pH раствора. Ход кривой слева направо характеризует изменение pH при титровании кислоты щелочью. Наоборот, справа налево — соответствует изменению pH при титровании щелочи кислотой. Для уменьшения размеров рисунка избыток кислоты и щелочи ограничен 10%.

Рассматривая кривую титрования 0,1 н. раствора соляной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра, прежде всего замечаем, что точка эквивалентности (отмеченная на кривой черной точкой) совпадает в данном случае с точкой нейтрализации (pH 7).

Далее обращает на себя внимание *чрезвычайно резкий скачок* pH *вблизи конца титрования*. В самом деле, в то время как при прибавлении почти всей (99,9 *мл*) щелочи pH изменяется всего на 3 единицы (от 1 до 4), переход от 0,1 *мл* избытка кислоты к 0,1 *мл* избытка щелочи (т. е. 99,9 *мл* до 100,1 *мл* прибавленного NaOH) влечет за собой изменение pH на целых 6 единиц (от 4 до 10). Если же, как это обычно бывает на практике, титруют не 100 *мл* раствора, а 25 *мл*, то указанное изменение pH, отвечающее понижению концентрации H^+-ионов в миллион раз (!); происходит от прибавления не 0,2 *мл*, а 0,2 : 4 — 0,05 *мл* раствора NaOH. Это количество его соответствует всего 1—2 каплям раствора.

* Если титруют 100 *мл* раствора, то каждый 1 *мл* избытка кислоты (или щелочи) в растворе соответствует, очевидно, 1%.

Нетрудно понять, что наличие скачка pH в конце титрования очень выгодно.

Таблица 14. **Изменение pH при титровании 100 *мл* 0,1 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NaOH (или наоборот)**

Прибавлено NaOH, *мл*	$C_{кисл}$, *моль/л*	$C_{щел}$, *моль/л*	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH
0	0,1	—	10^{-1}	10^{-13}	1
90	0,01	—	10^{-2}	10^{-12}	2
99	0,001	—	10^{-3}	10^{-11}	3
99,9	0,0001	—	10^{-4}	10^{-10}	4
100 (точка экв.)	—	—	10^{-7}	10^{-7}	7
100,1	—	0,0001	10^{-10}	10^{-4}	10
101,0	—	0,001	10^{-11}	10^{-3}	11
110	—	0,01	10^{-12}	10^{-2}	12
200	—	0,1	10^{-13}	10^{-1}	13

Действительно, из уравнения

$$pH = pK - \lg \frac{C_{кисл.\ ф}}{C_{щел.\ ф}}$$

следует, что резкому изменению pH раствора от последних 1—2 капель щелочи должно отвечать резкое изменение отношения $C_{кисл.\ ф}/C_{щел.\ ф}$, а следовательно, и резкая перемена окраски индикатора. Если бы скачок pH на кривой титрования отсутствовал, то окраска раствора изменялась бы медленно и постепенно и было бы неизвестно, в какой момент нужно закончить титрование. Следовательно, точное титрование было бы невозможно.

Какие же выводы можно сделать из отмеченных выше особенностей кривой титрования по интересующему нас вопросу о выборе индикатора?

На первый взгляд может показаться, что должен быть употреблен обязательно такой индикатор, окраска которого меняется при pH 7, т. е. как раз в точке эквивалентности данного титрования, например, лакмус или бромтимоловый синий, показатели титрования которых около 7.

Однако если учесть отмеченный выше скачок pH на кривой титрования, то станет ясно, что с таким же успехом можно было бы применить, например, метиловый оранжевый, хотя с ним титрование заканчивают не при pH 7, а при pH 4, или фенолфталеин, так как при прибавлении 0,1 *мл* избытка 0,1 н. раствора NaOH, pH раствора будет 10. Так как мы титруем обычно не 100 *мм* раствора, а 25 *мл*, то в первом случае мы не дотитруем раствор всего на 0,025 *мл*, а во втором случае перетитруем его на 0,025 *мл* (0,025 *мл* примерно равно объему одной капли раствора, т. е. мы допускаем ошибку +0,1%).

Из всего этого нетрудно вывести основное правило выбора индикатора: *для каждого данного титрования можно применять только те индикаторы, показатели титрования которых лежат в пределах скачка* pH *на кривой титрования.*

Например, при титровании 0,1 н. растворов сильных кислот сильными основаниями (или наоборот) практически совершенно одинаковые результаты дадут все индикаторы, начиная от метилового оранжевого (pT = 4,0) и до тимолфталеина (pT = 10) *.

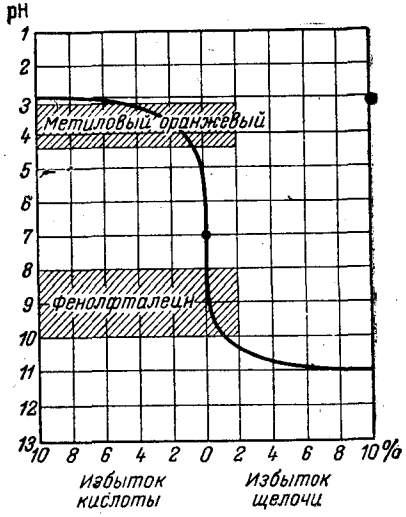


Рис. 45. Кривая титрования 0,01 н. раствора HCl, 0,01 н. раствором NaOH (или обратно).

Наоборот, при употреблении такого индикатора, как тропеолин 00с pT = 2, как видно из табл. 10, раствор HCl не дотитровывался бы приблизительно на 10 *мл*, что, конечно, совершенно недопустимо.

Еще важнее то обстоятельство, что при pH = 2 кривая титрования почти горизонтальна. Следовательно, указанный индикатор не подойдет также и потому, что перемена окраски его будет происходить не от одной капли NaOH, а очень медленно и постепенно. Также не подойдет и ализариновый желтый (pT ≈ 11), с которым раствор HCl будет перетитрован приблизительно на 1 *мл* и который тоже не даст резкой перемены окраски.

До сих пор говорилось о титровании 0,1 н. растворов. Если же концентрации их равны 0,01 н., то способом, аналогичным рассмотренному выше, можно рассчитать и построить кривую титрования, изображенную на рис. 45.

Из этой кривой видно, что скачок pH здесь меньше по величине, а именно лежит в пределах от 5 до 9. Поэтому метиловый оранжевый (pT = 4) и тимолфталеин (pT = 10) здесь применять нельзя. Наоборот, метиловый красный, лакмус, фенолфталеин и т. п. индикаторы подойдут и в этом случае. Таким образом, величина скачка pH при титровании сильных кислот сильными основаниями (или наоборот) зависит от концентрации титруемых растворов. Кроме того, она зависит от температуры, так как с изменением температуры изменяется степень ионизации воды. Нетрудно показать, что с повышением температуры величина скачка pH уменьшается.

* Как будет показано ниже, это справедливо только при условии, что раствор щелочи не содержит карбонатов.

§ 62. Титрование слабых кислот сильными основаниями (или наоборот)

Перейдем теперь к титрованию слабых кислот сильными основаниями. При вычислении pH, очевидно, уже нельзя концентрацию H^+-ионов приравнивать к общей концентрации кислоты в растворе, так как главная масса ее присутствует в виде неионизированных молекул и только незначительная часть ионизирует с образованием H^+.

Поэтому при вычислении pH здесь исходят из уравнения константы ионизации соответствующей слабой кислоты. Для расчета кривой титрования необходимо вывести три формулы: а) расчет $[H^+]$ (pH) до титрования, т. е. в растворе слабой кислоты; б) расчет $[H^+]$ (pH) в процессе титрования, когда в растворе присутствует слабая кислота и ее соль и, наконец, в) расчет $[H^+]$ (pH) в точке эквивалентности, когда в растворе находится только соль слабой кислоты и сильного основания. Прежде всего рассчитаем $[H^+]$ и pH в растворе слабой кислоты HAn. Кислота ионизирует в растворе:

$$HAn \rightleftarrows H^+ + An^-$$

Константа ионизации может быть записана следующим образом:

$$\frac{[H^+][An^-]}{[HAn]} = K_{HAn} \qquad (1)$$

В растворе на каждый образующийся H^+-ион приходится один An^--ион, следовательно, концентрации их равны

$$[An^-] = [H^+]$$

Если степень ионизации кислоты HAn мала, то можно принять, что $[HAn] \approx C_{HAn}$ (где C_{HAn} — общая концентрация кислоты в растворе).

Такое допущение без большой погрешности можно сделать лишь в том случае, если степень ионизации кислоты не превышает 5%. Учитывая это, из уравнения (1) получим:

$$[H^+]^2 = K_{HAn} C_{HAn}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{HAn} C_{HAn}} \qquad (2)$$

Чтобы от $[H^+]$ перейти к pH, прологарифмируем уравнение (2) и переменим знаки логарифмов на обратные. При этом получим:

$$-\lg [H^+] = -\frac{1}{2} \lg K_{HAn} - \frac{1}{2} \lg C_{HAn}$$

или

$$pH = \frac{1}{2} pK_{HAn} - \frac{1}{2} \lg C_{HAn} \quad (3)$$

Здесь $pK_{HAn} = -\lg K_{HAn}$.

Перейдем теперь к выводу формулы для расчета $[H^+]$ и pH в процессе титрования, т. е. для тех случаев, когда в растворе имеется кислота HAn и ее соль MeAn. Напишем выражение для константы ионизации:

$$\frac{[H^+][An^-]}{[HAn]} = K_{HAn}$$

HAn — слабая кислота, она присутствует в растворе почти исключительно в виде неионизированных молекул, так как одноименные ионы (An^-) практически полностью подавляют ее ионизацию, т. е. $[HAn] = C_{HAn}$.

С другой стороны, поскольку соль MeAn диссоциирована полностью, а кислота ионизирована очень слабо, почти все имеющиеся в растворе An^--анионы получены в результате ионизации соли, причем каждая молекула соли дает один анион An^-. Отсюда следует, что концентрацию анионов C_{An^-} можно принять равной общей концентрации соли, C_{MeAn}, т. е. $[An^-] \approx C_{An^-} \approx C_{MeAn}$

$$[An^-] \approx C_{An^-} \approx C_{MeAn}$$

Учитывая сказанное, из приведенного выше уравнения получим:

$$-\lg [H^+] = K_{HAn} \frac{C_{HAn}}{C_{An^-}}$$

Логарифмируя это уравнение и переменив знаки на обратные, получим:

$$-\lg [H^+] = -\lg K_{HAn} - \lg \frac{C_{HAn}}{C_{An^-}}$$

откуда

$$pH = pK_{HAn} - \lg \frac{C_{HAn}}{C_{An^-}} \quad (4)$$

По этой формуле и вычисляют промежуточные точки на кривой титрования. Выведем теперь формулу для расчета $[H^+]$ и pH в точке эквивалентности, когда в растворе присутствует соль MeAn, образованная слабой кислотой и сильным основанием; в растворе она подвергается гидролизу по аниону:

$$An^- + H_2O \rightleftharpoons HAn + OH^-$$

Напишем константу равновесия реакции гидролиза:

$$\frac{[HAn][OH^-]}{[An^-][H_2O]} = K$$

Перенеся величину H_2O в правую часть уравнения и заметив, что концентрацию воды (присутствующей в качестве растворителя в огромном избытке) можно считать практически постоянной, существенно не изменяющейся при любых смещениях равновесия гидролиза, получим:

$$\frac{[HAn][OH^-]}{[An^-]} = K[H_2O] = K_{гидр} \quad (5)$$

Здесь произведение $K[H_2O]$ — также постоянная величина, называемая *константой гидролиза* и обозначаемую через $K_{гидр}$. Числовое значение ее легко определить из величины ионного произведения воды K_{H_2O} и константы ионизации K. Действительно, из выражения для K_{H_2O} находим:

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \qquad (\text{при } 25\,^\circ C)$$

Подставив полученную величину $[OH^-]$ в уравнение (5), получим:

$$\frac{[HAn]\,K_{H_2O}}{[An^-][H^+]} = K_{гидр}$$

Но дробь $[HAn]/[An^-][H^+]$ представляет собой величину, обратную K_{HAn}; она равна $1 : K_{HAn}$.

Следовательно, можно написать

$$K_{гидр} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}}$$

и

$$\frac{[HAn][OH^-]}{[An^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}} \quad (6)$$

Согласно ионному уравнению реакции при гидролизе на каждый образующийся OH^--ион в растворе появляется одна молекула HAn, откуда $[HAn] = [OH^-]$.

Но поскольку ионизация HAn дает весьма мало ионов An^-, можно принять, что $[An^-] \approx C_{An^-}$.

Учитывая это, из уравнения (6) получим:

$$\frac{[OH^-]^2}{C_{An^-}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}}$$

и

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} C_{An^-}}{K_{HAn}}} \quad (7)$$

Логарифмируя и меняя у логарифмов знаки на обратные, находим:

$$-\lg [OH^-] = 7 + \frac{1}{2}\lg K_{HAn} - \frac{1}{2}\lg C_{An^-}$$

и

$$pOH = 7 - \frac{1}{2} pK_{HAn} - \frac{1}{2}\lg C_{An^-}$$

Но $pH = 14 - pOH$. Отсюда окончательно находим формулу для вычисления величины pH в точке эквивалентности в рассматриваемом случае титрования:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{HAn} + \frac{1}{2}\lg C_{An^-} \qquad (8)$$

Рассмотрим теперь в качестве примера титрование уксусной кислоты щелочью. Допустим, что 100 *мл* 0,1 н. раствора CH_3COOH титруют 0,1 н. раствором NaOH. Поскольку $K_{CH_3COOH} = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$, $pK_{CH_3COOH} = -\lg 1{,}74 \cdot 10^{-5} = -(0{,}24 - 5) = 4{,}76$. По формуле (3) находим:

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 4{,}76 - \frac{1}{2}\lg 0{,}1 = 2{,}38 + 0{,}5 = 2{,}88$$

Такова величина pH 0,1 н. раствора уксусной кислоты, соответствующая начальной точке кривой титрования. Перейдем к расчету значений pH в процессе титрования CH_3COOH.

Прежде всего рассчитаем, какова будет величина pH раствора в тот момент, когда оттитровано 50% уксусной кислоты (т. е. к раствору прибавлено вдвое меньше щелочи, чем требуется по уравнению реакции, именно 50 *мл* щелочи на 100 *мл* кислоты). Оттитрованная часть кислоты превратилась в соль. Поэтому отношение $C_{кисл} : C_{соли}$ равно отношению числа миллилитров неоттитрованной кислоты к числу миллилитров оттитрованной кислоты (или к равному ему числу миллилитров прибавленной щелочи). Следовательно, в данный момент

$$pH = pK_{HAn} - \lg \frac{50}{50} = 4{,}76$$

Таким образом, *в тот момент, когда оттитрована как раз половина всей слабой кислоты*, pH *раствора равен* $pK_{кисл}$. Нужно отметить, что в процессе титрования раствор до точки эквивалентности является буферной смесью (кислота + соль кислоты), что определяет медленное и постепенное изменение pH в процессе титрования.

Особый практический интерес представляет область скачка на кривой титрования. Она лежит в пределах значений pH от момента, когда оставалось 0,1 *мл* неоттитрованной свободной уксусной кислоты, до момента, когда прибавлено 0,1 *мл* избытка щелочи. Следовательно, для момента начала скачка

$$pH = 4{,}76 - \lg \frac{0{,}1}{99{,}9} = 4{,}76 - (-3) = 7{,}76$$

Вычислим по формуле (8) pH в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора CH_3COOH 0,1 н. раствором NaOH (или наоборот). Так как изменением объема при титровании пренебрегают, концентрацию соли ($C_{соли}$) считаем равной начальной концентрации кислоты, т. е. 0,1 *М*. Следовательно

$$pH = 7 + \frac{4{,}76}{2} + \frac{1}{2}\lg 0{,}1 = 7 + 2{,}38 - 0{,}5 = 8{,}88$$

Переходим теперь к вычислению pH для тех моментов титрования, когда к раствору прибавлен избыток NaOH. Последний присутствует в растворе вместе с образовавшейся при реакции солью CH_3COONa, растворы которой имеют щелочную реакцию и поэтому, казалось бы, должны повышать создаваемый pH. В действительности повышение настолько незначительно, что с ним можно не считаться*. Другими словами, можно принять, что величина pH определяется исключительно присутствующей в растворе свободной щелочью NaOH, т. е. концентрацию OH^- можно считать равной общей концентрации NaOH. В конце скачка избыток NaOH равен 0,1 *мл* 0,1 н. раствора в объеме 100 *мл***. На 1 *л* это составит 1 *мл* 0,1 н. раствора, а в нем содержится 0,1 : 1000, т. е. 10^{-4}, *г-ион* OH^-. Следовательно, концентрация OH^- равна 10^{-4} *г-ион/л*, концентрация H^+ составляет $10^{-14} : 10^{-4} = 10^{-10}$ *г-ион/л* и pH раствора равен 10. Таким образом, получается то же самое значение pH, что и в случае титрования 0,1 н. раствора HCl. Также совпадут и все последующие точки кривой титрования и кривой, рассмотренной выше (см. рис. 44).

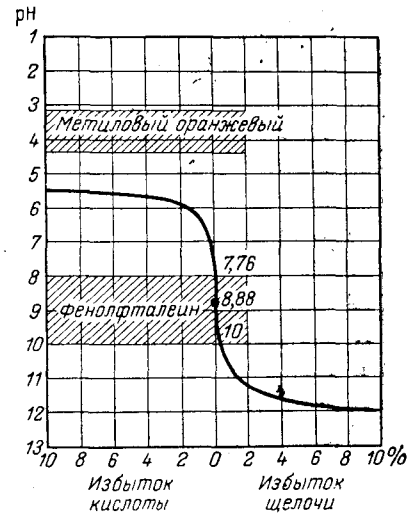


Рис. 46. Кривая титрования 0,1 н. раствора CH_3COOH 0,1 н. раствором NaOH (или обратно).

Результаты вычислений значений pH приведены в табл. 15.

* Причина этого заключается в том, что присутствие сильной щелочи NaOH весьма сильно подавляет гидролиз соли CH_3COONa.

** Поскольку изменение объема при титровании не учитывают.

На основании полученных данных строим, как обычно, кривую титрования (рис. 46).

Таблица 15. **Изменение pH при титровании 100 *мл* 0,1 н. раствора CH_3COOH 0,1 н. раствором NaOH (или наоборот)**

Прибавлено NaOH, *мл*	Избыток, *мл*		$\frac{C_{кисл}}{C_{соли}}$	Вычисления	pH
	кислоты	щелочи			
0	100,0	—	—	$pH = \frac{4,76}{2} - \frac{1}{2}\lg 0,1$	2,88
2,0	98,0	—	98,2	$pH = 4,76 - \lg 98 + \lg 2$	3,07 *
15,0	85,0	—	85/15	$pH = 4,76 - \lg 85 + \lg 15$	4,01
31,0	69,0	—	69/31	$pH = 4,76 - \lg 69 + \lg 31$	4,41
50,0	50,0	—	50/50	$pH = 4,76 - \lg 50 + \lg 50$	4,76
90,0	10,0	—	10/90	$pH = 4,76 - \lg 10 + \lg 90$	5,71
99,0	1,0	—	1/99	$pH = 4,76 - \lg 1 + \lg 99$	6,76
99,9	0,1	—	0,1/99,0	$pH = 4,76 - \lg 0,1 + \lg 99,9$	7,76
100 (точка экв.)	—	—	—	$pH = 7 + \frac{4,76}{2} + \frac{1}{2}\lg 0,1$	8,88
100,1	—	0,1	—	$[OH^-] = 10^{-4}$; $[H^+] = 10^{-10}$	10
101,0	—	1,0	—	$[OH^-] = 10^{-3}$; $[H^+] = 10^{-11}$	11
110,0	—	10,0	—	$[OH^-] = 10^{-2}$; $[H^+] = 10^{-12}$	12
200,0	—	100,0	—	$[OH^-] = 10^{-1}$; $[H^+] = 10^{-13}$	13

* Величины pH при 2, 15 и 31 *мл* NaOH вычислены для сопоставления их с областью перехода метилового оранжевого; при построении кривой титрования эти данные можно опустить.

Сравнивая эту кривую с кривой титрования 0,1 н. раствора HCl, видим, что: а) точка эквивалентности уже не совпадает здесь, как в случае HCl, со значением pH = 7, а находится в области pH > 7, именно при pH 8,88; б) скачок pH на кривой титрования меньше, чем при титровании HCl, а именно находится в области от pH = 7,76 (при 0,1 *мл* избытка кислоты) до pH = 10 (при 0,1 *мл* избытка щелочи); в) при титровании уксусной кислоты из четырех наиболее употребительных индикаторов может быть применен только один фенолфталеин, так как его pT = 9 и лежит в пределах скачка титрования. Что касается метилового оранжевого, то окраска его, отвечающая pH 4, появляется в тот момент, когда оттитровано всего 15% от общего количества CH_3COOH (см. табл. 15). Ясно, что применение этого индикатора при титровании уксусной кислоты неприемлемо.

Также непригодным в этом случае оказывается и метиловый красный с pT ≈ 5,5.

Причина отмеченного выше уменьшения скачка на кривой титрования уксусной кислоты по сравнению с кривой титрования сильной кислоты заключается в следующем: CH_3COOH как слабая кислота создает в растворе гораздо меньшую концентрацию H^+, чем HCl. Поэтому и скачок на кривой титрования начинается здесь при более высоком значении pH (7,76), чем для HCl (pH 4). Оканчивается же он в обоих случаях одинаково (при pH 10), так как титруют одним и тем же раствором щелочи.

Из сказанного следует, что *чем слабее титруемая кислота, тем меньше становится скачок* pH *кривой титрования*. Это иллюстрируется рис. 47, из которого видно, что при $K = 10^{-9}$ скачок исчезает совершенно. Следовательно, титрование подобных очень слабых кислот в водных растворах ни с одним из индикаторов невозможно.

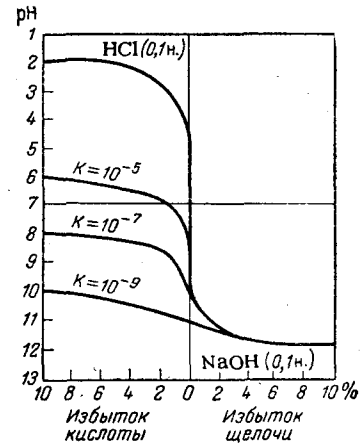


Рис. 47. Связь между константой ионизации титруемой кислоты и величиной скачка на кривой титрования.

Иногда удается значительно увеличить силу слабой кислоты, введя в раствор какое-либо вещество, образующее с ней комплексную кислоту. Например, борная кислота H_3BO_3, являющаяся одной из слабейших неорганических кислот ($K = 5,8 \cdot 10^{-10}$), не может быть непосредственно оттитрована щелочью ни с одним из индикаторов. При двух наиболее подходящих по величине pH индикаторах — тимолфталеине (pT-10) и фенолфталеине (pT-9) — получается индикаторная ошибка соответственно 15 и 37%. Если же к раствору борной кислоты предварительно прибавить маннит, глюкозу или глицерин, образующие с ней гораздо более сильно ионизированные комплексные кислоты, H_3BO_3 можно достаточно точно оттитровать с фенолфталеином *.

§ 63. Титрование слабых оснований сильными кислотами (или наоборот)

Предположим, что титруют 100 *мл* 0,1 н. раствора NH_4OH ($K = 1,76 \cdot 10^{-5}$, $pK = 4,76$) 0,1 н. раствором HCl. В начальной точке титрования присутствует 0,1 н. раствор слабого основания NH_4OH, pH которого вычисляют по уравнению:

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K_{осн} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

(Формулы для расчета pH выводятся так же, как формулы для расчета кривых титрования слабых кислот.)

* Точнее — оттитровывается не H_3BO_3, а образовавшиеся комплексные кислоты.

Поскольку $[NH_4^+] = [OH^-]$ и $[NH_4OH] \approx C_{осн}$, можно написать:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{осн} C_{осн}}$$

и

$$pOH = \frac{1}{2} pK_{осн} - \frac{1}{2} \lg C_{осн} \quad (1)$$

Отсюда

$$pH = pK_{H_2O} - pOH = pK_{H_2O} - \frac{1}{2} K_{осн} + \frac{1}{2} \lg C_{осн} \quad (2)$$

Очевидно, что уравнение (1), полученное в процессе вывода формулы (2), совершенно аналогично уравнению, выведенному ранее для растворов слабых кислот:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{кисл} - \frac{1}{2} \lg C_{кисл}$$

с той лишь разницей, что вместо значения pH оно дает значения pOH.

Для промежуточных точек титрования, когда наряду с оставшимся неоттитрованным основанием NH_4OH в растворе присутствует образовавшаяся при реакции соль NH_4Cl, можно написать:

$$pOH = pK_{осн} - \lg \frac{C_{осн}}{C_{соли}}$$

и

$$pH = pK_{H_2O} - pK_{осн} + \lg \frac{C_{осн}}{C_{соли}} \quad (3)$$

В процессе титрования в растворе до точки эквивалентности образуется основная буферная смесь (основание + соль этого основания), что определяет медленное и постепенное изменение pH в процессе титрования.

В точке эквивалентности, когда в растворе присутствует соль, подвергающаяся гидролизу:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

из уравнения константы гидролиза:

$$\frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{pK_{H_2O}}{K_{осн}}$$

находим:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} - \frac{1}{2} pK_{осн} - \frac{1}{2} \lg C_{соли} \quad (4)$$

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что эта формула отличается от выведенной ранее для pH растворов солей слабых кислот и сильных оснований только тем, что в формуле (8)

(см. § 62) члены $^1/_2 pK$ и $^1/_2 \lg C_{соли}$ прибавлялись к 7, поскольку получаемая величин pH должна быть больше 7. В данном случае она меньше 7, и потому указанные члены приходится вычитать из 7.

Для точек титрования, отвечающих прибавлению избытка HCl, величина pH вычисляется по общей концентрации ее в растворе уже известным из предыдущего способом.

Расчет кривой титрования приведен в табл. 16, а сама кривая — на рис. 48.

Из табл. 16 видно, что: а) точка эквивалентности лежит в области значений $pH < 7$ (pH 5,11); б) область скачка pH находится в пределах от pH 6,23 до pH 4,00, т. е. изменяется всего на 2,24 единицы pH, в то время как при титровании 0,1 н. едкого натра 0,1 н. соляной кислотой она составляла 6 единиц pH.

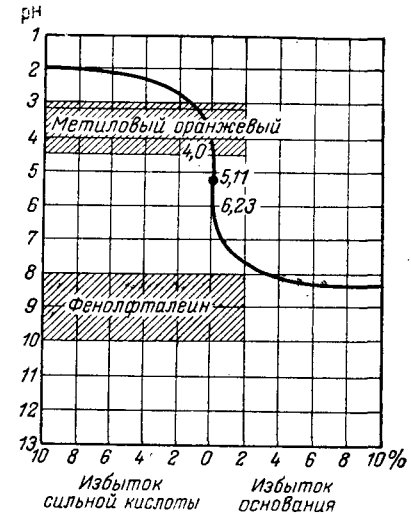


Рис. 48. Кривая титрования 0,1 н. раствора NH_4OH 0,1 н. раствором HCl (или обратно).

Значит, можно сказать, что *чем слабее титруемое основание, тем меньше скачок* pH *на кривой титрования и тем более огранн-*

Таблица 16. **Изменение pH при титровании 100 *мл* 0,1 н. раствора NH_4OH 0,1 н. раствором HCl (или наоборот)**

Прибавлено HCl, *мл*	Избыток, *мл*		$\frac{C_{осн}}{C_{соли}}$	Вычисления	pH
	NH_4OH	HCl			
0	100	—	—	$pH = 14 - \frac{4,76}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,1$	11,12
65	35	—	35/65	$pH = 14 - 4,76 + \lg 35 - \lg 65$	8,97
90	10	—	10/90	$pH = 14 - 4,76 + \lg 10 - \lg 90$	8,29
99	1	—	1/99	$pH = 14 - 4,76 + \lg 1 - \lg 99$	7,24
99,9	0,1	—	0,1/99,9	$pH = 14 - 4,76 + \lg 0,1 - \lg 99,9$	6,24
100 (точка экв.)	—	—	—	$pH = 7 - \frac{4,76}{2} - \frac{1}{2} \lg 0,1$	5,11
100,1	—	0,1	—	$[H^+] = 10^{-4}$	4,0
101,0	—	1,0	—	$[H^+] = 10^{-3}$	3,0
110,0	—	10,0	—	$[H^+] = 10^{-2}$	2,0
200,0	—	100,0	—	$[H^+] = 10^{-1}$	1,0

чен выбор индикаторов. Очень слабые основания с $K < 10^{-7}$, так же как и очень слабые кислоты, нельзя точно оттитровать из-за отсутствия скачка pH.

К рассматриваемому титрованию можно применить все те индикаторы, у которых величина pT лежит в пределах от 6,23 до 4,0 в частности метиловый оранжевый (pT = 4,0) и метиловый красный (pT = 5,5), но нельзя титровать с фенолфталеином (pT = 9).

Действительно, из табл. 16 видно, что показатель титрования фенолфталеина (pT = 9) достигается в тот момент, когда оттитровано всего ~65% NH_4OH.

§ 64. Титрование слабых кислот слабыми основаниями (или наоборот)

При титровании слабых кислот слабыми основаниями (или наоборот) кислотная часть кривой титрования отвечает титрованию слабой кислоты сильным основанием. Щелочная часть кривой титрования совпадает с кривой титрования слабого основания сильной кислотой. Для точки эквивалентности величину pH находят из уравнения константы гидролиза соли следующим способом.

Например, титруют уксусную кислоту раствором NH_4OH, образующаяся при этом соль гидролизуется по уравнению:

$$NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + CH_3COOH$$

откуда

$$K_{гидр} = \frac{[NH_4OH]\,[CH_3COOH]}{[NH_4^+]\,[CH_3COO^-]} \qquad (1)$$

Заменив в этом уравнении концентрации NH_4OH и CH_3COOH их значениями, найденными из уравнений соответствующих констант ионизации, получим:

$$K_{гидр} = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]\,[H^+]\,[CH_3COO^-]}{K_{осн}K_{кисл}\,[NH_4^+]\,[CH_3COO^-]} = \frac{[OH^-]\,[H^+]}{K_{осн}K_{кисл}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{осн}K_{кисл}} \qquad (2)$$

Подставив найденную величину $K_{гидр}$ в уравнение (1) и заметив, что согласно уравнению гидролиза

$$[NH_4^+] \approx [CH_3COO^-] \approx C_{соли} \quad и \quad [NH_4OH] \approx [CH_3COOH]$$

находим:

$$\frac{[CH_3COOH]^2}{C_{соли}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{осн}K_{кисл}}$$

Подставим в это уравнение значение CH_3COOH из уравнения константы ионизации уксусной кислоты равное:

$$[CH_3COOH] = \frac{[H^+]\,[CH_3COO^-]}{K_{кисл}} = \frac{[H^+]\,C_{соли}}{K_{кисл}}$$

получим:

$$\frac{[H^+]\,C_{соли}}{K_{кисл}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}C_{соли}^2}{K_{осн}K_{кисл}}}$$

Откуда

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}K_{кисл}}{K_{осн}}}$$

Логарифмируя и меняя знаки на обратные, окончательно находим:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}\,pK_{кисл} - \frac{1}{2}\,pK_{осн} \qquad (3)$$

Так, в рассматриваемом случае, поскольку $pK_{кисл} = 4{,}76$ и $pK_{осн} = 4{,}76$

$$pH = \frac{1}{2}\,pK_{H_2O} + 2{,}38 - 2{,}38 = 7{,}00$$

Независимо от концентрации соли pH раствора в точке эквивалентности равен 7, т. е. совпадает с точкой нейтрализации. Однако это происходит лишь при условии, если $pK_{кисл} = pK_{осн}$, т. е. если между собой реагируют кислота и основание одинаковой силы. Если кислота сильнее (т. е. если $pK_{кисл} < pK_{осн}$), то pH раствора соли меньше 7, т. е. раствор имеет кислую реакцию. В противном случае pH > 7, т. е. раствор соли будет иметь щелочную реакцию.

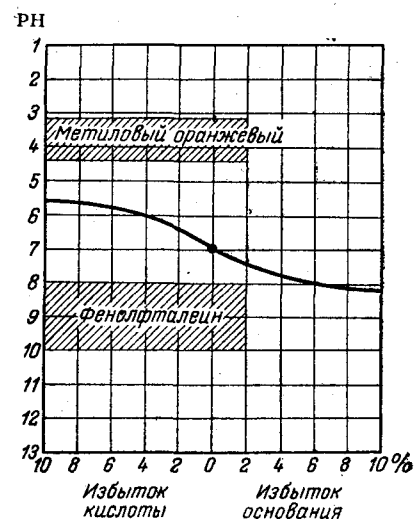


Рис. 49. Кривая титрования 0,1 н. раствора CH_3COOH 0,1 н. раствором NH_4OH (или обратно).

Поскольку рассматриваемый случай не представляет практического интереса, вычисления кривой титрования опустим и приведем только кривую (рис. 49).

Как видно из рис. 49, скачок pH здесь отсутствует совершенно. Это значит, что точно провести такое титрование нельзя, так как окраска индикатора будет изменяться не резко, а постепенно. Отсюда следует, что *при титровании по методу кислотно-основного титрования по крайней мере одно из реагирующих веществ должно быть сильным электролитом.* Поэтому независимо от того, что

титруют, сильные или слабые кислоты и основания, всегда в качестве рабочих растворов употребляют растворы сильных оснований или сильных кислот.

В заключение рассмотрим случай, когда титруемый раствор наряду с определяемой кислотой или основанием содержит какие-либо посторонние вещества, влияющие на величину pH в точке эквивалентности. Допустим, например, что титруют едким натром раствор, содержащий кроме HCl также NH_4Cl. С каким индикатором следует проводить указанное титрование? Чтобы ответить на этот вопрос, обратим внимание на то обстоятельство, что в точке эквивалентности раствор кроме NaCl содержит также NH_4Cl, который придает ему кислую реакцию. Следовательно, точка эквивалентности будет здесь лежать не при pH 7, а при $pH < 7$, как это наблюдалось бы при титровании HCl раствором аммиака. Поэтому и индикатор следует взять тот же, т. е. метиловый оранжевый или метиловый красный.

При титровании смеси NaOH с CH_3COONa необходимо применять тот же индикатор, что и при титровании уксусной кислоты едким натром, т. е. фенолфталеином, так как pH раствора в точке эквивалентности определяется в обоих случаях в присутствии одного и того же вещества — CH_3COONa.

§ 65. Титрование смеси кислот и многоосновных кислот

Практически важным является титрование смеси кислот. Здесь может быть несколько вариантов: а) титрование смеси сильных кислот; б) титрование смеси сильной и слабой кислот; в) титрование смеси слабых кислот. В первом случае вследствие полной ионизации сильных кислот кривая титрования их смеси не будет отличаться от кривой титрования только сильной кислоты, но нужно учитывать, что концентрация H^+ будет суммой концентраций смеси кислот:

$$\sum [H^+] = C_1 + C_2 + \ldots$$

где C_1, C_2 — концентрации кислот 1, 2 и т. д.

Когда титруют смесь сильной кислоты и слабой, до начала титрования концентрация H^+ будет практически равна концентрации сильной кислоты, так как в ее присутствии ионизация слабой кислоты будет полностью подавлена. По этой причине при титровании такой смеси с подходящими индикаторами практически полностью будет оттитрована только сильная кислота, если $K_{HAn} \leqslant 10^{-7}$. Большой интерес представляет титрование смеси слабых кислот, а также титрование многоосновных кислот, которые представляют собой смеси кислот вследствие их ступенчатой ионизации. Например, двухосновная кислота H_2An ионизирует:

$$H_2An \rightleftarrows H^+ + HAn^-$$
$$HAn^- \rightleftarrows H^+ + An^{2-}$$

т. е. мы имеем две кислоты: H_2An с константой ионизации K_1:

$$K_1 = \frac{[H^+][HAn^-]}{[H_2An]}$$

и HAn^- с константой ионизации K_2:

$$K_2 = \frac{[H^+][An^{2-}]}{[HAn^-]}$$

Соответственно ступенчатой ионизации многоосновных кислот нейтрализация их протекает также по ступеням. Например, при

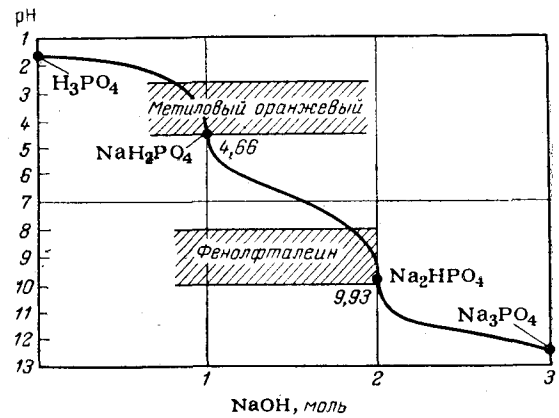


Рис. 50. Кривая титрования 0,1 *М* раствора H_3PO_4 0,1 н. раствором NaOH.

титровании раствора ортофосфорной кислоты едким натром протекают реакции:

$$H_3PO_4 + OH^- \rightleftarrows H_2PO_4^- + H_2O$$
$$H_2PO_4^- + OH^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_2O$$
$$HPO_4^{2-} + OH^- \rightleftarrows PO_4^{3-} + H_2O$$

В соответствии с этим кривая титрования H_3PO_4, изображенная на рис. 50, имеет не одну, а три точки эквивалентности *.

Первая из них отвечает образованию однозамещенной кислой соли NaH_2PO_4, вторая — двузамещенной кислой соли Na_2HPO_4 и третья — средней соли Na_3PO_4. Первая точка эквивалентности достигается при затрате 1 *моль*, вторая — 2 *моль* и третья — 3 *моль* NaOH на 1 *моль* H_3PO_4. Например, если титруют 30 *мл*

* На рис. 50 по оси абсцисс отложено число молей NaOH, приходящееся на 1 *моль* H_3PO_4.

0,1 *М* раствора H_3PO_4, то первая точка эквивалентности будет достигнута при прибавлении 10 *мл*, вторая — 20 *мл* и третья — 30 *мл* 0,1 н. раствора NaOH.

При вычислении концентрации водородных ионов в растворе многоосновной кислоты обычно рассматривают ее как одноосновную, так как ионизация по второй и следующим ступеням малы по сравнению с ионизацией по первой и ими можно пренебречь. Таким образом, если произвести расчет для H_3PO_4, то результаты вычисления концентрации водородных ионов по формуле

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_3PO_4} C_{H_3PO_4}}$$

и по точной формуле вычисления концентрации водородных ионов в растворе смеси кислот

$$[H^+] = \sqrt{\left(K_{H_3PO_4} + K_{H_2PO_4^-} + K_{HPO_4^{2-}}\right) C_{H_3PO_4}}$$

практически совпадут. Концентрацию водородных ионов в процессе титрования до первой точки эквивалентности рассчитывают, как обычно по формуле буферного раствора:

$$[H^+] = K_{H_3PO_4} \frac{C_{H_3PO_4}}{C_{H_2PO_4^-}}$$

Положение первой точки эквивалентности вычисляется по формуле:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

отсюда

$$pH = \frac{1}{2} pK_1 + \frac{1}{2} pK_2 \qquad (1)$$

Получившаяся в первой точке эквивалентности кислая соль NaH_2PO_4 образует при диссоциации $H_2PO_4^-$-ионы, в свою очередь частично ионизирующие по уравнению:

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$$

Концентрации H^+- и HPO_4^{2-}- в растворе здесь не равны между собой, так как часть H^+ соединяется с $H_2PO_4^-$, образуя неионизированные молекулы H_3PO_4. Затрата H^+ на этот процесс, очевидно, равна концентрации неионизированных молекул H_3PO_4 в растворе. Поэтому можно написать:

$$[H^+] + [H_3PO_4] \longrightarrow [HPO_4^{2-}] \qquad (2)$$

Кроме того, можно написать еще уравнения для K_1 и K_2:

$$\frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = K_1 \qquad (3)$$

$$\frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = K_2 \qquad (4)$$

Определим из уравнений (3) и (4) величины $[HPO_4^{2-}]$ и $[H_3PO_4]$ и подставим их в уравнение (2). При этом получим:

$$[H^+] + \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{K_1} = \frac{K_2[H_2PO_4^-]}{[H^+]}$$

или

$$K_1[H^+]^2 + [H_2PO_4^-][H^+]^2 = K_1K_2[H_2PO_4^-]$$

откуда

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2[H_2PO_4^-]}{K_1 + [H_2PO_4^-]}}$$

Поскольку NaH_2PO_4 — сильный электролит и каждая молекула его, диссоциируя, образует один $H_2PO_4^-$-ион, пренебрегая второй и третьей ступенями гидролиза, можно принять, что

$$[H_2PO_4^-] \approx C_{соли}$$

следовательно

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2C_{соли}}{K_1 + C_{соли}}} \qquad (5)$$

Если, как это обычно бывает, значение K_1 мало по сравнению с значением $C_{соли}$, то в знаменателе дроби, стоящей под корнем, им можно пренебречь. Тогда

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2C_{соли}}{C_{соли}}} = \sqrt{K_1K_2}$$

Логарифмируя и меняя знаки у логарифмов на обратные, получим:

$$-\lg[H^+] = -\frac{1}{2}\lg K_1 - \frac{1}{2}\lg K_2$$

или

$$pH = \frac{1}{2} pK_1 + \frac{1}{2} pK_2 \qquad (6)$$

Следовательно, pH растворов кислой соли равен среднему арифметическому обоих показателей соответствующей кислоты.

Так же найдем, что pH растворов Na_2HPO_4 равен:

$$pH = \frac{1}{2} pK_2 + \frac{1}{2} pK_3 \qquad (7)$$

При вычислении pH в этом случае приходится учитывать процессы: а) ионизации HPO_4^{2-}-ионов и б) соединение их с H^+-ионами с образованием $H_2PO_4^-$; эти процессы характеризуются константами:

$$\frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = K_3 \quad \text{и} \quad \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = K_2$$

Числовые значения констант ионизации фосфорной кислоты и соответствующие им значения pK таковы:

$$K_1 = 7{,}6 \cdot 10^{-3}; \qquad pK_1 = -\lg 7{,}6 \cdot 10^{-3} = 2{,}12$$
$$K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}; \qquad pK_2 = -\lg 6{,}2 \cdot 10^{-8} = 7{,}21$$
$$K_3 = 4{,}4 \cdot 10^{-13}; \qquad pK_3 = -\lg 4{,}4 \cdot 10^{-13} = 12{,}36$$

Следовательно, в первой точке эквивалентности

$$pH_I = \frac{2{,}12 + 7{,}21}{2} = 4{,}66$$

Во второй точке эквивалентности

$$pH_{II} = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{7{,}21 + 12{,}36}{2} = 9{,}79$$

Величину pH в третьей точке эквивалентности можно вычислить по формуле для pH солей слабых кислот и сильных оснований:

$$pH_{III} = \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK_3 + \frac{1}{2} \lg C_{соли}$$

Хотя эта формула была выведена для солей одноосновных кислот (см. § 62), но с точностью, достаточной для практических целей, ее можно применить и здесь. Ведь гидролиз Na_3PO_4 идет преимущественно по первой ступени, соответственно уравнению:

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$$

Гидролиз по следующим ступеням настолько незначителен, что с ним можно не считаться.

Учитывая это и заметив, что первая ступень гидролиза Na_3PO_4 зависит от величины K_3, получим:

$$pH_{III} \approx 7 + \frac{12{,}36}{2} + \frac{1}{2} \lg 0{,}1 \approx 12{,}68$$

Таким образом, первая точка эквивалентности (pH 4,6) лежит вблизи интервала перехода метилового оранжевого (pH 3,1—4,4), а вторая (pH 9,79) — в интервале перехода фенолфталеина (pH 8,0—10,0).

Но, как известно, возможность применения того или иного индикатора для титрования зависит не только от положения точки эквивалентности, но и от достаточно резкого скачка pH на кривой титрования, без которого перемена окраски была бы нечеткой.

Соответствующими расчетами показано, что достаточно резкий для точного титрования скачок на кривой титрования двух- и многоосновных кислот появляется только при условии, если отношение величин констант ионизации их по соответствующим ступеням достаточно велико (не меньше 10^4). В данном случае эти отношения равны:

для первой точки эквивалентности

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{7{,}6 \cdot 10^{-3}}{6{,}2 \cdot 10^{-8}} \approx 1{,}2 \cdot 10^5$$

для второй точки эквивалентности

$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{6{,}2 \cdot 10^{-8}}{4{,}4 \cdot 10^{-13}} \approx 1{,}4 \cdot 10^5$$

Следовательно, у обеих точек эквивалентности должны быть достаточной величины скачки pH, допускающие достаточно точное титрование H_3PO_4.

Из всего изложенного ясно, что в присутствии метилового оранжевого H_3PO_4 титруется как кислота одноосновная, т. е. по уравнению:

$$H_3PO_4 + OH^- \longrightarrow H_2PO_4^- + H_2O$$

Грамм-эквивалент H_3PO_4 в данном случае равен грамм-молекуле (1 *моль*) ее. С фенолфталеином (более точно — с тимолфталеином) фосфорная кислота титруется по уравнению:

$$H_3PO_4 + 2OH^- \longrightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O$$

т. е. ведет себя как кислота двухосновная. Грамм-эквивалент H_3PO_4 здесь равен половине грамм-молекулы ($^1/_2$ *моль*).

Непосредственно оттитровать ортофосфорную кислоту как кислоту трехосновную:

$$H_3PO_4 + 3OH^- \longrightarrow PO_4^{3-} + 3H_2O$$

ни с одним из индикаторов нельзя вследствие того, что величина соответствующей константы ионизации ортофосфорной кислоты очень мала ($K_3 = 4{,}4 \cdot 10^{-13}$).

Однако такое титрование можно осуществить косвенным путем. Для этого, действуя $CaCl_2$, замещают H_3PO_4 эквивалентным количеством HCl, которую и титруют:

$$2H_3PO_4 + 3Ca^{2+} \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6H^+$$
$$6H^+ + 6OH^- \longrightarrow 6H_2O$$

Из этих уравнений видно, что при взаимодействии H_3PO_4 с $CaCl_2$ образуются малорастворимая соль $Ca_3(PO_4)_2$ и соляная кислота (в эквивалентном количестве), которую и титруют щелочью. Грамм-эквивалент H_3PO_4 в этом случае равен $^1/_3$ грамм-молекулы ($^1/_3$ *моль*).

При титровании угольной кислоты нейтрализация ее происходит по уравнениям:

$$H_2CO_3 + OH^- \rightleftarrows HCO_3^- + H_2O$$

$$HCO_3^- + OH^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2O$$

В соответствии с этим на кривой титрования должно было бы быть две точки эквивалентности. Одна из них должна соответствовать образованию $NaHCO_3$, другая — Na_2CO_3.

Для угольной кислоты:

$$K_1 = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$$

$$pK_1 = -\lg 4{,}5 \cdot 10^{-7} = 6{,}35$$

$$K_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$$

$$pK_2 = -\lg 4{,}8 \cdot 10^{-11} = 10{,}32$$

В обеих точках эквивалентности pH соответственно равны:

$$pH_I = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6{,}35 + 10{,}32}{2} = 8{,}34$$

и

$$pH_{II} = 7 + \frac{1}{2}pK_2 + \frac{1}{2}\lg C_{соли} = 7 + \frac{10{,}32}{2} + \frac{1}{2}\lg 0{,}1 \approx 11{,}66$$

Кривая титрования изображена на рис. 51 *.

Поскольку первая точка эквивалентности лежит в пределах интервала перехода фенолфталеина, угольная кислота титруется в его присутствии, как кислота одноосновная. Однако скачок pH недостаточно резок, так как отношение констант $K_1 : K_2$ здесь немного меньше 10^4 (именно $0{,}94 \cdot 10^4$). Поэтому рассматриваемое титрование не очень точно.

Непосредственно титровать угольную кислоту как кислоту двухосновную, очевидно, нельзя из-за очень малой величины K_2 и связанного с этим отсутствия скачка pH на кривой титрования **.

Большое практическое значение имеет процесс, обратный рассмотренному выше, а именно титрование раствора Na_2CO_3 раствором HCl. При этом происходят следующие реакции:

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2CO_3$$

Как видно из уравнений, Na_2CO_3 превращается сначала в $NaHCO_3$. При этом pH раствора изменяется от 11,66 до 8,34 (см. рис. 51).

* На рис. 51 по оси абсцисс отложено число молей NaOH, приходящееся на 1 *моль* H_2CO_3.

** Такое титрование можно провести только косвенным методом.

Если до начала титрования прибавить к раствору Na_2CO_3 фенолфталеин, то он приобретет ярко-красную окраску.

При переходе через точку эквивалентности, соответствующую завершению образования $NaHCO_3$, раствор обесцвечивается (при $pH \approx 8$).

Если прибавить к этому раствору метиловый оранжевый, то он окрасится в желтый цвет. При дальнейшем прибавлении HCl он будет оставаться все время желтым вплоть до того момента, когда весь $NaHCO_3$ окажется превращенным в свободную H_2CO_3, pH насыщенного раствора которой $\sim 4{,}0$, т. е. совпадает с показателем титрования данного индикатора.

Если бы с самого начала титровать Na_2CO_3 с метиловым оранжевым, было бы затрачено, очевидно, по 2 *моль* HCl на 1 *моль* Na_2CO_3:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2CO_3$$

При титровании с фенолфталеином кислоты будет израсходовано вдвое меньше, т. е. 1 *моль*:

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^-$$

Поэтому можно сказать, что с фенолфталеином титруется только половина Na_2CO_3, тогда как с метиловым оранжевым эта соль оттитровывается полностью.

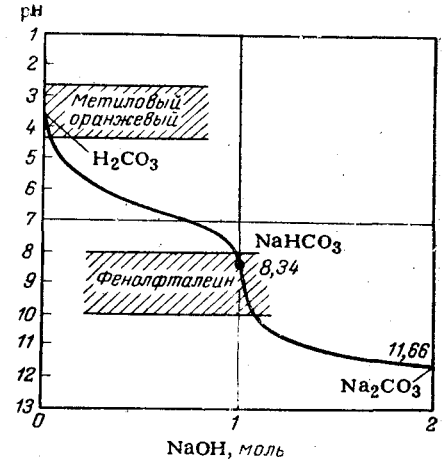


Рис. 51. Кривая титрования раствора H_2CO_3 раствором NaOH.

Различный ход титрования Na_2CO_3 с метиловым оранжевым и с фенолфталеином можно использовать для определения едких щелочей и карбонатов щелочных металлов (например, NaOH и Na_2CO_3) при совместном их присутствии в растворе (см. § 71).

Это обстоятельство приходится учитывать также при приготовлении рабочего титрованного раствора щелочи. Как известно, щелочи поглощают на воздухе CO_2 и поэтому всегда содержат примесь карбоната. Если не удалить эту примесь, то титрование одного и того же объема раствора сильной кислоты с метиловым оранжевым и фенолфталеином даст различные результаты. Чтобы избежать этого, необходимо принять меры для получения раствора щелочи без примеси карбоната. Самый простой способ — прибавление к раствору небольшого количества раствора $BaCl_2$. При этом CO_3^{2-}-ионы практически полностью осаждаются в виде $BaCO_3$:

$$CO_3^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaCO_3\downarrow$$

§ 66. Буферное действие

При рассмотрении кривых титрования видно, что на них имеются участки двух типов. Именно в области скачка кривые идут почти вертикально, так что прибавление ничтожно малых количеств кислоты или щелочи вызывает здесь чрезвычайно сильное изменение величины pH раствора. Наоборот, в других участках кривые идут полого, почти горизонтально. Это значит, что в соответствующие моменты титрования раствор почти не изменяет своего pH при прибавлении кислоты или щелочи. Про такие растворы говорят, что они обладают *буферным действием* или представляют собой *буферы*.

Буферные растворы смягчают влияние всевозможных факторов, изменяющих величину pH. Если ввести в систему реагирующих веществ тот или иной буфер, то, несмотря на образование при реакции кислоты или основания, pH раствора будет оставаться почти постоянным.

Буферные растворы представляют собой смеси слабых кислот с солями этих же слабых кислот или смеси слабых оснований с солями слабых оснований. Причина буферного действия таких смесей понятна. Если в раствор, содержащий CH_3COOH и CH_3COONa (уксуснoацетатный буферный раствор) ввести некоторое количество сильной кислоты HCl, то она будет реагировать с ацетат-ионами, образуя эквивалентное количество CH_3COOH:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$$

т. е. поступающие в раствор H^+-ионы не останутся свободными, а будут связаны CH_3COO^--ионами и pH раствора изменится мало.

То же наблюдается и при введении в раствор, содержащий ацетатный буфер, какой-либо щелочи. При этом OH^--ионы щелочи не останутся свободными, а сейчас же соединятся с H^+-ионами уксусной кислоты, т. е. произойдет реакция:

$$OH^- + CH_3COOH \rightleftharpoons H_2O + CH_3COO^-$$

Следовательно, и в этом случае pH раствора почти не изменится.

Что смеси слабых кислот с их солями действительно должны обладать буферным действием, видно и из соответствующих кривых титрования. Например, пологий участок кривой титрования уксусной кислоты едким натром (см. рис. 46) соответствует тем моментам, когда оттитрована (т. е. превращена в соль) только часть CH_3COOH, а другая часть ее присутствует в свободном состоянии. Следовательно, смесь CH_3COOH и CH_3COONa представляет собой буфер, весьма медленно изменяющий значение pH при добавлении кислоты или щелочи.

Величину pH этого буфера для любых концентраций свободной кислоты и соли легко вычислить по известному уравнению:

$$pH = pK - \lg \frac{C_{кисл}}{C_{соли}}$$

Так, если раствор содержит по 0,1 *моль* уксусной кислоты и ее соли, то

$$pH = 4{,}76 - \lg \frac{0{,}1}{0{,}1} = 4{,}76$$

Если к 1 *л* такого раствора прибавить 0,01 *моль* какой-либо сильной кислоты, то 0,01 *моль* соли (CH_3COONa) превратится в эквивалентное количество свободной кислоты (CH_3COOH). Следовательно, pH раствора станет равным:

$$pH = 4{,}76 - \lg \frac{0{,}11}{0{,}09} = 4{,}67$$

Точно так же, прибавив к 1 *л* раствора 0,01 *моль* щелочи, получим:

$$pH = 4{,}76 - \lg \frac{0{,}09}{0{,}11} = 4{,}85$$

Следовательно, в обоих случаях pH изменяется всего на 0,09.

Наоборот, если прибавить такое же количество кислоты или основания к 1 *л* чистой воды, то pH изменится на 5 единиц (т. е. понизится с 7 до 2 или повысится с 7 до 12). Нетрудно видеть, что pH буферной смеси не меняется также и с разбавлением раствора, при котором $C_{кисл}$ и $C_{соли}$ изменяются в одинаковое число раз.

Кривая титрования раствора NH_4OH соляной кислотой (см. рис. 48), подтверждает, что буферным действием обладают также смеси слабых оснований с их солями, в данном случае $NH_4OH + NH_4Cl$, так как и здесь участок кривой титрования, отвечающий присутствию этих веществ в растворе, будет пологим. Величина pH подобных смесей вычисляется по формуле

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

Смесь эквивалентных количеств NH_4OH и NH_4Cl создает pH, равный $14 - pK_{осн} = 14 - 4{,}75 = 9{,}25$.

Буферным действием должны также обладать смеси кислых солей разной основности, например $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$, где первая соль играет роль слабой кислоты, а вторая — ее соли.

Наконец, из кривых титрования сильных кислот сильными основаниями или наоборот (см. рис. 45 и 46) видно, что и сильные кислоты, и сильные основания, если концентрации их в растворе достаточно велики, также обладают буферным действием, так как и здесь соответствующие участки кривой титрования являются

весьма пологими. Конечно, механизм буферного действия тут совершенно иной, чем в рассмотренных ранее случаях. Дело заключается в том, что при достаточно большой концентрации кислоты (или основания) в растворе для сколько-нибудь заметного изменения pH нужно прибавить к раствору достаточно много основания (или кислоты). Прибавление же небольших количеств кислоты или основания практически не изменит величины pH.

Так, если к 1 *л* 0,1 н. раствора HCl, pH которого равен 1, прибавить 0,01 *моль* HCl, то концентрация H^+-ионов повысится до 0,11 *г-ион/л*, а pH уменьшится до 0,96, т. е. всего на 0,04. Точно так же при добавлении 0,01 *моль* NaOH концентрация H^+-ионов в растворе понизится до 0,09, т. е. pH увеличится до 1,05. Так же незначительно изменяется величина pH и при добавлении небольших количеств кислот и щелочей к достаточно концентрированным растворам сильной щелочи. Наоборот, очень разбавленные растворы сильных кислот и щелочей, а также растворы солей и чистая вода не обладают буферным действием. Например, если к 1 *л* раствора, содержащего 10^{-4} *моль* HCl, прибавить 0,01 *моль* NaOH, то вся кислота будет превращена в соль и останется избыток щелочи, равной 0,01—0,0001 = 0,0099 *моль*. Концентрация OH^--ионов в полученном растворе равна $[OH^-] = 9{,}9 \cdot 10^{-3}$, т. е. pOH = 2 и pH = 12. Следовательно, прибавление 0,01 *моль* NaOH вызвало изменение pH от 4 до 12.

Учитывая все сказанное о буферном действии, можно так сформулировать правило выбора индикаторов при титровании: *для каждой данной реакции следует выбирать такие индикаторы, которые изменяют свою окраску в тот момент, когда титруемый раствор не обладает буферным действием*, так как только в этом случае перемена окраски будет достаточно резкой.

Буферные смеси широко применяют в аналитической практике как в качественном, так и в количественном анализе тогда, когда проведение той или иной аналитической операции требует поддержания определенной величины pH раствора. Их применяют также и при экспериментальном определении pH.

§ 67. Титрование растворов солей

Метод кислотно-основного титрования дает возможность титровать не только растворы кислот и щелочей, но и растворы некоторых солей, например Na_2CO_3 и $NaHCO_3$. Также можно было бы оттитровать NaH_2PO_4 до Na_2HPO_4 едким натром (с фенолфталеином) и Na_2HPO_4 до NaH_2PO_4 соляной кислотой (с метиловым оранжевым). Однако подобное титрование солей, растворы которых имеют вследствие гидролиза щелочную или кислую реакцию, возможно далеко не всегда. Чтобы понять причины этого, рассмотрим титрование растворов солей.

Нетрудно видеть, что при титровании раствора соли типа NaAn, образованной сильным основанием (NaOH) и слабой кислотой (HAn), раствором сильной кислоты pH раствора должен изменяться совершенно так же, как он изменяется при титровании слабых оснований.

Чтобы убедиться в этом, рассчитаем и построим кривую титрования для такого случая.

В начале титрования в растворе присутствует соль NaAn, поэтому pH вычисляют по формуле, выведенной в § 62:

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{2}\,\mathrm{p}K_{H_2O} + \frac{1}{2}\,\mathrm{p}K_{HAn} + \frac{1}{2}\lg C_{NaAn}$$

В промежуточные моменты титрования в растворе присутствует свободная слабая кислота HAn:

$$An^- + H^+ \rightleftarrows HAn$$

вместе с остатком неоттитрованной соли NaAn. Вычисление pH таких смесей проводят по формуле (см. § 62):

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{HAn} - \lg \frac{C_{HAn}}{C_{NaAn}}$$

В точке эквивалентности вся взятая соль превращена в свободную кислоту HAn, pH которой может быть вычислен по формуле (см. § 62):

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{2}\,\mathrm{p}K_{HAn} - \frac{1}{2}\lg C_{HAn}$$

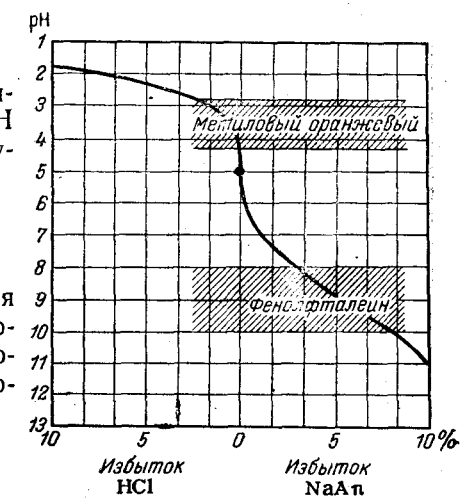


Рис. 52. Кривая титрования соли NaAn слабой кислоты HAn с $K_{HAn} = 10^{-9}$ 0,1 н. раствором HCl

Наконец, при избытке титрующей кислоты pH раствора вычисляется, как обычно, т. е. по общей концентрации HCl в растворе *.

В табл. 17 приведен расчет кривой титрования соли типа NaAn, по этим формулам для случая, когда $K_{HAn} = 10^{-9}$, т. е. $\mathrm{p}K_{HAn} = 9$; а на рис. 52 показана соответствующая кривая.

Из рассмотрения этой кривой ясно, что она совершенно подобна кривым титрования растворов слабых оснований сильными кислотами. Действительно: а) как и при титровании слабых оснований с $\mathrm{p}K_{осн} \geqslant 10^{-5}$ точка эквивалентности лежит здесь в

* Присутствие в растворе свободной кислоты HAn, ионизация которой, незначительная сама по себе, к тому же сильно подавлена присутствием сильной кислоты, практически не влияет на величину pH раствора и может во внимание не приниматься.

кислотной области (при pH = 5,0), около точки эквивалентности имеется скачок pH (от pH = 6 до pH = 4), благодаря которому возможно точное титрование; б) в соответствии со сказанным рассматриваемую соль (как и слабые основания) можно титровать с метиловым оранжевым и метиловым красным, но нельзя титровать с фенолфталеином.

Таблица 17. **Изменение pH при титровании 100 *мл* 0,1 н. раствора соли NaAn слабой кислоты HAn (pK = 9) 0,1 н. раствором HCl**

Прибавлено HCl, *мл*	Избыток, *мл*		$\frac{C_{HAn}}{C_{NaAn}}$	Вычисления	pH	pH при титровании * слабого основания MeOH с pK=5
	NaAn	HCl				
0	100	—	—	$pH = 7 + \frac{9}{2} + \frac{1}{2}\lg 0{,}1$	11,0	11,0
50	50	—	$\frac{50}{50}$	$pH = 9 - \lg 50 + \lg 50$	9,0	9,0
90	10	—	$\frac{90}{10}$	$pH = 9 - \lg 90 + \lg 10$	8,05	8,05
99	1	—	$\frac{99}{1}$	$pH = 9 - \lg 99 + \lg 1$	7,0	7,0
99,9	0,1	—	$\frac{99{,}9}{0{,}1}$	$pH = 9 - \lg 99{,}9 + \lg 0{,}1$	6,0	6,0
100 (точка экв.)	—	—	—	$pH = \frac{9}{2} - \frac{1}{2}\lg 0{,}1$	5,0	5,0
100,1	—	0,1	—	$[H^+] = 10^{-4}$	4,0	4,0
101,0	—	1	—	$[H^+] = 10^{-3}$	3,0	3,0
110,0	—	10	—	$[H^+] = 10^{-2}$	2,0	2,0
200	—	100	—	$[H^+] = 10^{-1}$	1,0	1,0

* Числа, приведенные в этой графе, вычислены по способу, описанному на стр. 264. Изменения объема при вычислениях во внимание не принимались.

Последняя графа табл. 17, где приведены величины pH для соответствующих точек кривой титрования слабого основания MeOH с pK равным 5 (т. е. 14 — 9), показывает, что в обоих случаях можно говорить не только об аналогии, но и о полном тождестве кривых титрования.

Титровать соль, образованную сильным основанием и слабой кислотой с показателем pK, *все равно что титровать той же концентрации раствор слабого основания с показателем* 14 — pK: в обоих случаях кривые титрования совершенно одинаковы.

Причина тождества кривых титрования заключается в следующем. Как известно, щелочная реакция растворов солей слабых кислот (HAn) и сильных оснований является следствием гидролиза соли, который заходит тем дальше, чем

больше константа гидролиза. Поэтому pH растворов солей типа NaAn должен определяться величиной отрицательного логарифма константы гидролиза $K_{гидр}$, подобно тому, как pH растворов слабых оснований определяется величиной pK основания. Но

$$pK_{гидр} = -\lg K_{гидр} = -\lg \frac{10^{-14}}{K_{HAn}} = 14 - pK_{HAn} \qquad (1)$$

Соотношение (1) между $pK_{гидр}$ и pK_{HAn} образующейся при гидролизе слабой кислоты HAn, позволяет заменить в формулах для вычисления кривой титрования слабого основания величину $pK_{осн}$ на $(14 - pK_{HAn})$, что приводит к формулам, по которым вычисляется кривая титрования соли типа NaAn сильной кислоты. Например, сделав подобное преобразование в формуле:

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_{осн} + \frac{1}{2}\lg C_{осн} \qquad (2)$$

и заменив соответственно $C_{осн}$ на $C_{соли}$, получим:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_{HAn} + \frac{1}{2}\lg C_{соли} \qquad (3)$$

Указанные формулы служат только для вычисления начальных точек кривых титрования раствора слабого основания (2) и раствора соли NaAn (3) сильной кислотой. Следовательно, эти точки совпадают. То же самое нетрудно доказать и для всех остальных точек обеих кривых титрования, рассчитанных по соответствующим формулам.

Из тождества кривых титрования можно сделать следующий важный вывод: *титрование солей слабых кислот типа* NaAn *сильными кислотами возможно только при условии, если соответствующая слабая кислота* HAn *имеет достаточно малую константу ионизации* (т. е. достаточно большой pK). Действительно, выше указывалось, что если $pK_{HAn} = 9$, т. е. $K_{HAn} = 10^{-9}$, то соответствующую соль можно точно оттитровать, подобно основанию с $pK_{осн} = 5$.

Например, если имеем кислоту с $pK_{HAn} = 5$, то кривая титрования ее соли сильной кислотой была бы тождественна кривой титрования основания с $pK_{осн} = 9$, т. е. с $K_{осн} = 10^{-9}$. Однако на кривых титрования таких слабых оснований скачок pH отсутствует, а потому точное титрование их невозможно.

Так, нельзя было бы оттитровать соли, подобные CH_3COONa или HCOONa, так как величины констант ионизации соответствующих кислот (уксусной, муравьиной) сравнительно велики ($1{,}74 \times \times 10^{-5}$ и $1{,}8 \cdot 10^{-4}$). Наоборот, соли подобные KCN ($K_{HCN} = 6{,}2 \times \times 10^{-10}$ и $pK = 9{,}21$), титровать сильными кислотами можно.

То же самое справедливо и по отношению к солям двух- и многоосновных кислот. Например, соли, подобные Na_2CO_3 или $Na_2B_4O_7$, как соли очень слабых кислот хорошо титруются сильными кислотами. Наоборот, такие соли, как $Na_2C_2O_4$ и $Na_2C_4H_4O_6$, образованные значительно более сильными — щавелевой и винной кислотами, титровать кислотами нельзя.

Следует, однако, заметить, что титруя растворы солей в спирте (C_2H_5OH) или ацетоне (CH_3COCH_3), в которых образующиеся при реакции кислоты ионизируют значительно слабее, чем в воде (т. е. имеют гораздо меньшие константы ионизации, чем в водных растворах), удается титровать и такие соли, как CH_3COONa и т. п. В смеси, состоящей из 70% спирта или ацетона и 30% воды, можно титровать почти все соли органических кислот.

Совершенно аналогичные закономерности наблюдаются и при титровании солей слабых оснований и сильных кислот. Например, титрование NH_4Cl раствором NaOH равносильно титрованию щелочью слабой кислоты HAn с показателем титрования, равным $pK_{HAn} = 14 - pK_{NH_4OH} = 14 - 4{,}76 = 9{,}24$.

Эта величина $pK_{H\,An}$ соответствует константе ионизации $K_{H\,An} = 10^{-9{,}25} = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$, а при такой величине K скачок pH на кривой титрования отсутствует. Следовательно, и NH_4Cl нельзя прямо оттитровать едким натром ни с одним из индикаторов. Однако титриметрическое определение этой соли осуществляют косвенными методами. Один из них заключается в следующем. Раствор NH_4Cl нагревают с точно отмеренным объемом титрованного раствора NaOH, взятым заведомо в избытке. Нагревание продолжают до полного удаления аммиака:

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + NH_3\uparrow$$

Не вошедшее в реакцию количество NaOH оттитровывают раствором HCl. Зная, сколько было взято NaOH вначале и сколько его осталось неиспользованным и было оттитровано HCl, по разности находят количества раствора NaOH, затраченное на реакцию с NH_4Cl. Отсюда уже легко рассчитать и содержание соли (см. ниже).

Такой прием (*метод обратного титрования или титрования по остатку*) используется в титриметрическом анализе очень часто и сильно расширяет область применения его. В частности, этим приемом пользуются для определения методом кислотно-основного титрования различных солей. Например, чтобы определить содержание соли кальция в данном растворе, можно прибавить к последнему отмеренный избыток титрованного раствора Na_2CO_3 и остаток, не вошедшего в реакцию Na_2CO_3, оттитровать раствором HCl с фенолфталеином. По разности между общим количеством взятого Na_2CO_3 и количеством его, оттитрованным HCl, находят, сколько Na_2CO_3 вступило в реакцию с Ca^{2+}. Отсюда легко вычислить содержание определяемой соли.

Метод обратного титрования имеет большое практическое значение. Например, он применяется при определении постоянной жесткости воды (см. ниже), фосфора в удобрениях и черных сплавах, вольфрама и хрома в черных сплавах, азота в органических веществах и т. д.

Методика вычислений при обратном титровании будет подробно рассмотрена в дальнейшем.

§ 68. Индикаторная ошибка титрования

Выше было показано, что pT индикатора, отвечающий точке конца титрования, как правило, не совпадает с pH раствора в точке эквивалентности. Это вызывает индикаторную ошибку титрования. Вследствие несовпадения pT выбранного индикатора и pH титруемого раствора в точке эквивалентности раствор обычно либо несколько перетитровывают, либо, наоборот, недотитровывают. В результате по окончании титрования раствор содержит некоторый избыток свободной кислоты или свободной щелочи. Если значение pT меньше чем pH в точке эквивалентности, то ошибка вызывается избытком H^+-иона и называется водородной ошибкой «H^+-ошибкой». Если, наоборот, pT больше, чем в точке эквивалентности, то ошибка вызвана избытком OH^--ионов и называется гидроксильной ошибкой «OH^--ошибкой». Если титруют не сильные, а слабые кислоты и основания, когда кислота или основание присутствуют практически в неионизированной форме, то говорят о «кислотной ошибке», или «HAn-ошибке», соответственно — об «основной ошибке», или «MeOH-ошибке». Важен знак ошибки. Если титруют кислоту и получают H^+-ошибку (HAn-ошибку), то какая-то часть кислоты остается неоттитрованной, и ошибка получается со знаком минус (—). Наоборот, если при титровании кислоты получают OH^--ошибку (MeOH-ошибку), то эта ошибка имеет знак плюс (+), так как вызвана избытком OH-ионов. При титровании щелочей или слабых оснований знаки у H^+-ошибки (и HAn-ошибки) и OH^--ошибки (MeOH-ошибки), естественно, меняются на обратные.

Выведем формулы для расчета индикаторных ошибок титрования.

Водородная ошибка титрования. Предположим, что показатель титрования индикатора pT, нормальность титруемой сильной кислоты N, объем ее V_1 *мл* и общий объем раствора в конце титрования V_2 *мл*. Каждый миллилитр N нормального раствора содержит $N : 1000$ грамм-эквивалентов кислоты. Таким образом, всего взято для титрования $NV_1 : 1000$ грамм-эквивалентов кислоты, содержащих столько же грамм-ионов H^+. Подсчитаем теперь, сколько грамм-ионов H^+ останется неоттитрованными. Титрование заканчивается при pH, равном pT взятого индикатора, например, при pH 4 для метилового оранжевого или при pH 9 для фенолфталеина и т. д. Но поскольку $pH = -\lg [H^+]$, указанным величинам pH отвечают концентрации ионов H^+, равные соответственно $[H^+] = 10^{-4}$, $[H^+] = 10^{-9}$ *г-ион/л* и т. д. Отсюда ясно, что концентрация оставшихся неоттитрованными H^+-ионов равна $[H^+] = 10^{-pT}$ *г-ион/л*. В образовавшемся после окончания титрования объеме V_2 *мл* раствора число грамм-ионов H^+ равно $10^{-pT}/1000$.

Эта величина и составляет искомую H^+-ошибку. Для того чтобы выразить ее в процентах от взятого количества H^+-ионов, составляем пропорцию:

$$\frac{NV_1}{1000} - 100\%$$

$$\frac{10^{-pT}V_2}{1000} - x\%$$

Отсюда H^+-ошибка равна:

$$x = \frac{10^{-pT}V_2}{NV_1}\,100\% \qquad (1)$$

Гидроксильная ошибка титрования. OH^--ошибка титрования вызвана избытком OH^--ионов. Следовательно, для ее расчета нужно в выведенную формулу (1) вместо $[H^+]$ подставить $[OH^-]$, т. е. формула примет вид:

$$x = \frac{10^{-(14-pT)}V_2}{NV_1}\,100\%$$

Кислотная ошибка титрования. Для вычисления кислотной ошибки титрования, т. е. погрешности, обусловленной присутствием при окончании титрования неионизированных молекул неоттитрованной слабой кислоты (HAn) в растворе, напишем прежде всего уравнение константы ионизации кислоты:

$$\frac{[H^+][An^-]}{[HAn]} = K_{HAn}$$

Преобразуем это уравнение:

$$\frac{[HAn]}{[An^-]} = \frac{[H^+]}{K_{HAn}}$$

Поскольку HAn — кислота слабая и в присутствии соли, образовавшейся при ее титровании, практически неионизированная, величина [HAn] равна общей концентрации свободной кислоты в растворе, а величина $[An^-]$ — концентрации соли. Но каждая грамм-молекула соли образуется в результате нейтрализации грамм-молекулы кислоты. Следовательно, отношение $[HAn]:[An^-]$ можно рассматривать как отношение концентрации неоттитрованной части кислоты к оттитрованной ее части и считать его мерилом величины кислотной ошибки титрования. Заметим далее, что $[H^+] = 10^{-pT}$, а $K_{HAn} = 10^{-pK}$, из приведенного выше уравнения находим:

$$\text{HAn-ошибка} = \frac{\text{неоттитрованная кислота}}{\text{оттитрованная кислота}} = \frac{10^{-pT}}{10^{-pK}}$$

Окончательно

$$\text{HAn-ошибка} = 10^{pK-pT}$$

Если титрование хотят провести так, чтобы индикаторная ошибка титрования не превышала 0,1%, т. е. чтобы оставшаяся неоттитрованной кислота составляла не более 0,001 от количества оттитрованной кислоты, нужно, чтобы

$$10^{pK-pT} \leqslant 10^{-3}$$

или

$$pT \geqslant pK + 3$$

Таким образом, когда *применение данного индикатора вызывает возникновение кислотной ошибки титрования, он пригоден только при условии, если величина показателя титрования индикатора* pT *не менее чем на 3 единицы превышает величину показателя кислоты* p*K*. Например, можно сказать заранее, что достаточно точно оттитровывать уксусную кислоту ($pK = 4{,}76$) можно только при использовании таких индикаторов, показатель титрования которых $pT \geqslant 7{,}76$, т. е. ни метиловый оранжевый ($pT = 4$), ни метиловый красный ($pT = 5{,}5$), ни даже лакмус ($pT = 7$) для данного титрования непригодны. Наоборот, фенолфталеин ($pT = 9$) должен оказаться пригодным.

Щелочная ошибка титрования. Здесь аналогично приведенному выше можно написать:

$$\frac{[Me^+][OH^-]}{[MeOH]} = K_{осн} \qquad \frac{[MeOH]}{[Me^+]} = \frac{[OH^-]}{K_{осн}}$$

но

$$\text{MeOH-ошибка} = \frac{\text{неоттитрованное основание}}{\text{оттитрованное основание}} = \frac{[MeOH]}{[Me^+]} = \frac{[OH^-]}{K_{осн}}$$

С другой стороны, pH при окончании титрования равен pT, а $pOH = 14 - pT$. Следовательно

$$\text{MeOH-ошибка} = \frac{10^{-(14-pT)}}{10^{-pK}} = 10^{pK+pT-14}$$

Рассуждая, как в предыдущем случае, мы найдем, что достаточно точным титрование может быть при условии, если MeOH-ошибка равна или меньше величины 10^{-3}, т. е. если

$$pK + pT - 14 \leqslant -3$$

или

$$pT \leqslant 11 - pK$$

Например, при титровании NH_4OH ($pK = 4{,}76$) можно применить индикаторы с $pT \leqslant 6{,}24$. Следовательно, ни фенолфталеин ($pT = 9$), ни лакмус ($pT = 7$) здесь не подойдут. Наоборот, метиловый красный ($pT = 5{,}5$) и метиловый оранжевый ($pT = 4$) должны быть вполне пригодными.

Применим выведенные формулы к решению вопроса о выборе индикатора, для чего рассмотрим несколько примеров.

Пример 1. Чему равна индикаторная ошибка титрования 0,1 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NaOH с метиловым оранжевым?

Решение. Выясним, с какой из ошибок в данном случае приходится считаться. Точка эквивалентности достигается в рассматриваемом случае при pH 7, а заканчивается титрование с метиловым оранжевым при pH 4. Значит, раствор по окончании титрования будет содержать некоторое количество избыточной HCl. Поскольку эта кислота сильная, она вызовет H^+-ошибку.

Так как нормальность обоих растворов одинакова, на реакцию затрачиваются равные их объемы. Это значит, что объем раствора при титровании удвоится, т. е. что $V_2 = 2V_1$. Из формулы (1) получим:

$$H^+\text{-ошибка} = \frac{10^{-4}\cdot 2V_1}{10^{-1}V_1}\,100 = -0{,}2\%$$

Знак минус здесь поставлен потому, что исследуемый раствор HCl недотитрован. Так как величина 0,2% не выходит за обычные пределы аналитических погрешностей, заключаем, что метиловый оранжевый применить можно.

Пример 2. Решить ту же задачу для титрования с фенолфталеином.

Решение. Применяя фенолфталеин, заканчивают титрование при pH 9, т. е. раствор HCl будет несколько перетитрован. Поскольку титрующая щелочь сильная, она вызовет OH^--ошибку:

$$OH^-\text{-ошибка} = \frac{10^{-(14-9)}\cdot 2V_1 100}{10^{-1}V_1} = +0{,}02\%$$

Таким образом, фенолфталеин для титрования вполне пригоден.

Пример 3. Можно ли титровать 0,01 н. соляную кислоту 0,01 н. едким натром с метиловым оранжевым.

Решение. Тип ошибки, очевидно, тот же, что и в примере 1. Следовательно

$$H^+\text{-ошибка} = \frac{10^{-4}\cdot 2V_1}{10^{-2}V_1}\,100 = -2\%$$

Здесь ошибка уже недопустимо велика. Значит титровать с метиловым оранжевым нельзя. Наоборот, OH^--ошибка при применении фенолфталеина будет равна +0,2%, и, значит, индикатор вполне пригоден для этого титрования.

Пример 4. Вычислить ошибку титрования 0,1 н. раствора уксусной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра с метиловым оранжевым.

Решение. Для выяснения типа ошибки вычислим pH раствора в точке эквивалентности:

$$pH = 7 + \frac{4{,}76}{2} + \frac{1}{2}\lg 0{,}05 = 8{,}74$$

Поскольку титрование с метиловым оранжевым заканчивается при pH 4, в растворе по окончании титрования будет присутствовать избыточная CH_3COOH. А так как это кислота слабая, она вызовет HAn-ошибку. Тогда можно написать:

$$\text{HAn-ошибка} = 10^{pK-pT} = 10^{4{,}76-4} = 10^{0{,}76}$$

Отсюда $\lg(\text{HAn-ошибка}) = \lg 0{,}76$ и HAn-ошибка $\approx 5{,}7$. Это означает, что неоттитрованная часть уксусной кислоты относится к оттитрованной ее части как 5,7 к 1. Другими словами, из 6,7 части первоначально взятой CH_3COOH, остается неоттитрованной 5,7 части. Относительная ошибка x в процентах составляет:

$$6{,}7 - 100\%$$
$$5{,}7 - x\%$$
$$x = \frac{5{,}7 \cdot 100}{6{,}7} = 84\%$$

Вывод — титровать уксусную кислоту с метиловым оранжевым нельзя.

Пример 5. Решить ту же задачу для случая титрования CH_3COOH с фенолфталеином.

Решение. Поскольку pH в точке эквивалентности равен 8,74, а pT фенолфталеина равен 9,0, с этим индикатором раствор CH_3COOH будет несколько перетитрован. Так как титрующая щелочь — сильная, здесь придется считаться с OH^--ошибкой:

$$OH^-\text{-ошибка} = \frac{10^{-(14-9)} \cdot 2V_1}{10^{-1}V_1} 100 = +0{,}02\%$$

Как и при титровании HCl, индикатор пригоден.

Пример 6. Чему равна индикаторная ошибка титрования 0,1 н. раствора NH_4OH 0,1 н. раствором HCl с индикаторами: а) фенолфталеином, б) метиловым оранжевым.

Решение: а) Величина pH в точке эквивалентности равна:

$$pH = 7 - \frac{4{,}76}{2} - \frac{1}{2}\lg 0{,}05 = 5{,}27$$

Показатель титрования фенолфталеина 9; в растворе останется неоттитрованным некоторое количество NH_4OH, поэтому придется считаться с MeOH-ошибкой:

$$\text{MeOH-ошибка} = 10^{4{,}76+9-14} = 10^{-0{,}25}$$

Отсюда $\lg(\text{MeOH-ошибка}) = -0{,}25 = \bar{1}{,}75$; MeOH-ошибка = 0,56.

Следовательно, на 1,56 весовой части первоначального взятого NH_4OH неоттитрованной остается 0,56 весовой части. Составим пропорцию:

$$1{,}56 - 100\%$$
$$0{,}56 - x\%$$
$$x = \frac{0{,}56 \cdot 100}{1{,}56} = -36\%$$

Вывод — индикатор непригоден.

б) При титровании NH_4OH с метиловым оранжевым титрование заканчивается при pH 4,0 вместо pH 5,27, поэтому придется считаться с H^+-ошибкой:

$$H^+\text{-ошибка} = +\frac{10^{-4} \cdot 2V_1}{10^{-1}V_1} 100 = +0{,}2\%$$

Следовательно, индикатор пригоден.

Выше было показано, как путем вычисления индикаторной ошибки титрования решать вопрос о пригодности какого-либо заранее заданного индикатора. Если же индикатор не указан, то выбирают такой, показатель титрования которого возможно ближе подходит к величине pH в точке эквивалентности (находимой по известным формулам), и вычисляют для него индикаторную ошибку титрования.

Вопросы и задачи (к § 56—68)

1. Чему равны pH растворов, содержащих: а) $2 \cdot 10^{-4}$ *г-ион/л* H^+; б) 0,008 *г-ион/л* OH^-?

Ответ: а) 3,7; б) 11,9.

2. pH растворов равны: а) 2,63; б) 12,45. Чему равны в этих растворах концентрации H^+ и OH^-?

Ответ: $[H^+] = 2{,}34 \cdot 10^{-3}$; $[OH^-] = 4{,}27 \cdot 10^{-12}$
$[H^+] = 3{,}54 \cdot 10^{-13}$; $[OH^-] = 2{,}82 \cdot 10^{-2}$.

3. Чему равны pH: а) 0,015 н. раствора HCl; б) 0,005 н. раствора KOH?

Ответ: а) 1,82; б) 11,70.

4. Какова константа ионизации уксусной кислоты, если 0,0035 н. раствор ее имеет pH 3,61?

Ответ: $K = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$.

5. Чему равен pH 0,01 н. раствора муравьиной кислоты, если известно, что $K_{\text{HCOOH}} = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$?

Ответ: pH 2,87.

6. Чему равен pH 0,01 н. раствора NH_4OH, если известно, что $K_{NH_4OH} = 1{,}76 \times 10^{-5}$?

Ответ: pH 10,63.

7. Чему равен pH смеси, содержащей 0,01 *моль* CH_3COOH и 0,1 *моль* CH_3COONa.

Ответ: pH 5,76.

8. Чему равен pH смеси, содержащей 0,2 *моль* NH_4OH и 0,02 *моль* NH_4Cl?

Ответ: pH 10,24.

9. Чему равны константа гидролиза и pH 0,01 н. раствора NH_4Cl?

Ответ: $K_{\text{гидр}} = 5{,}7 \cdot 10^{-10}$; pH 5,62.

10. Вычислить pH буферных смесей, содержащих: а) 0,01 *моль* CH_3COOH и 0,01 *моль* CH_3COOK; б) 0,01 *моль* CH_3COOH и 0,05 *моль* CH_3COOK; в) 0,5 *моль* CH_3COOH и 0,01 *моль* CH_3COOK.

Ответ: а) 4,76; б) 5,45; в) 3,07.

11. Как изменится pH раствора, содержащего NaOH в концентрации 10^{-5} н., при прибавлении к 1 *л* его 0,001 *моль*: а) NaOH? б) HCl?

Ответ: а) увеличится на ~ 2; б) уменьшится на ~ 6.

12. Раствор содержит 0,056 *моль* NH_4OH и 0,1 *моль* NH_4Cl. Чему равен pH этого раствора и как он изменится при добавлении к 1 *л* его 0,001 *моль*: а) NaOH; б) HCl (сравнить ответ с результатом предыдущей задачи).

Ответ: pH 9,00; увеличится на 0,01; уменьшится на 0,01.

13. Каково должно быть отношение концентраций [HCOOH] : [HCOONa], чтобы получился раствор с pH 2? $K_{\text{HCOOH}} = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$.

Ответ: $\approx 50 : 1$.

14. В каких случаях точка эквивалентности лежит при pH 7? При $pH > 7$? При $pH < 7$?

15. Бромтимоловый синий представляет собой слабую кислоту; в сильнокислых растворах он имеет желтую, а в сильнощелочных растворах — синюю окраску. Как объяснить изменение его окраски при изменении pH раствора на основании ионной теории индикаторов.

16. В чем заключается сущность хромофорной теории индикаторов. Что такое хромофоры? Ауксохромы?

17. Напишите структурные формулы обеих таутомерных форм *п*-нитрофенола. Объясните механизм изменения окраски его с позиций ионно-хромофорной теории индикаторов.

18. Ализариновый желтый представляет собой кислоту с кажущейся константой ионизации $K = 10^{-11}$. Кислотная его форма желтого, а щелочная форма — синего цвета. Объясните возникновение интервала перехода у этого индикатора и найдите положение ее на шкале pH.

19. Учитывая ответ на предыдущую задачу, укажите, какую окраску принимает ализариновый желтый при следующих значениях pH: 2, 7, 10, 11, 12, 14? В каких из указанных случаев окраски индикатора будут казаться совершенно одинаковыми?

20. Два раствора имеют pH, равные соответственно 8,5 и 11,0. Будут ли отличаться между собой окраски, даваемые ими с лакмусом (интервал перехода 5—8)? С фенолфталеином (интервал перехода 8—10)?

21. Константа ионизации (кажущаяся) бромтимолового синего равна $1{,}6 \cdot 10^{-7}$. Присутствие одной из окрашенных форм этого индикатора перестают замечать, если концентрация ее в 6 раз меньше, чем другой формы. Найти интервал перехода этого индикатора.

Ответ: приблизительно 6,0—7,6.

22. Что такое показатель титрования индикатора? Назовите показатели титрования четырех важнейших индикаторов. Чему равен (приблизительно) показатель титрования бромтимолового синего (задача 21) и ализаринового желтого (задача 18)?

23. Как не прибегая к вычислениям ориентировочно решить, какой индикатор выбрать для данного титрования? Почему одним качественным подходом к решению этого вопроса довольствоваться нельзя?

24. К 20 *мл* 0,1 н. раствора HCl прибавили 30 *мл* 0,1 н. раствора NaOH. Чему равен pH полученного раствора с учетом изменения объема раствора?

Ответ: pH 12,30.

25. К 25 *мл* 0,1 н. раствора HCl прибавили: а) 24,95 *мл*; б) 25,05 *мл* 0,1 н. раствора NaOH. Чему равен pH раствора в обоих случаях?

Ответ: а) 4; б) 10.

26. Рассчитать и построить кривую титрования 0,02 н. раствора KOH 0,02 н. раствором HNO_3 (не учитывая изменения объема). В каких пределах pH должны лежать величины pT индикаторов, пригодных для этого? Какие из обычно применяемых индикаторов можно применить в этом случае?

Ответ: от pT = 4,7 до pT = 9,3.

27. Рассчитать и построить кривую титрования 0,1 н. раствора муравьиной кислоты HCOOH 0,1 н. раствором KOH. Какие из обычно применяемых индикаторов подойдут в данном случае? Можно ли применить бромфеноловый синий (интервал перехода 3,0—4,6), нейтральный красный (интервал перехода 6,8—8,0)?

28. К 25 *мл* 0,2 н. CH_3COOH прибавили 24 *мл* 0,2 н. раствора NaOH. Чему равен pH полученного раствора?

Ответ: pH 6,11.

29. К 25 *мл* 0,2 н. раствора CH_3COOH прибавили 25,1 *мл* 0,2 н. раствора NaOH. Вычислить pH полученного раствора (с учетом изменения объема).

Ответ: 10,6.

30. Найти (не учитывая изменения объема) область скачка pH и точку эквивалентности на кривой титрования 0,5 н. раствора NH_4OH 0,5 н. раствором HCl. С какими из обычно применяемых индикаторов можно проводить это титрование?

Ответ: область скачка от 6,25 до 3,30; точка эквивалентности 4,78.

31. При каком pH достигается точка эквивалентности титрования 0,1 н. раствора NH_4OH 0,1 н. раствором HCOOH?

Ответ: pH 6,51.

32. Что такое индикаторная ошибка титрования? Перечислите типы индикаторных ошибок титрования.

33. Чему равна индикаторная ошибка при титровании: а) 0,1 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NaOH с метиловым красным (pT = 5,5); б) 0,1 н. раствора NaOH 0,1 н. раствором HCl с индикатором нитрамином (pT = 12).

Ответ: а) —0,0064%; б) +20%.

34. Чему равна индикаторная ошибка титрования: а) 0,1 н. раствора HCOOH 0,1 н. раствором NaOH с тимолфталеином (pT = 10); б) 0,1 н. раствора NH_4OH 0,1 н. раствором HCl с метиловым красным (pT = 5,5).

Ответ: а) +0,2%; б) —0,018%.

35. Вычислить индикаторную ошибку титрования 0,1 н. раствора NaOH 0,1 н. раствором муравьиной кислоты HCOOH с нейтральным красным (pT = 7).

Ответ: —0,056%.

36. Константы ионизации трехосновной кислоты H_3An равны: $K_1 = 1 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-6}$ и $K_3 = 1 \cdot 10^{-12}$. Вычислить величины pH в первой и второй точках эквивалентности при титровании этой кислоты раствором щелочи (NaOH). С каким индикатором она титруется до однозамещенной и с каким — до двузамещенной соли? Возможно ли прямое титрование до средней соли? Какова величина pH в третьей точке эквивалентности (при $C_{соли} = 0{,}1\ M$).

Ответ: величины pH в точках эквивалентности равны: pH_I 4,0; pH_{II} 9,0; pH_{III} 12,5.

37. Как титруются K_2CO_3 и $KHCO_3$ с метиловым оранжевым и с фенолфталеином? Как, пользуясь этим, определить содержание карбоната и бикарбоната, если они присутствуют совместно?

38. Почему при приготовлении рабочего раствора щелочи его очищают от примеси карбоната? Нужно ли это делать, если данным раствором щелочи предполагают титровать только сильные кислоты?

39. Какие факторы влияют на показания индикаторов? Как исключить их влияние на результат анализа?

40. Почему не следует брать много индикатора при титровании?

41. Какое значение имеет тот или иной порядок титрования? Что такое свидетели и для чего они применяются?

42. Как приготовляют смешанные индикаторы? В чем заключаются преимущества их?

43. Рассчитать и построить кривую титрования 0,1 н. раствора KCN 0,1 н. раствором HCl. С какими индикаторами можно проводить это титрование?

44. Константа ионизации основания MeOH равна $1 \cdot 10^{-10}$. Рассчитать и построить кривую титрования 0,1 н. раствора его соли MeCl 0,1 н. раствором NaOH и сравнить полученную кривую с кривой титрования 0,1 н. раствора слабой кислоты HAn с константой ионизации $1 \cdot 10^{-4}$. С какими индикаторами можно проводить эти титрования?

45. В каких случаях можно достаточно точно оттитровать соль слабой кислоты? Соль слабого основания?

46. В каких условиях нужно вести титрование CH_3COOK раствором H_2SO_4, чтобы получить достаточно точные результаты?

47. Как следует вести титрование борной кислоты едкой щелочью, чтобы получились достаточно точные результаты?

48. В каких пределах колеблются величины pT индикаторов, находящих применение в методе кислотно-основного титрования? Чем это объясняется?

ГЛАВА VII

ПРИМЕРЫ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ПО МЕТОДУ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

§ 69. Приготовление рабочего титрованного раствора HCl

По методу кислотно-основного титрования чаще всего работают с растворами соляной кислоты, которые можно приготовить по точной навеске, т. е. получить растворы этой кислоты с приготовленным титром. Однако методики получения растворов в этом случае довольно сложны, поэтому, как правило, пользуются рабочими растворами HCl, титр которых устанавливают по растворам стандартных веществ (исходных). В качестве стандартных веществ для определения титра кислот пользуются тетраборатом натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура), безводным карбонатом натрия Na_2CO_3 (сода), окисью ртути, иодатом калия KIO_3 и др.

Наиболее удобен тетраборат натрия, так как путем перекристаллизации при 60 °С и высушивания на воздухе эту соль легко получить химически чистой, точно соответствующей формуле $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Тетраборат натрия удовлетворяет и другим требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, — это вещество достаточно устойчиво в широких пределах влажности воздуха и его грамм-эквивалент имеет большую величину (190,7 *г*). При растворении тетрабората в воде происходит реакция:

$$B_4O_7^{2-} + 5H_2O \rightleftarrows 2H_2BO_3^- + 2H_3BO_3$$

т. е. разбавленный раствор тетрабората натрия можно рассматривать как раствор борной кислоты ($K = 6{,}4 \cdot 10^{-10}$), наполовину оттитрованный сильным основанием. В свою очередь, $H_2BO_3^-$-ионы в растворе подвергаются гидролизу:

$$H_2BO_3^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3BO_3$$

Оттитровывая OH^--ионы кислотой, гидролиз тетрабората натрия доводят до конца.

Суммарно титрование тетрабората соляной кислотой можно представить уравнением:

$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \rightleftarrows 4H_3BO_3$$

Следовательно, грамм-эквивалент тетрабората натрия в этой реакции равен половине молекулярного веса. Далее, так как раствор в точке эквивалентности представляет собой смесь NaCl со свободной борной кислотой H_3BO_3, величина pH раствора определяется, очевидно, присутствием H_3BO_3. Пренебрегая изменением объема при титровании 0,1 н. раствора тетрабората и учитывая, что pK борной кислоты равен 9,24, находим pH в точке эквивалентности:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{кисл} - \frac{1}{2} \lg C_{кисл} = \frac{9{,}24}{2} + 0{,}5 = 5{,}12$$

Следовательно, для титрования лучше всего подойдет метиловый красный с pT = 5,5. Можно титровать тетраборат и с метиловым оранжевым, так как его показатель титрования (pT = 4) не выходит за пределы скачка pH на кривой титрования (pH = = 4,0 — 6,2).

Приготовление раствора тетрабората натрия. Сначала рассчитывают величину навески, необходимой для приготовления раствора в мерной колбе емкостью 250 *мл* (или 200 *мл*).

Так как 1 *моль* (381,4 *г*) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ реагирует с 2 *моль* HCl, т. е. с 2 *г-ион* водорода, 1 *г-экв* его равен 381,4 : 2 = 190,7 *г*. Для получения 1 *л* 0,1 н. раствора потребуется, следовательно, 19,07 *г*, а для 250 *мл* 19,07 : 4, т. е. 4,7875 *г* тетрабората натрия.

Брать на аналитических весах вычисленное количество тетрабората натрия не имеет смысла, так как это не дает никаких преимуществ, а времени отнимает много. Поэтому, поместив в бюкс (или на часовое стекло) предварительно отвешенное на технических весах количество тетрабората натрия (4—5 *г*), точно взвешивают бюкс с веществом на аналитических весах. Далее осторожно пересыпают тетраборат натрия через сухую воронку* в тщательно вымытую мерную колбу. Бюкс с оставшимися в нем крупинками тетрабората натрия снова точно взвешивают и по разности находят массу тетрабората натрия, насыпанного в колбу. Струей горячей воды из промывалки (в холодной воде тетраборат натрия растворяется плохо) хорошо смывают тетраборат натрия из воронки в колбу.

Добавляют еще столько горячей воды в колбу, чтобы она была заполнена на $^2/_3$ объема, вынимают воронку и, перемешивая содержимое колбы плавными круговыми движениями, растворяют тетраборат натрия. После этого раствор охлаждают до комнатной температуры и разбавляют его до метки дистиллированной водой. Под конец воду добавляют по каплям до тех пор, пока нижний край мениска не окажется на уровне метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают, много раз перевертывая и встряхивая колбу, предварительно закрыв ее пробкой. Приготовив таким образом раствор тетрабората натрия, вычисляют титр и нормаль-

* К мокрой воронке вещество прилипает и плотно забивает ее трубку. Лучше употреблять специальные воронки для порошков с широкой и короткой трубкой (или обыкновенные воронки с отрезанной трубкой).

ность его. Для нахождения титра величину навески (взятой, как описано выше) делят на объем * раствора.

Например, если навеска тетрабората натрия равнялась 4,6812 *г*, то:

$$T = \frac{4{,}6812}{250{,}0} = 0{,}01873\ г/мл$$

Чтобы от найденного титра перейти к нормальности, его умножают на 1000 (для пересчета на 1 *л*) и делят на величину грамм-эквивалента:

$$N = \frac{0{,}01873 \cdot 1000}{190{,}7} = 0{,}09819$$

Безводный карбонат натрия также часто применяется для установки титра кислоты. Его можно получить из химически чистого бикарбоната натрия путем прокаливания при 270—300 °С или из перекристаллизованного оксалата натрия, который при прокаливании превращается в карбонат:

$$Na_2C_2O_4 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO$$

Обычно Na_2CO_3 содержит небольшое количество влаги, поэтому перед употреблением его нужно прокалить в электрической печи при 270—300 °С до постоянной массы. Титрование Na_2CO_3 рассмотрено выше (см. § 65), следует только учесть, что при титровании по метиловому оранжевому в растворе накапливается CO_2 и конец титрования может быть не очень отчетливым. Для получения отчетливого изменения цвета индикатора нужно титруемый раствор в конце титрования прокипятить 1—2 *мин* для удаления CO_2, охладить и закончить титрование. При использовании в качестве исходного вещества HgO в раствор вводят избыток Br^-, при этом происходит реакция:

$$HgO + 4Br^- + H_2O \longrightarrow [HgBr_4]^{2-} + 2OH^-$$

Выделившиеся OH^--ионы титруют кислотой с любым индикатором, pT которого лежит в интервале 4—8. KIO_3 может быть применен для установки титра кислот, так как в растворе, содержащем IO_3^- и I^-, протекает реакция:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

К точному объему титрованного раствора KIO_3 добавляют в избытке KI и $Na_2S_2O_3$ для связывания I_2:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

* Конечно, если при проверке емкости мерной колбы (см. § 51) было найдено, что емкость ее не равна 250,0 *мл*, то при вычислении следует употреблять ее действительную, т. е. найденную на опыте, емкость. То же относится и к емкости пипетки.

затем метиловый оранжевый и титруют кислотой. Пока в растворе есть IO_3^- цвет индикатора изменяться не будет, но как только весь иодат прореагирует, лишняя капля кислоты изменит цвет метилового оранжевого.

Приготовление раствора соляной кислоты. Один литр 0,1 н. раствора соляной кислоты содержит 3,646 *г* (или округленно 3,6 *г*) HCl. Сначала вычисляют, в каком объеме концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 *г/см*³) содержится такое количество HCl. Для расчета пользуются таблицей плотностей растворов сильных кислот и щелочей, по которой находят, что соляная кислота плотностью 1,19 *г/см*³ содержит ~38% HCl.

Отсюда можно составить пропорцию:

в 100 *г* раствора HCl содержится 38 *г* HCl
в *x* в » HCl » 3,6 *г* HCl

$$x = \frac{100 \cdot 3{,}6}{38} = 9{,}6\ г$$

Для пересчета найденного весового количества кислоты на объем (*V*) ее нужно вычисленное количество поделить на плотность кислоты (1,19 *г/см*³). Таким образом

$$V = 9{,}6 : 1{,}19 = 8{,}1\ мл$$

Приблизительно отмерив вычисленный объем (8—9 *мл*) концентрированной HCl при помощи маленькой мензурки, разбавляют кислоту дистиллированной водой до 1 *л* в большом мерном цилиндре. Полученный раствор тщательно перемешивают.

Титрование. Приготовив нужные растворы, приступают к титрованию. Бюретку тщательно моют и под конец ополаскивают 2 раза небольшим количеством приготовленного раствора HCl, чтобы удалить из нее остаток воды. После этого бюретку наполняют почти доверху раствором HCl; затем, подставив под нее колбу или стакан и приоткрыв зажим, заполняют оттянутую трубку бюретки так, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха.

Далее в чистую коническую колбу переносят тщательно вымытой пипеткой 25,00 *мл* приготовленного титрованного раствора тетрабората натрия, предварительно дважды ополоснув пипетку этим же раствором. К раствору тетрабората натрия прибавляют одну *или самое большее две капли раствора метилового оранжевого.*

В другой такой же колбе готовят свидетель. Для этого мензуркой отмеривают 50 *мл* дистиллированной воды, добавляют 1—2 капли метилового оранжевого и 1 каплю кислоты из бюретки так, чтобы появилось слабо-розовое окрашивание раствора *. После этого устанавливают уровень раствора HCl в бюретке на нуле.

* Можно готовить свидетель и без HCl. Он будет иметь чисто-желтую окраску, при сравнении с которой легко заметить перемену окраски титруемого раствора. Еще лучше иметь оба свидетеля.

Колбу с раствором тетрабората натрия ставят под бюретку на лист белой бумаги и понемногу приливают из бюретки раствор HCl, непрерывно перемешивая жидкость плавным круговым движением колбы. Нужно уловить момент, когда *от одной капли соляной кислоты* первоначально чисто-желтый раствор приобретет чуть розоватый оттенок — как раз такой, как у приготовленного свидетеля.

Точно уловить этот момент при первом титровании трудно. Поэтому сначала устанавливают нужный объем кислоты приблизительно с точностью до 1 *мл*. Например, при первом титровании было найдено, что при 23,00 *мл* HCl окраска раствора была еще желтой, а при 24,00 *мл* она стала ярко-розовой. В таком случае, повторяя титрование с новой порцией раствора тетрабората натрия, 23,00 *мл* кислоты можно влить уже смело *. В дальнейшем раствор HCl прибавляют по каплям.

Если возникает сомнение, переменилась ли окраска раствора, делают отсчет по бюретке (см. ниже), после чего добавляют еще каплю раствора HCl. Если перемена окраски действительно произошла, то прибавленная капля вызовет очень явственное порозовение раствора и, следовательно, будет уже лишней. Конечно, принимать во внимание эту лишнюю каплю не следует.

Добившись перемены окраски от одной капли соляной кислоты, делают отсчет по бюретке и записывают его.

Если нижний край мениска не совпадает с тем или иным делением бюретки, на глаз определяют число сотых долей миллилитра.

При всех отсчетах необходимо, чтобы глаза наблюдателя были на уровне мениска.

Точное титрование следует повторить по крайней мере трижды, каждый раз беря новую порцию раствора и устанавливая уровень жидкости в бюретке на нуле. При хорошей работе разница в отсчетах получается в сотых долях миллилитра. Во всяком случае она не должна превышать 0,1 *мл*. Если наблюдаются большие расхождения, титрование повторяют до получения трех сходящихся в пределах одной капли результатов, из которых берут среднее. *Все полученные отсчеты следует обязательно заносить в лабораторный журнал*, хотя бы они и были одинаковыми.

Вычисление титра раствора соляной кислоты. Рассмотрим ход вычислений на примере. На титрование 25,00 *мл* раствора тетрабората натрия, нормальность которого равна 0,09504, израсходовано 23,40; 23,20; 23,28 и 23,20 *мл* раствора HCl. Отбросив сильно отклонившуюся величину (23,40), находят среднее:

$$V_{HCl} = \frac{23{,}20 + 23{,}28 + 23{,}20}{3} = 23{,}23\ мл$$

где V_{HCl} — среднее из отсчетов.

Обозначив искомую нормальность раствора HCl через N и пользуясь выведенным выше правилом, согласно которому произведения из объемов растворов на их нормальность должны быть одинаковыми для обоих реагирующих веществ, можно написать:

$$23{,}23N = 25{,}00 \cdot 0{,}09504$$

откуда

$$N = \frac{25{,}00 \cdot 0{,}09504}{23{,}23} = 0{,}1023$$

Полученная величина N вполне характеризует концентрацию раствора HCl и является достаточной для вычисления результатов анализов. Поэтому никаких других вычислений здесь можно не делать. Если потребовалось бы найти также титр раствора HCl, то для этого нужно найденную нормальность его умножить на грамм-эквивалент HCl, т. е. на 36,46 *г*, и поделить на 1000:

$$T_{HCl} = \frac{0{,}1023 \cdot 36{,}46}{23{,}23} = 0{,}003729\ г/мл$$

Все эти вычисления нужно делать, пользуясь таблицами четырехзначных логарифмов и антилогарифмов, с точностью, отвечающей точности анализа (т. е. до четырех значащих цифр). Наоборот, вычисления объемов концентрированной соляной кислоты при приготовлении ее растворов являются приближенными, и потому все соответствующие величины целесообразно округлять.

§ 70. Определение содержания щелочей в растворе

Приготовив титрованный раствор HCl, можно определить содержание различных щелочей в растворах. Для этого берут в мерную колбу исследуемый раствор щелочи, разбавляют его дистиллированной водой точно до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор наливают в бюретку, которую закрывают трубкой с натронной известью, чтобы щелочь не поглощала CO_2 из воздуха, и оттитровывают соляной кислотой, поступая точно так же, как при установке титра раствора HCl *. Определение повторяют три раза.

Взяв из сходящихся (т. е. различающихся между собой не более чем на 0,1 *мл*) отсчетов среднее, вычисляют нормальность

* Поскольку титрование проводят всегда несколько раз, то удобно сразу в 3—4 конические колбы отмерить по 25 *мл* раствора тетрабората натрия и титровать эти растворы последовательно. Если почему-либо работают с одной конической колбой, то, конечно, перед тем как брать пипеткой новую порцию раствора тетрабората натрия нужно жидкость из колбы вылить, а самую колбу хорошо ополоснуть сначала водопроводной, а под конец дистиллированной водой. Уровень жидкости в бюретке необходимо снова установить на нуле.

* Результаты трех титрований не должны различаться более чем на 0,1 *мл*.

анализируемого раствора, его титр и общее количество щелочи во взятой пробе.

Совершенно так же можно определять содержание в растворе таких солей, как Na_2CO_3, K_2CO_3, $Na_2B_4O_7$, растворы которых вследствие гидролиза имеют резко выраженную щелочную реакцию и могут быть оттитрованы с метиловым оранжевым.

§ 71. Определение NaOH и Na_2CO_3 при совместном присутствии

Как известно, твердые щелочи поглощают из воздуха CO_2 (и водяные пары), превращаясь в соответствующие карбонаты, например:

$$2NaOH + CO_2 \rightleftharpoons Na_2CO_3 + H_2O$$

Вследствие этого раствор едкого натра всегда содержит примесь Na_2CO_3. В некоторых случаях нужно знать содержание NaOH и Na_2CO_3 в растворе. Поэтому в качестве второго примера определения щелочей рассмотрим определение NaOH и Na_2CO_3 при совместном присутствии. Для решения этой задачи можно применять два метода. Один из них основан на фиксировании обеих точек эквивалентности на кривой титрования Na_2CO_3 (см. § 65), при другом — NaOH определяют после осаждения CO_3^{2-}-ионов Ba^{2+}-ионами.

Метод фиксирования двух точек эквивалентности

В § 65 было показано, что вследствие наличия двух точек эквивалентности на кривой титрования Na_2CO_3 эта соль различно титруется с фенолфталеином и метиловым оранжевым. С фенолфталеином титрование заканчивается в тот момент, когда весь Na_2CO_3 превратится в $NaHCO_3$:

$$CO_3^{2-} + H^+ \longrightarrow HCO_3^-$$

При титровании же Na_2CO_3 с метиловым оранжевым порозовение индикатора происходит только после того, как вся взятая соль будет оттитрована до H_2CO_3:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2CO_3$$

Из сопоставления приведенных уравнений видно, что при титровании Na_2CO_3 с фенолфталеином затрачивается вдвое меньше HCl (1 молекула), чем с метиленовым оранжевым (2 молекулы). Поэтому можно сказать, что с фенолфталеином оттитровывается лишь половина Na_2CO_3, а с метиловым оранжевым — весь Na_2CO_3. А так как независимо от того, какой из этих индикаторов применяется, NaOH оттитровывается полностью, это обстоятельство и

используют при определении смеси NaOH и Na_2CO_3. Именно с фенолфталеином будет оттитрована вся щелочь и половина Na_2CO_3, с метиловым оранжевым будет оттитрована вся щелочь и весь карбонат натрия. Результаты, полученные при титровании исследуемого раствора с этими двумя индикаторами, позволяют вычислить содержание NaOH и Na_2CO_3.

Ход определения. Анализируемую смесь NaOH и Na_2CO_3 помещают в мерную колбу емкостью 250 *мл*, разбавляют до метки дистиллированной водой, не содержащей CO_2, и тщательно перемешивают. Отмеривают пипеткой 25,00 *мл* полученного раствора и, прибавив к нему 8—10 капель 0,1%-ного раствора фенолфталеина, оттитровывают рабочим раствором HCl до исчезновения красной окраски от одной капли. Отсчет записывают.



Рис. 53. Схема титрования смеси NaOH и Na_2CO_3 раствором HCl с фенолфталеином и метиловым оранжевым.

Прибавляют затем к оттитрованному раствору 1—2 капли метилового оранжевого (при этом раствор окрасится в желтый цвет) и продолжают титрование до неисчезающей розовой окраски раствора. Снова делают отсчет по бюретке. Точное титрование повторяют еще 2—3 раза и из полученных отсчетов для каждого индикатора берут среднее.

Вычисления. При титровании исследуемого раствора с фенолфталеином оттитровывают весь NaOH и Na_2CO_3 до $NaHCO_3$. После добавления метилового оранжевого дотитровывают $NaHCO_3$ до $H_2O + CO_2$ (рис. 53).

Следовательно, если отсчет при титровании с фенолфталеином был равен 23,20 *мл*, а с метиловым оранжевым 24,60 *мл*, то на титрование половины Na_2CO_3 затрачено $24,60 - 23,20 = 1,40$ *мл*, а на весь Na_2CO_3 — 2,80 *мл*. Значит, на титрование NaOH израсходовано $24,60 - 2,80 = 21,80$ *мл* раствора HCl.

Найдя таким образом объемы раствора HCl, затраченные на нейтрализацию NaOH и Na_2CO_3, обычным способом вычисляют нормальность раствора относительно этих веществ. Так, нормальность раствора по Na_2CO_3 равна:

$$N_{Na_2CO_3} = \frac{0,1023 \cdot 2,80}{25,00} = 0,01146$$

где 0,1023 — нормальность раствора HCl.

Отсюда количество Na_2CO_3 в 250 *мл* раствора составляет:

$$Q_{Na_2CO_3} = 0{,}01146 \cdot 53{,}00 \cdot 0{,}25 = 0{,}1518\ г$$

Точно так же вычисляют нормальность раствора по NaOH и количество NaOH в 250 *мл* раствора.

В § 65 указывалось, что, поскольку отношение констант ионизации $K_1 : K_2$ угольной кислоты меньше 10^4, скачок pH около точки эквивалентности, соответствующей образованию $NaHCO_3$, недостаточно велик. Поэтому рассмотренный метод обладает сравнительно малой точностью (не превышающей 1%). Следует иметь в виду, что при титровании Na_2CO_3 до $NaHCO_3$ значение pH в точке эквивалентности равно 8,34, но с фенолфталеином титруют до обесцвечивания раствора, т. е. до pH 8,1. Тем самым допускают ошибку как при определении Na_2CO_3, так и при определении NaOH.

Кроме того, одной из причин, понижающих точность определения, является поглощение CO_2 из воздуха (или из воды, которой разбавляют раствор), вследствие чего часть NaOH превращается в Na_2CO_3. Поэтому при анализе необходимо:

1) разбавлять раствор водой, из которой удалена двуокись углерода*; быстро отбирать раствор пипеткой во избежание поглощения им CO_2 из воздуха;

2) сейчас же титровать взятый объем раствора;

3) в конце титрования с фенолфталеином прибавлять кислоту медленно, чтобы предотвратить образование вместо $NaHCO_3$ свободной H_2CO_3;

4) избегать сильного перемешивания раствора, способствующего поглощению CO_2 из воздуха;

5) иметь в виду, что метод пригоден только тогда, когда содержание в растворе Na_2CO_3 меньше содержания NaOH.

Несмотря на сравнительно низкую точность этого метода, им можно с успехом пользоваться тогда, когда содержание карбоната мало по сравнению с содержанием NaOH.

Метод с применением осаждения CO_3^{2-}-ионов

Этот метод более точный, чем предыдущий. Одну порцию исследуемого раствора титруют HCl с метиловым оранжевым, а в другой предварительно осаждают CO_3^{2-}-ионы, прибавляя раствор $BaCl_2$. Затем, не отфильтровывая осадок $BaCO_3$, титруют раствор

* Для удаления CO_2 из воды ее кипятят и затем охлаждают в сосуде, защищенном от CO_2 поглотительной трубкой с натронной известью. Можно также пропускать при комнатной температуре через воду воздух, очищенный от CO_2.

с фенолфталеином*. Первое титрование дает, очевидно, объем соляной кислоты (V_1), затрачиваемый на нейтрализацию NaOH и Na_2CO_3, второе титрование — объем соляной кислоты (V_2), израсходованный на нейтрализацию только NaOH. Разность ($V_1 - V_2$) дает объем соляной кислоты, затрачиваемой на нейтрализацию Na_2CO_3.

Ход определения. Раствор, содержащий NaOH и Na_2CO_3, разбавляют в мерной колбе емкостью 250 *мл* до метки водой, из которой удалена CO_2, и тщательно перемешивают. Пипеткой берут аликвотную часть (25,00 *мл*) полученного раствора, прибавляют к ней 1—2 капли метилового оранжевого и оттитровывают рабочим раствором HCl. Точное титрование повторяют 2—3 раза и из полученных отсчетов берут среднее.

Отмерив пипеткой 25,00 *мл* раствора, прибавляют к нему 8—10 *мл* 1 н. раствора $BaCl_2$ и 8—10 капель фенолфталеина. Не отфильтровывая осадка ($BaCO_3$), оттитровывают раствор соляной кислотой, осторожно перемешивая его до полного исчезновения красной окраски. Опыт повторяют еще 2—3 раза и из сходящихся результатов берут среднее.

Вычисления. Предположим, что на титрование с метиловым оранжевым израсходовано в среднем 24,42 *мл* раствора HCl, а на титрование с фенолфталеином (после осаждения CO_3^{2-}-ионов) — 20,16 *мл*, т. е. 20,16 *мл* раствора HCl, затрачено на нейтрализацию NaOH. Следовательно, на нейтрализацию Na_2CO_3 идет $24{,}42 - 20{,}16 = 4{,}26$ *мл* раствора HCl. Отсюда легко найти количества NaOH и Na_2CO_3 в 250 *мл* раствора.

§ 72. Определение жесткости воды

Жесткость воды зависит от присутствия в ней растворимых солей кальция и магния**. Смотря по тому, каковы эти соли, различают жесткость карбонатную (устранимую) и постоянную.

Карбонатная жесткость обусловлена присутствием в растворе бикарбонатов кальция и магния $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$. Если воду прокипятить, то содержащиеся в ней бикарбонаты разлагаются с образованием осадка средних солей и жесткость устраняется, например:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \longrightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

* Если вместо фенолфталеина в качестве индикатора взять метиловый оранжевый, то, поскольку титрование с ним заканчивается в кислой среде, в реакцию с HCl вступает не только NaOH, но и CO_3^{2-}-ионы, образующиеся за счет растворения осадка $BaCO_3$, т. е. из-за сдвига равновесия постепенно будет растворяться осадок.

** Жесткость в некоторых случаях обусловлена присутствием солей железа.

Вследствие этого карбонатную жесткость называют устранимой *. От выпадения осадка при кипячении воды зависит, как известно, появление накипи в паровых котлах и т. д.

Постоянная жесткость обусловлена присутствием в воде других растворимых солей кальция и магния (обычно сульфатов).

В отличие от карбонатной жесткости постоянная жесткость не может быть устранена кипячением. Сумма постоянной и карбонатной жесткости дает общую жесткость воды.

Прежде жесткость было принято выражать в особых условных единицах, называемых «градусами жесткости». В настоящее время в СССР введено *выражение жесткости числом миллиграмм-эквивалентов растворимых солей кальция и магния в 1 л воды.*

Наряду с ацидиметрическими методами определения жесткости воды в настоящее время широко распространен комплексометрический метод, который будет подробно рассмотрен позже.

Определение карбонатной жесткости. Определенный объем воды титруют соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого, причем происходят реакции:

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2 \text{ (раствор)}$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$CO_2\uparrow$$

Ход определения. Пипеткой емкостью 50 или 100 *мл* вносят в коническую колбу 100—200 *мл* исследуемой воды, прибавляют к ней 2—3 капли метилового оранжевого и оттитровывают рабочим раствором HCl. Титрование повторяют 2—3 раза и из сходящихся результатов берут среднее.

Расчет. Предположим, что на титрование 200 *мл* исследуемой воды расходуется в среднем 10,13 *мл* 0,1023 н. раствора HCl, т. е. на 1 *л* воды это составит 50,65 *мл*, или $0{,}1023 \cdot 50{,}65$ *мг-экв* HCl. Таково же, очевидно, и общее количество миллиграмм-эквивалентов $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$ в 1 *л* воды.

Таким образом, искомая карбонатная жесткость воды равна:

$$x = 0{,}1023 \cdot 50{,}65 = 5{,}181 \text{ мг-экв/л}$$

§ 73. Приготовление рабочего титрованного раствора NaOH

Чтобы иметь возможность определить содержание различных кислот в растворах, готовят титрованный раствор щелочи, например NaOH.

* Термины «карбонатная» и «устранимая» жесткость не вполне равнозначны, так как уменьшение жесткости при кипячении воды зависит не только от разложения $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$, но и от того, что при осаждении $CaCO_3$ с ним заметно соосаждается $CaSO_4$.

Приготовление раствора едкого натра. Едкий натр вследствие расплывания и поглощения CO_2 из воздуха всегда содержит примесь Na_2CO_3 и H_2O. Известно (см. § 65), что в присутствии карбонат-иона при титровании щелочью одних и тех же растворов кислот с метиловым оранжевым и фенолфталеином будут получаться различные результаты.

Поэтому примеси карбонат-иона нужно удалить *; удобнее всего это сделать, осаждая карбонат-ион раствором $BaCl_2$:

$$CO_3^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaCO_3\downarrow$$

Для приготовления раствора NaOH пинцетом помещают кусочки NaOH в стакан или на часовое стекло и быстро взвешивают на технических весах. Для приготовления 1 *л* 0,1 н. раствора нужно взять 4 *г* NaOH, однако едкий натр содержит Na_2CO_3, а потому его следует взять немного больше — около 4,5 *г*.

По окончании взвешивания растворяют NaOH в 1 *л* дистиллированной воды, отмерив ее мерным цилиндром.

К полученному раствору прибавляют несколько миллилитров 2 н. раствора $BaCl_2$ (обычно NaOH содержит 3—5% Na_2CO_3, поэтому количество $BaCl_2$ можно рассчитать и взять около 5% избытка, чтобы полностью осадить CO_3^{2-}-ион); после того, как осадок хорошо отстоится, проверяют полноту осаждения **. Прозрачную жидкость осторожно сливают с осадка сифоном в другой сосуд.

Чтобы не прибавлять $BaCl_2$ наугад, лучше всего предварительно определить содержание Na_2CO_3 в приготовленном растворе щелочи (см. § 71). Найдя таким образом нормальность раствора Na_2CO_3, легко рассчитать требуемый для осаждения объем 2 н. раствора $BaCl_2$. Так, если нормальность раствора Na_2CO_3 оказалась равной 0,01, то можно составить равенство:

$$2x = 1000 \cdot 0{,}01$$

откуда $x = 5$ *мл*. Для достижения более полного осаждения берут осадителя в 1,5 раза больше, чем вычислено.

Полученный раствор NaOH надо защитить от поглощения CO_2 из воздуха. На рис. 54 показана специальная установка для титрования, которую легко смонтировать. Горло бутылки *1* и бюретки *2* закрыты пробками, в которые вставлены специальные поглотительные трубки *3* с натронной известью. Натронная известь поглощает CO_2 и препятствует проникновению CO_2 в бутыль с раствором NaOH.

* Если все титрование предполагают проводить исключительно с метиловым оранжевым (т. е. если не будут определять содержания слабых кислот), то примесь Na_2CO_3 не повредит, и ее можно не удалять.

** Для этого к 1—2 *мл* прозрачного раствора добавляют раствор H_2SO_4. Образование осадка (мути) $BaSO_4$ указывает на избыток Ba^{2+} в растворе и, следовательно, на полноту осаждения CO_3^{2-}-ионов.

При заполнении каждой из трубок *3* верхнее отверстие нижней узкой трубки закрывают кусочком ваты, после чего наполняют трубку кусками натронной извести (или аскарита) величиной с горошину. Натронную известь накрывают сверху ватой и вставляют в трубку пробку, снабженную узкой трубкой.

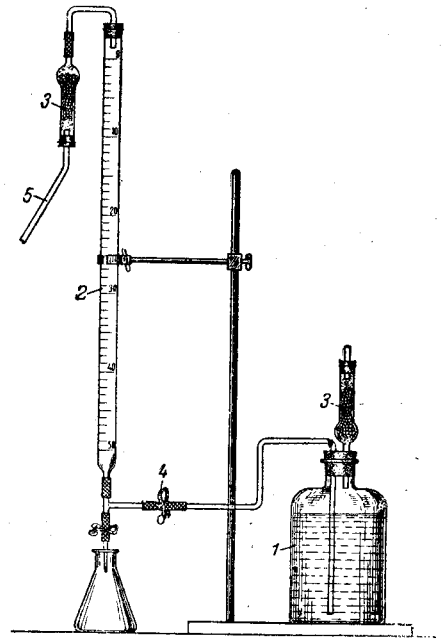


Рис. 54. Установка для титрования едкими щелочами:
1 — бутыль; *2* — бюретка; *3* — поглотительная трубка; *4* — зажим; *5* — стеклянная трубка.

Для наполнения бюретки приоткрывают зажим *4* и всасывают ртом воздух через трубку *5*. После наполнения бюретки зажим *4* снова закрывают и пользуются бюреткой, как обычно. Более сложная установка для титрования растворами щелочей, обычно применяемая в лабораториях, показана на рис. 31, *а*.

Установка титра. Титр раствора NaOH может быть установлен либо по титрованному раствору HCl, либо по раствору стандартного вещества.

В качестве стандартных веществ применяют щавелевую кислоту $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, бензойную кислоту C_6H_5COOH, биодат калия $KH(IO_3)_2$, бифталат и др.

Установка титра по щавелевой кислоте. Прежде всего в мерной колбе емкостью 250 *мл* (или 200 *мл*) готовят 0,1 н. раствор кислоты точно известного титра (метод приготовления такой же, как метод приготовления титрованного раствора тетрабората натрия). При расчете навески исходят из того, что состав кислоты строго соответствует формуле $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, т. е. кислота двухосновная, но так как $K_1 : K_2 < 10^4$, то нельзя титровать каждый H^+ в отдельности. Щавелевая кислота сравнительно слабая, поэтому ее титруют с фенолфталеином. Индикатор весьма чувствителен к угольной кислоте, поэтому при растворении навески необходимо пользоваться водой, из которой удалена CO_2.

Приготовив раствор, тщательно перемешивают его и вычисляют титр и нормальность полученного раствора.

Далее помещают в колбу аликвотную часть (25,00 *мл*) этого раствора и, прибавив 8—10 капель раствора фенолфталеина, оттитровывают раствором NaOH. Появляющаяся при титровании розовая окраска раствора сначала быстро исчезает при перемешивании. Когда вся кислота оттитрована, получается более устойчивая розовая окраска, постепенно исчезающая вследствие поглощения раствором двуокиси углерода из воздуха.

Титрование заканчивают, когда в перемешанном после прибавления последней капли NaOH растворе окраска сохраняется около 30 *сек*.

Как всегда, первое титрование проводят ориентировочно, с точностью до 1 *мл*, после чего 3 раза оттитровывают раствор точно. Из полученных отсчетов (которые должны различаться не более чем на 0,1 *мл*) берут среднее. По затраченным при титровании объемам растворов и известной нормальности раствора щавелевой кислоты вычисляют нормальность раствора NaOH.

Этот метод установки титра не имеет недостатка, присущего первому методу: погрешности отдельных определений не суммируются. В этом смысле он надежнее. При тщательной работе оба метода должны давать все же очень близкие результаты. Более или менее значительные расхождения указывают на допущенную где-то ошибку.

Установка титра раствора NaOH по HCl. В бюретку помещают раствор NaOH, закрывают бюретку трубкой с натронной известью, отбирают пипеткой 25,00 *мл* раствора HCl, переносят в коническую колбу, прибавляют 1—2 капли метилового оранжевого и оттитровывают щелочью.

Повторив точное титрование 2—3 раза, по величине нормальности HCl обычным способом вычисляют нормальность NaOH. Рассматриваемый метод, несмотря на быстроту и удобство, имеет тот недостаток, что на результате определения сказываются все погрешности, допущенные при установке титра HCl.

§ 74. Определение кислот

Имея титрованный раствор щелочи, можно определять содержание различных кислот в растворах. При этом, если кислота сильная, ее титруют с метиловым оранжевым, точно так же, как при установке титра NaOH по HCl, т. е. титруя раствор кислоты раствором щелочи. Если из раствора NaOH удалена примесь Na_2CO_3, то с таким же успехом можно титровать и в присутствии фенолфталеина.

При определении слабых кислот титрование ведут обязательно с фенолфталеином, а не с метиловым оранжевым (см. § 62). В этом случае, как и при установке титра раствора NaOH по щавелевой кислоте, титруют соответствующую кислоту щелочью до появления неисчезающего в течение 30 *сек* бледно-розового окрашивания раствора. Определение такой кислоты, как H_3PO_4, возможно путем титрования ее едкой щелочью либо с метиловым

оранжевым — до NaH_2PO_4, либо с фенолфталеином (лучше с тимолфталеином) — до Na_2HPO_4.

Если требуется определить содержание какой-либо концентрированной кислоты, берут на аналитических весах точную навеску ее с таким расчетом *, чтобы после разбавления в мерной колбе емкостью 250 *мл* получился приблизительно 0,1 н. раствор. *Взвешивать концентрированные кислоты следует в бюксе с закрытой крышкой; взвешивание требует большой осторожности!* Взятую навеску сливают через воронку в мерную колбу, содержащую 50—100 *мл* воды, после чего бюкс и воронку несколько раз обмывают водой, раствор разбавляют до метки, тщательно перемешивают и аликвотную часть его титруют щелочью (или наоборот). На основании результатов титрования вычисляют нормальность приготовленного раствора кислоты.

Если, наконец, титруют сильную и слабую кислоты (например, HCl и H_3BO_3) при совместном присутствии, то вначале с метиловым оранжевым оттитровывают соляную кислоту, а затем, добавив в раствор комплексообразующее вещество, оттитровывают с фенолфталеином образовавшуюся комплексную кислоту, которая обладает большей степенью диссоциации.

Определение соляной и борной кислот при совместном присутствии. Раствор смеси кислот в мерной колбе емкостью 250 *мл* доводят водой до метки и хорошо перемешивают. Для титрования отбирают пипеткой 25,00 *мл* исследуемого раствора, переносят в колбу для титрования, добавляют 1 каплю метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором NaOH до перехода розовой окраски в желтую (при этом оттитровывается соляная кислота). Затем добавляют в титруемый раствор 5 *мл* глицерина, хорошо перемешивают, добавляют 5 капель фенолфталеина и продолжают титровать до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую. Если оранжевая окраска исчезнет, добавляют еще 3 *мл* глицерина и продолжают титрование до ее появления.

Расчет. При расчете исходят из того, что число миллилитров щелочи, израсходованной на титрование с метиловым оранжевым, соответствует содержанию соляной кислоты, а число миллилитров щелочи, которая идет на титрование после прибавления в раствор фенолфталеина, соответствует содержанию борной кислоты.

§ 75. Определение аммиака в солях аммония

С помощью метода кислотно-основного титрования можно определять содержание аммиака в солях аммония. Поскольку, однако, непосредственно титровать соль аммония щелочью нельзя из-за

* Требуемую навеску вычисляют, исходя из плотности кислоты; способ вычисления аналогичен способу вычисления при приготовлении раствора HCl.

отсутствия скачка pH на кривой титрования, приходится применять косвенные методы титрования, а именно метод обратного титрования и метод замещения. Рассмотрим их отдельно.

Метод обратного титрования

Это определение может быть осуществлено различными способами, из которых здесь рассмотрен лишь более простой, хотя и менее точный.

Ход определения. В отличие от выполнявшихся в предыдущих примерах определений, когда был использован метод пипетирования, здесь использован метод отдельных навесок. На аналитических весах берут навеску около 0,15 *г* NH_4Cl в колбу для титрования и растворяют ее в 50—60 *мл* дистиллированной воды. Далее прибавляют к раствору из бюретки точно измеренный, но заведомо избыточный объем титрованного раствора NaOH (например, 40,00 *мл*) и нагревают до полного удаления аммиака:

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + NH_3\uparrow$$

Нагревание прекращают лишь тогда, когда цвет фильтровальной бумаги, смоченной раствором $Hg_2(NO_3)_2$, не изменится при внесении ее в выделяющиеся пары *. Затем раствор охлаждают и избыток щелочи оттитровывают рабочим раствором HCl в присутствии метилового оранжевого.

Вычисление. Предположим, что для определения взято 40,00 *мл* 0,09964 н. раствора NaOH и на титрование избытка его израсходовано 14,60 *мл* 0,1023 н. раствора HCl. Прежде всего по правилу эквивалентности вычисляют, какому объему (V) раствора NaOH эквивалентно затраченное на титрование количество HCl:

$$V \cdot 0{,}09964 = 14{,}60 \cdot 0{,}1023$$

откуда

$$V = \frac{14{,}60 \cdot 0{,}1023}{0{,}09964} = 14{,}96 \text{ мл}$$

Отсюда следует, что из взятых 40,00 *мл* NaOH на реакцию с NH_4Cl затрачено $40{,}00 - 14{,}96 = 25{,}04$ *мл*. Так как 1 *л* 0,09964 н. раствора NaOH содержит 0,09964 *г-экв*, то в 25,04 *мл* такого раствора содержится:

$$\frac{0{,}09964 \cdot 25{,}04}{1000} \text{ г-экв NaOH}$$

* В присутствии аммиака индикаторная бумага чернеет вследствие взаимодействия $Hg_2(NO_3)_2$ с NH_3:

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O \rightleftharpoons \left[O\begin{matrix}Hg\\ \diagup\diagdown \\ Hg\end{matrix}NH_2\right]NO_3 + 2Hg + 3NH_4NO_3$$

Поскольку вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах, столько же было и грамм-эквивалентов NH_4Cl во взятой навеске соли. А так как в данной реакции молекула NH_3 образуется при затрате одной молекулы NaOH, то грамм-эквивалент NH_3 равен $M:1 = 17{,}03$ *г*. Следовательно, количество NH_3 в навеске составляет:

$$Q_{NH_3} = \frac{0{,}09964 \cdot 25{,}04 \cdot 17{,}03}{1000} = 0{,}04248\ г$$

Остается вычислить процентное содержание аммиака во взятой навеске.

Рассмотренный способ сравнительно мало точен, так как при нагревании в стеклянной посуде едкий натр реагирует со стеклом, на что затрачивается некоторое (не учитываемое) количество щелочи.

Более точные результаты дает метод отгонки аммиака, выделяющегося при реакции со щелочью, в измеренный объем титрованного раствора HCl:

$$H^+ + NH_3 \longrightarrow NH_4^+$$

Если оттитровать остаток неиспользованной кислоты щелочью в присутствии метилового оранжевого, то по разности, как и в рассмотренном выше способе, легко вычислить объем HCl, затраченный на реакцию с NH_3. Отсюда можно найти содержание NH_3 в навеске.

Этим методом пользуются при определении содержания азота в веществах животного и растительного происхождения и вообще в органических соединениях. При этом навеску вещества нагревают с концентрированной H_2SO_4 (плотностью 1,84 *г/см*^{3}) в присутствии катализаторов (например, ртути), вследствие чего органическое вещество окисляется до CO_2 и H_2O, а азот связывается в $(NH_4)_2SO_4$. После прибавления к полученному раствору избытка концентрированного раствора щелочи образующийся аммиак отгоняют и определяют его обычными методами.

Метод замещения

Метод замещения заключается в том, что к раствору соли аммония прибавляют раствор формальдегида CH_2O (формалин), реагирующий с NH_4Cl:

$$4NH_4Cl + 6CH_2O \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 4HCl + 6H_2O$$

Образующееся соединение $(CH_2)_6N_4$ называется гексаметилентетрамином (или уротропином); оно является слабым основанием $pK = 5{,}0$. Так как количество получающейся при реакции HCl эквивалентно взятому количеству NH_4Cl, то, оттитровав HCl раствором NaOH, легко рассчитать, сколько было NH_4Cl, а следовательно, и NH_3 в навеске. Метод достаточно точен и весьма удобен.

Ход определения. Взяв точную навеску около 0,15 *г* NH_4Cl, растворяют ее в 25 *мл* воды, прибавляют к раствору 5 *мл* 40%-ного раствора формальдегида (который должен быть предварительно точно нейтрализован едким натром) * и 2—5 капель 1%-ного раствора фенолфталеина **.

Смесь оставляют на несколько минут, после чего титруют ее рабочим раствором NaOH до порозовения, не исчезающего от одной капли в течение 30 *сек*.

Вычисление. По объему израсходованного на реакцию раствора NaOH и его нормальности вычисляют, сколько было затрачено грамм-эквивалентов NaOH на реакцию. Ровно столько же было грамм-эквивалентов HCl, а следовательно, NH_4Cl и NH_3. Найденное число грамм-эквивалентов умножают на грамм-эквивалент NH_3 (17,03 *г*), содержание NH_3 выражают в процентах от взятой навески.

Вопросы и задачи (к § 69—75)

1. Сколько миллилитров HNO_3 плотностью 1,4 *г/см*^{3} нужно взять для получения 5 *л* 0,1 н. раствора ее?

Ответ: около 34 *мл*.

2. Имеется 4 н. раствор H_2SO_4. Как приготовить из него 0,1 н. раствор?

3. Почему титр раствора H_2SO_4 нельзя найти по точной навеске концентрированной кислоты?

4. Какую навеску Na_2CO_3 нужно взять для установки по ней титра 0,1 н. раствора H_2SO_4, если располагают мерной колбой емкостью 200 *мл* и титрование будут вести с метиловым оранжевым?

Ответ: около 0,53 *г*.

5. Вычислить нормальность и титр раствора H_2SO_4, если на титрование 50,00 *мл* раствора Na_2CO_3, полученного растворением навески его 0,5000 *г* в мерной колбе емкостью 200 *мл*, с метиловым оранжевым расходуется 24,00 *мл* раствора H_2SO_4.

Ответ: нормальность 0,09826; титр 0,004819 *г/мл*.

6. Почему бюретку и пипетку необходимо предварительно ополаскивать тем раствором, которым их будут наполнять. Можно ли ополаскивать титруемым раствором колбу, в которой будут вести титрование?

7. Какую навеску янтарной кислоты $H_2C_4H_4O_4$ следует взять при установке по ней титра 0,1 н. раствора KOH, если пользоваться колбой емкостью 250 *мл*? С каким индикатором нужно титровать в этом случае?

Ответ: около 1,5 *г*.

8. Определить нормальность и титр раствора KOH, если на титрование навески 0,1495 *г* $H_2C_4H_4O_4$, растворенной в произвольном объеме воды, израсходовано 25,20 *мл* его.

Ответ: нормальность 0,1005; титр 0,005637 *г/мл*.

9. Сколько процентов HNO_3 содержит концентрированная азотная кислота, если после растворения 9,7770 *г* ее в мерной колбе емкостью 1 *л* на титрование

---

* Раствор формальдегида обычно содержит примесь муравьиной кислоты HCOOH, и если ее не нейтрализовать, то определение даст неверный результат. Нейтрализацию проводят по фенолфталеину, прибавляя щелочь до слабого порозовения.

** Реакция между солями аммония и формальдегидом обратима. Однако при титровании в присутствии фенолфталеина кислота связывается достаточно полно и реакция идет практически до конца (титрование заканчивается в слабощелочной среде при pH = 9).

25,00 *мл* 0,1040 н. раствора NaOH израсходовано 25,45 *мл* полученного раствора HNO_3?

Ответ: 65,85%.

10. Сколько граммов H_3PO_4 содержится в данном растворе, если на титрование его с фенолфталеином затрачено 25,50 *мл* 0,2000 н. раствора NaOH?

Ответ: 0,2499 *г*.

11. Сколько граммов H_3PO_4 содержится в данном растворе, если при титровании его с метиловым оранжевым израсходовано 25,50 *мл* 0,2000 н. раствора NaOH? При решении этой задачи найдите сначала T_{NaOH/H_3PO_4}.

Ответ: 0,4998 *г*.

12. Сколько граммов KOH и K_2CO_3 содержит навеска препарата технического едкого кали, если на титрование ее раствора в произвольном объеме воды с фенолфталеином израсходовано 22,40 *мл*, а с метиловым оранжевым 25,80 *мл* 0,09500 н. раствора HCl?

Ответ: 0,0446 *г* K_2CO_3 и 0,1013 *г* KOH.

13. При титровании 25,00 *мл* раствора, содержащего смесь Na_2CO_3 и $NaHCO_3$, с фенолфталеином израсходовано 9,46 *мл*, а с метиловым оранжевым — 24,86 *мл* 0,1200 н. раствора H_2SO_4. Сколько граммов Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ содержится в 250 *мл* раствора?

Ответ: 1,203 *г* Na_2CO_3; 0,5989 *г* $NaHCO_3$.

14. Укажите, какие из следующих соединений: KOH, K_2CO_3 и $KHCO_3$ присутствуют в данном растворе, если: а) на титрование его с фенолфталеином и метиловым оранжевым идет одинаковое количество HCl; б) на титрование с фенолфталеином идет вдвое меньше HCl, чем с метиловым оранжевым; в) раствор не обнаруживает щелочной реакции с фенолфталеином, но может быть оттитрован с метиловым оранжевым.

15. В чем сущность метода обратного титрования?

16. Сколько было граммов $CaCO_3$, если после обработки навески его 50,00 *мл* 0,2000 н. раствора HCl на титрование остатка HCl израсходовано 10,00 *мл* раствора NaOH? Известно, что на титрование 25,00 *мл* HCl расходуется 24,00 *мл* раствора NaOH.

Ответ: 0,3962 *г*.

17. Чему равна карбонатная жесткость воды, если на титрование 100 *мл* ее израсходовано 5,00 *мл* 0,09000 н. раствора HCl?

Ответ: 4,50 *мг-экв/л*.

18. Для определения Mg^{2+} осажден в виде $MgNH_4PO_4$. Полученный осадок после отделения от раствора и промывания растворен в 50,00 *мл* HCl.

Избыток кислоты оттитрован в присутствии метилового оранжевого 15,5 *мл* 0,1010 н. раствором NaOH. Сколько было Mg^{2+}, если на титрование 25,00 *мл* HCl израсходовано 22,50 *мл* щелочи?

Ответ: 0,0362 *г*.

19. Навеска (1,6160 *г*) технического $(NH_4)_2SO_4$ для определения содержания в нем NH_3 растворена в мерной колбе емкостью 250 *мл*. При кипячении 25,00 *мл* полученного раствора с концентрированным раствором NaOH выделяющийся аммиак поглощен титрованным раствором H_2SO_4. Избыток серной кислоты оттитрован NaOH.

Вычислить процентное содержание аммиака в $(NH_4)_2SO_4$, если для поглощения NH_3 было взято 40,00 *мл* 0,1020 н. раствора H_2SO_4, а на обратное титрование израсходовано 17,00 *мл* 0,0960 н. раствора NaOH.

Ответ: 25,79%.

20. Азот из навески 0,8880 *г* органического вещества действием концентрированной H_2SO_4 переведен в $(NH_4)_2SO_4$, при кипячении которого с концентрированной щелочью получен аммиак. Выделяющийся NH_3 поглощен 0,1200 н. раствором H_2SO_4, которого было взято 50,0 *мл*. Сколько процентов азота содержит органическое вещество, если на титрование избытка H_2SO_4 израсходовано 12,00 *мл* 0,09800 н. раствора NaOH?

Ответ: 7,61%.

21. Для определения вольфрама в стали навеска ее 1,000 *г* нагрета с HCl, после чего содержащийся в стали вольфрам окислен до вольфрамовой кислоты H_2WO_4 кипячением с HNO_3. После разбавления раствора водой осадок H_2WO_4 отфильтрован, тщательно промыт и растворен в 40,00 *мл* титрованного раствора NaOH, причем $T_{NaOH/W} = 0{,}001020$ *г/мл*. Сколько процентов вольфрама содержит сталь, если на обратное титрование избытка NaOH с фенолфталеином израсходовано 18,00 *мл* раствора HNO_3, 1 *мл* которого эквивалентен 1,02 *мл* раствора NaOH?

Ответ: 2,21%.

ГЛАВА VIII

МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

§ 76. Общая характеристика

Метод осаждения основан на применении при титровании реакций, сопровождающихся образованием каких-либо малорастворимых соединений. Хотя подобных реакций известно очень много, но только некоторые из них могут быть использованы в титриметрическом анализе. Действительно, для этого необходимо соблюдение ряда условий:

1) осадок должен быть практически нерастворимым;

2) выпадение осадка должно происходить достаточно быстро (т. е. не должно сказываться явление образования пересыщенных растворов);

3) результаты титрования не должны в заметной степени искажаться явлениями адсорбции (соосаждения);

4) должна иметься возможность фиксировать точку эквивалентности при титровании.

Эти требования сильно ограничивают круг реакций, практически применимых в титриметрическом анализе. Наиболее важное значение имеют методы, основанные на реакциях осаждения малорастворимых солей серебра:

$$Ag^+ + X^- \longrightarrow AgX\downarrow$$

где X^- — Cl^-, Br^-, I^- и др.

Подобные методы объединяют в особый раздел титриметрического анализа, называемый аргентометрией.

Для определения галогенидов также используется осаждение их в виде малорастворимых солей ртути Hg_2Cl_2 и Hg_2I_2 (*меркурометрия*).

Иногда используют и некоторые другие реакции осаждения, например осаждение Zn^{2+} в виде комплексной соли $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ или PO_4^{3-} в виде двойного фосфата аммония и уранила $UO_2NH_4PO_4$ и т. д.

С методом осаждения весьма тесно связан титриметрический метод, основанный на реакциях образования комплексов, например:

$$2CN^- + Ag^+ \longrightarrow [Ag(CN)_2]^-$$

$$Hg^{2+} + 4I^- \longrightarrow [HgI_4]^{2-}$$

или малодиссоциированных солей, таких как $HgCl_2$, $HgBr_2$, $Hg(SCN)_2$.

Так, для титриметрического определения хлоридов и бромидов наряду с осаждением их в виде AgCl и AgBr применяется также меркуриметрия, т. е. метод, использующий реакции:

$$2Cl^- + Hg^{2+} \longrightarrow HgCl_2$$

$$2Br^- + Hg^{2+} \longrightarrow HgBr_2$$

Серьезным препятствием для применения многих реакций комплексообразования в титриметрическом анализе является то обстоятельство, что один и тот же катион может с одним и тем же лигандом образовывать комплексы различного состава, т. е. с разным соотношением количеств определяемого иона и реагента. Это является причиной сложности течения соответствующих реакций, не идущих в подобных случаях по одному стехиометрическому уравнению.

В последнее время широкое распространение получили органические реагенты нового типа, носящие общее название *комплексонов*, наиболее важным из которых является так называемый комплексон III (торговое название двузамещенной натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты). Это соединение способно образовывать комплексы с большим числом различных катионов, например с катионами щелочноземельных и многих цветных металлов (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} и др.), с ионами редкоземельных элементов, железа, циркония и т. д. Большим достоинством комплексона III является то, что в определенных условиях различные катионы, даже имеющие разные заряды, образуют с ним комплексные молекулы или ионы с молекулярным отношением 1 : 1. Таким образом, ступенчатое протекание реакций, приводящее к нестехиометричности соотношений между металлом и комплексообразующим реагентом, здесь исключается.

Разработаны многочисленные методы титриметрического определения различных катионов титрованием растворов их солей рабочим раствором комплексона III. Один из этих методов — определение общей жесткости воды.

§ 77. Кривые титрования по методу осаждения

В методе осаждения большое значение имеют кривые титрования. Допустим, что 100 *мл* 0,1 н. раствора NaCl титруют 0,1 н. раствором $AgNO_3$. Для упрощения вычислений будем пользоваться примерным значением $ПР_{AgCl}$ ($1 \cdot 10^{-10}$) и пренебрежем происходящим при титровании изменением объема раствора.

В начальный момент (т. е. до прибавления $AgNO_3$) концентрация Cl^- в растворе равна общей концентрации NaCl (10^{-1} *М*),

Обозначая отрицательный логарифм концентрации (точнее, активности) определяемых Cl^--ионов через pCl, можно написать:

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

Когда к раствору NaCl прибавлено 90 *мл* раствора $AgNO_3$, то 90% всех Cl^--ионов окажутся осажденными в виде AgCl и концентрация их в растворе в 10 раз уменьшится, т. е. станет равной $1 \cdot 10^{-2}$ *г-ион/л*. В соответствии с этим pCl будет равен 2 *.

Так как $[Cl^-][Ag^+] = 10^{-10}$, концентрация Ag^+-ионов в растворе должна в этот момент равняться:

$$[Ag^+] = \frac{10^{-10}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8}\ г\text{-}ион/л$$

Следовательно

$$pAg = -\lg[Ag^+] = -\lg 10^{-8} = 8$$

Точно так же для момента, когда прибавлено 99 *мл* раствора $AgNO_3$ (т. е. оттитровано 99% NaCl), получим:

$$[Cl^-] = 10^{-3} \quad pCl = 3$$
$$[Ag^+] = 10^{-7} \quad pAg = 7$$

При расходе 99,9 *мл* раствора $AgNO_3$:

$$[Cl^-] = 10^{-4} \quad pCl = 4$$
$$[Ag^+] = 10^{-6} \quad pAg = 6$$

Наконец, если прибавлено на 100 *мл* 0,1 н. раствора NaCl эквивалентное количество, т. е. точно 100 *мл* 0,1 н. раствора $AgNO_3$, то образуется насыщенный раствор AgCl, в котором концентрации Cl^--и Ag^+-ионов равны. Следовательно, в точке эквивалентности

$$[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}\ г\text{-}ион/л$$
$$pCl = pAg = 5$$

При расходе 100,1 *мл* $AgNO_3$ (т. е. в тот момент, когда раствор перетитрован на 0,1%) избыток Ag^+ будет равен количеству Ag^+, содержащемуся в 0,1 *мл* раствора $AgNO_3$. Это создает такую же концентрацию Ag^+-ионов, какой была концентрация ионов, когда раствор был оттитрован на 99,9%, т. е. 10^{-4} *г-ион/л*. Следовательно,

* Если не принимать во внимание изменение объема раствора. В действительности концентрация будет равна:

$$\frac{10}{190} \cdot 10^{-1} = 5{,}3 \cdot 10^{-3}\ г\text{-}ион/л \quad и \quad pCl = 2{,}28$$

в этот момент:

$$[Ag^+] = 10^{-4} \quad pAg = 4$$
$$[Cl^-] = 10^{-6} \quad pCl = 6$$

При расходе 101,0 *мл* $AgNO_3$ окажется:

$$[Ag^+] = 10^{-3} \quad pAg = 3$$
$$[Cl^-] = 10^{-7} \quad pCl = 7 \text{ и т. д.}$$

Результаты вычислений pAg и pCl сведены в табл. 18, а также изображены на рис. 55, где сплошная кривая показывает изменение pCl, а пунктирная — изменение pAg при титровании.

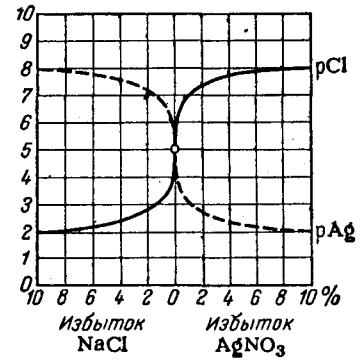


Рис. 55. Кривая титрования 0,1 н. раствора NaCl 0,1 н. раствором $AgNO_3$ (или наоборот).

Ход кривых на рис. 55, в общем, аналогичен тому, который наблюдается при кислотно-основном титровании. Около точки эквивалентности, когда раствор не оттитрован или перетитрован на 0,1% (pCl = = pAg = 5), имеется резкий скачок pCl (от 4 до 6) и pAg (от 6 до 4).

Нетрудно заметить, что величина скачка зависит от концентраций растворов. Так, если бы эти концентрации равнялись не 0,1 н., а 1 н., то скачок начинался бы при pCl = 3 и заканчивался бы при pCl = 7, т. е. составлял бы не 2, а 4 единицы pCl. Наоборот, уменьшение концентрации раствора NaCl и $AgNO_3$ сопровождается уменьшением или даже исчезновением скачка на кривой титрования.

На величину скачка титрования оказывает влияние также заданная степень точности титрования. Если титрование проводят с точностью не 0,1, а 1%, то, естественно, при прочих равных условиях скачок будет больше (см. табл. 18).

Кроме этих двух факторов скачок на кривой титрования зависит также от величины произведения растворимости осадка. Так, при титровании 0,1 н. раствора KI 0,1 н. раствором $AgNO_3$ образуется осадок AgI, произведение растворимости которого равно $\sim 1 \cdot 10^{-16}$, т. е. приблизительно в миллион раз меньше, чем $ПР_{AgCl}$. В соответствии с этим точка эквивалентности лежит здесь при $[I^-] = [Ag^+] = \sqrt{10^{-16}} = 10^{-8}$ *г-ион/л*, т. е. при pI = p Ag = 8; скачок pI начинается при pI = 4 и заканчивается * при pI = 12,

* Действительно, при избытке 0,1 *мл* раствора нитрата серебра $[Ag^+] = 10^{-4}$, а $[I^-] = (10^{-16}/10^{-4}) = 10^{-12}$. Следовательно, в этот момент pI = 12.

т. е. занимает целых 8 единиц pI. Следовательно, *чем меньше произведение растворимости образующегося при титровании соединения, тем шире область скачка на кривой титрования.* И наоборот, если величина произведения растворимости осадка велика, то область скачка уменьшается и может даже совсем исчезнуть. Например, при титровании 0,1 н. раствора $Pb(NO_3)_2$ 0,1 н. раствором Na_2SO_4 соответственно $ПР_{PbSO_4} = 1 \cdot 10^{-8}$, скачок pPb равен всего $\sim 0{,}4$ единицы; при осаждении $CaSO_4$ ($ПР = 6 \cdot 10^{-5}$) скачок отсутствует совершенно.

Таблица 18. **Изменение pCl и pAg при титровании 100 *мл* 0,1 н. раствора NaCl 0,1 н. раствором $AgNO_3$**

Прибавлено раствора $AgNO_3$, *мл*	$[Cl^-]$	$[Ag^+]$	pCl	pAg
1	10^{-1}	—	1	—
90	10^{-2}	10^{-8}	2	8
99	10^{-3}	10^{-7}	3	7
99,9	10^{-4}	10^{-6}	4	6
100 (точка экв.)	10^{-5}	10^{-5}	5	5
100,1	10^{-6}	10^{-4}	6	4
101,0	10^{-7}	10^{-3}	7	3
110,0	10^{-8}	10^{-2}	8	2
200,0	10^{-9}	10^{-1}	9	1

Вычисление кривых титрования в случае образования осадков, подобных $PbSO_4$ или $CaSO_4$, несколько усложняется, так как здесь уже нельзя пренебрегать тем количеством ионов, которое образуется в растворе за счет растворимости осадка. Вычислим, например, pPb в момент начала скачка при титровании соли свинца (см. выше). Концентрация Pb^{2+} в этот момент слагается: а) из 10^{-4} *г-ион/л*, оставшихся не оттитрованными, и б) из x *г-ион/л*, имеющихся в растворе вследствие растворимости осадка $PbSO_4$. Так как этот осадок создает такую же концентрацию, т. е. x *г-ион/л* SO_4^{2-} можно написать:

$$x(10^{-4} + x) = 10^{-8}$$

или

$$x^2 + 10^{-4}x - 10^{-8} = 0$$

Решая это квадратное уравнение, получим:

$$x = [SO_4^{2-}] = -\frac{10^{-4}}{2} + \sqrt{\frac{10^{-8}}{4} + 10^{-8}} =$$

$$= -0{,}5 \cdot 10^{-4} + 1{,}12 \cdot 10^{-4} = 0{,}62 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}$$

Следовательно

$$[Pb^{2+}] = 10^{-4} + x = 10^{-4} + 0{,}62 \cdot 10^{-4} = 1{,}62 \cdot 10^{-4}$$

$$pPb = -\lg 1{,}62 \cdot 10^{-4} = 3{,}79$$

Так же найдем, что при избытке 0,1 *мл* раствора сульфата

$$[Pb^{2+}] = x \quad \text{и} \quad [SO_4^{2-}] = 10^{-4} + x$$

Отсюда:

$$x(10^{-4} + x) = 10^{-8}; \quad x = [Pb^{2+}] = 0{,}62 \cdot 10^{-4}$$

$$pPb = -\lg 0{,}62 \cdot 10^{-4} = 4{,}21$$

Значит, скачок равен в этом случае 4,21 — 3,79 = 0,42 единицы pPb.

Как следует из приведенных расчетов, пренебрегать величиной растворимости соединений в подобных случаях нельзя, так как при расчетах это привело бы к кажущемуся отсутствию скачка на кривой титрования, т. е. в рассмотренном примере, если не учитывать растворимости $PbSO_4$, концентрация Pb^{2+} при 0,1% недотитрованности и 0,1% перетитрованности раствора равнялась бы 10^{-4} *г-ион/л*, что соизмеримо с растворимостью данного осадка.

Так как возможность точно фиксировать точку эквивалентности связана, как известно, с наличием на кривой титрования достаточно резкого скачка, отмеченное выше уменьшение скачка с увеличением величины произведения растворимости осадка объясняет, почему в титриметрическом анализе применяются только те реакции осаждения, при которых образующийся осадок практически нерастворимым ($ПР_{MeAn}$ порядка 10^{-10} или менее).

Следует заметить, что рассмотренные выше расчеты кривых титрования по величине произведения растворимости осадка являются лишь приближенными. В действительности дело значительно осложняется явлениями адсорбции (соосаждения), влияние которых не учтено при расчете. Кроме того, в расчетах не учитывалось разбавление раствора.

§ 78. Способы фиксирования точки эквивалентности

Существует несколько различных способов фиксирования точки эквивалентности при титровании по методу осаждения. Рассмотрим здесь только те, которые применяют в аргентометрии.

Безындикаторные методы

Метод равного помутнения (Гей-Люссака). Если титровать раствор NaBr раствором $AgNO_3$ (или наоборот), то происходит реакция:

$$Br^- + Ag^+ \longrightarrow AgBr\downarrow$$

Очевидно, что осадок AgBr выпадает только до тех пор, пока в растворе еще имеется избыток Br^-. Поэтому, отбирая в конце титрования небольшие порции титруемого раствора и прибавляя к ним одну каплю разбавленного в 10 раз раствора $AgNO_3$, можно

точно уловить момент прекращения образования осадка. В данном случае это сильно облегчается потому, что вблизи точки эквивалентности осадок AgBr, коагулируя, собирается на дне сосуда в виде крупных творожистых хлопьев. Раствор при этом быстро осветляется, чему способствует энергичное перемешивание или встряхивание его.

При осаждении AgCl, у которого произведение растворимости ($1{,}78 \cdot 10^{-10}$) не так мало, как у AgBr ($5{,}6 \cdot 10^{-13}$), методику работы приходится несколько усложнять. Дело в том, что насыщенный раствор AgCl, получающийся в точке эквивалентности, дает отчетливое помутнение как с раствором $AgNO_3$, так и с раствором NaCl (понижение растворимости AgCl от введения одноименных ионов). Помутнение в обоих случаях совершенно одинаково. Однако это происходит только в точке эквивалентности. Если же раствор недотитрован и в нем находится небольшой избыток Cl^--ионов, то помутнение при добавлении $AgNO_3$ будет, очевидно, бóльшим, чем при добавлении NaCl. Наоборот, если раствор немного перетитрован, то NaCl вызовет более сильное помутнение, чем $AgNO_3$.

Следовательно, для фиксирования точки эквивалентности здесь приходится перед концом титрования отбирать по две одинаковые пробы раствора и действовать на одну из них каплей раствора $AgNO_3$, на другую — каплей раствора NaCl такой же концентрации. Титрование заканчивают при получении одинаковой интенсивности помутнения обеих проб.

«Метод равного помутнения», несмотря на то что приходится отбирать для проб некоторую часть титруемого раствора, является одним из точнейших методов титриметрического анализа *. Однако он требует навыка и довольно кропотлив. Поэтому на практике обычно пользуются аргентометрическими методами с применением индикаторов.

Титрование до точки просветления. Метод титрования до точки просветления может быть применен тогда, когда малорастворимое соединение в процессе титрования находится в коллоидном состоянии. Например, при титровании I^- раствором соли серебра, частицы AgI, адсорбируя I^-, получают отрицательные заряды (см. § 27). Наличие зарядов, как известно, препятствует объединению частиц в более крупные агрегаты и оседанию их на дно сосуда. Вследствие этого при титровании сначала образуется не осадок, а коллоидный раствор AgI.

* Как будет показано позже, при рассмотрении титрования с внешними индикаторами ошибку, связанную с отбором проб, можно сделать исчезающе малой. Метод равного помутнения, предложенный в 1832 г. Гей-Люссаком, явился одним из первых методов титриметрического анализа. Впоследствии он был использован для весьма точного определения атомных весов галогенов и серебра.

По мере того как все больше и больше I^- связывается Ag^+, частицы AgI постепенно теряют адсорбированные ими I^--ионы, и заряд их уменьшается. В конце концов заряд уменьшается настолько, что происходит коагуляция частиц и осаждение их в виде крупных творожистых хлопьев. Раствор при этом совершенно осветляется. Этот момент, называемый *точкой просветления*, в некоторой степени зависит от степени разбавления раствора иодида и от интенсивности перемешивания раствора при титровании.

При большом разбавлении раствора KI и сильном перемешивании точка просветления практически совпадает с точкой эквивалентности. Для количественного определения I^--ионов (или Ag^+) раствор KI разбавляют приблизительно до концентрации 0,004 н. (например, к 20 *мл* ~ 0,1 н. раствора прибавляют ~ 500 *мл* воды) и титруют 0,1 н. раствором $AgNO_3$ (прибавляя его небольшими порциями при энергичном перемешивании) до точки просветления.

Понятно, что в титруемом растворе не должно быть двух- или многозарядных катионов, так как они вызвали бы преждевременную коагуляцию золя AgI. Точно так же можно титровать до точки просветления раствор соли свинца молибдатом аммония $(NH_4)_2MoO_4$ (при этом образуется осадок $PbMoO_4$).

Методы с применением индикаторов

Наиболее часто при аргентометрическом титровании пользуются в качестве индикаторов растворами хромата калия K_2CrO_4 (в методе Мора) или железо-аммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2$ (в методе Фольгарда).

Применение K_2CrO_4 в качестве индикатора основано на способности CrO_4^{2-} давать с Ag^+ кирпично-красного цвета осадок Ag_2CrO_4, который в определенных условиях начинает выпадать лишь после того, как определяемые Cl^--ионы будут практически полностью осаждены в виде AgCl.

Причина этого заключается в различии величин растворимости хлорида и хромата серебра. Предположим, что 0,1 н. раствор NaCl, содержащий также индикатор K_2CrO_4 в концентрации 10^{-2} *М*, титруют раствором $AgNO_3$. При этом каждый из осадков (AgCl и Ag_2CrO_4) начинает выпадать только после того, как будет превышено его произведение растворимости. Поскольку величина $ПР_{AgCl}$ равна $\approx 10^{-10}$, для достижения ее требуется, чтобы концентрация Ag^+ в растворе составляла:

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

Рассчитаем теперь, при какой концентрации ионов серебра начнется осаждение Ag_2CrO_4. Произведение растворимости его

равно:

$$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = ПР_{Ag_2CrO_4} = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$$

Отсюда:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{ПР_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{10^{-2}}} = 1{,}05 \cdot 10^{-5}\ г\text{-}ион/л$$

Таким образом, произведение растворимости AgCl достигается раньше, т. е. при меньшей концентрации Ag^+-ионов (10^{-9} *г-ион/л*), чем в случае Ag_2CrO_4 ($1{,}05 \cdot 10^{-5}$ *г-ион/л*). Поэтому и осаждаться должен первым именно AgCl. Поскольку, однако, произведение $[Ag^+][Cl^-]$ остается все время (приблизительно) постоянным, по мере осаждения Cl^- в виде AgCl концентрация Ag^+ в растворе должна постепенно повышаться *. При этом в конце концов окажется достигнутой и та концентрация Ag^+-ионов, которая необходима для того, чтобы началось осаждение Ag_2CrO_4, $1{,}05 \cdot 10^{-5}$ *г-ион/л*.

С этого момента наряду с AgCl начнет осаждаться также и Ag_2CrO_4, и взмученный в жидкости осадок приобретает красновато-бурую окраску, при получении которой заканчивают титрование. Из уравнения $[Ag^+][Cl^-] = ПР_{AgCl}$ нетрудно вычислить, какова будет концентрация Cl^--ионов в растворе в этот момент:

$$[Cl^-] = \frac{ПР_{AgCl}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-10}}{1{,}05 \cdot 10^{-5}} \approx 9{,}5 \cdot 10^{-6}\ г\text{-}ион/л$$

Таким образом, в указанных условиях выпадение осадка Ag_2CrO_4 действительно начинается только после практически полного осаждения Cl^--ионов в виде AgCl.

Найденной выше концентрации остающихся в растворе Cl^--ионов отвечает величина $pCl = -\lg 1{,}05 \cdot 10^{-6} \approx 5{,}03$, лежащая внутри области скачка на кривой титрования (4—6). Это свидетельствует о том, что данный индикатор при концентрации его $\sim 10^{-2}$ *М* дает возможность достаточно точно фиксировать точку эквивалентности при титровании.

Нетрудно рассчитать, при какой концентрации CrO_4^{2-}-ионов начало осаждения точно совпало бы с точкой эквивалентности. Действительно, в этой точке $[Cl^-] = 10^{-5}$. Следовательно, можно написать:

$$\sqrt{\frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{[CrO_4^{2-}]}} = \frac{10^{-10}}{10^{-5}}$$

Откуда:

$$[CrO_4^{2-}] = 1{,}1 \cdot 10^{-2}\ M$$

* См., например, табл. 18, где это повышение концентрации Ag^+ видно особенно отчетливо.

Метод Мора применяют для определения серебра, хлоридов и бромидов (определять иодиды и роданиды этим методом нельзя, так как результаты сильно искажаются вследствие явлений адсорбции).

Что бы ни определялось по методу Мора — соли галогенов или соли серебра, порядок титрования должен быть всегда такой же, как при установлении титра раствора $AgNO_3$. Другими словами, *всегда нужно к измеренному объему раствора соли галогена приливать раствор соли серебра из бюретки,* так как только в этом случае получается резкое изменение окраски в конце титрования.

Нужно, далее, иметь в виду, что *метод Мора применим только для титрования в нейтральной или слабощелочной среде* (pH 6,5—10), так как Ag_2CrO_4 растворим в кислотах и в их присутствии не выпадает *.

Если анализируемый раствор имеет кислую реакцию, его нейтрализуют раствором тетрабората натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ или бикарбоната натрия $NaHCO_3$. Эти растворы не должны содержать примесей хлоридов, в чем необходимо убедиться, подействовав на небольшое количество раствора, подкисленного HNO_3, $AgNO_3$.

Другим условием применимости метода Мора является *отсутствие в исследуемом растворе катионов, дающих с* CrO_4^{2-} *осадки.* Таковы, например, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} и др. Мешают также некоторые анионы, образующие осадки с Ag^+ (например, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$ и т. п.). Все это сильно ограничивает применимость рассматриваемого метода. Более широкое применение имеет роданометрический метод (метод Фольгарда, роданометрия).

Применение Fe^{3+} в качестве индикатора основано на их способности давать с SCN^- растворимые в воде комплексные ионы, окрашенные в интенсивно красный цвет: $[Fe(SCN)]^{2+}$, $[Fe(SCN)_2]^+$ и т. д. до $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ в зависимости от концентрации Fe^{3+} и SCN^-. При избытке Fe^{3+} и малой концентрации SCN^- наиболее устойчив ион $[Fe(SCN)_6]^{3-}$.

В то же время с Ag^+-ионом SCN^--ион образует малорастворимую соль AgSCN ($ПР \approx 1 \cdot 10^{-12}$):

$$Ag^+ + SCN^- \longrightarrow AgSCN\downarrow$$

Это дает возможность титровать растворы солей серебра стандартным раствором NH_4SCN (или KSCN) в присутствии индикатора — раствора соли железа (III), например железо-аммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

* В сильнощелочной среде ($pH > 10$) образуется осадок Ag_2O. В присутствии солей аммония диапазон pH должен быть сужен до 6,5—7,2, иначе выделяющийся аммиак будет связывать ионы серебра в комплекс $[Ag(NH_3)_2]^+$. Понятно, что метод Мора неприменим также в присутствии солей, имеющих вследствие гидролиза кислую реакцию.

Пока не достигнута точка эквивалентности, концентрация остающихся в растворе SCN^--ионов настолько мала, что образования комплексов железа, в частности $Fe(SCN)^{2+}$, не происходит. Но первая же избыточная капля раствора NH_4SCN повысит эту концентрацию настолько, что указанная реакция произойдет и раствор приобретет более или менее интенсивную оранжево-красную окраску.

Применяя способ обратного титрования (титрование по остатку), этот метод можно использовать также и для определения бромидов и хлоридов. Например, роданометрическое определение бромидов проводится по схеме:

$$Br^- + Ag^+ \text{ (избыток)} \longrightarrow AgBr\downarrow + Ag^+ \text{ (остаток)}$$

$$Ag^+ \text{ (остаток)} + SCN^- \longrightarrow AgSCN\downarrow \text{ (титрование)}$$

Так же определяются и хлориды. При определении бромидов конец титрования весьма отчетлив, т. е. от первой же избыточной капли рабочего раствора NH_4SCN появляется устойчивая красная окраска титруемого раствора. Наоборот, в случае определения хлоридов эта окраска через некоторое время исчезает при перемешивании. Это объясняется тем, что в отличие от $AgBr$ ($ПР \approx 10^{-13}$) осадок $AgCl$ ($ПР \approx 10^{-10}$) более растворим, чем $AgSCN$ ($ПР \approx \approx 10^{-12}$). Следовательно, концентрация Ag^+-ионов в насыщенном растворе $AgCl$ оказывается достаточной для того, чтобы $ПР_{AgSCN}$ было превышено, т. е. чтобы происходила реакция:

$$Fe(SCN)^{2+} + AgCl \longrightarrow Fe^{3+} + Cl^- + AgSCN\downarrow \qquad (1)$$

В результате реакции, сопровождающейся исчезновением из раствора $Fe(SCN)_3$, раствор обесцвечивается. Обесцвечивание прекратится, очевидно, только тогда, когда установится равновесие между обеими твердыми фазами (т. е. $AgCl$ и $AgSCN$) и раствором. Равновесие же устанавливается тогда, когда концентрация Ag^+-ионов в растворе будет удовлетворять одновременно двум уравнениям:

$$[Ag^+][Cl^-] = ПР_{AgCl} = 1{,}78 \cdot 10^{-10}$$

$$[Ag^+][SCN^-] = ПР_{AgSCN} = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$$

Поделив почленно первое из этих уравнений на второе, получим:

$$\frac{[Cl^-]}{[SCN^-]} = \frac{ПР_{AgCl}}{ПР_{AgSCN}} = \frac{1{,}78 \cdot 10^{-10}}{1{,}1 \cdot 10^{-12}} \approx 161$$

Следовательно, для прекращения обесцвечивания нужно, чтобы концентрация Cl^--ионов, образовавшихся при реакции (1), превысила концентрацию SCN^--ионов приблизительно в 161 раз. Значит, для того чтобы добиться устойчивой окраски раствора при титровании, его пришлось бы довольно сильно перетитровать.

Из сказанного ясно, что при рассматриваемом титровании добиваться получения устойчивой окраски не следует, нужно только учитывать, что до точки эквивалентности появляющаяся окраска исчезает при перемешивании очень быстро. После этой точки окраска начинает исчезать сравнительно медленно. Конец титрования можно сделать более отчетливым, прибавляя к титруемому раствору 1—2 *мл* нитробензола $C_6H_5NO_2$, четыреххлористого углерода CCl_4 или хлороформа $CHCl_3$. Эти вещества, адсорбируясь на поверхности осадка $AgCl$, сильно замедляют реакцию между ним и роданидными комплексами железа.

Еще лучше к исследуемому раствору хлорида в мерной колбе прилить измеренный избыток стандартного раствора $AgNO_3$ и разбавить водой до метки. После этого часть раствора фильтруют через сухой фильтр и измеренный пипеткой объем фильтрата титруют раствором роданида. В этом случае осадок $AgCl$ оказывается отделенным от раствора и помешать титрованию не может.

На практике в качестве индикатора применяют насыщенный раствор железо-аммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ с небольшим количеством концентрированной HNO_3 для подавления гидролиза, вследствие которого раствор приобретает бурую окраску.

В отличие от метода Мора в этом методе *присутствие кислоты не только не вредит титрованию, но, наоборот, способствует получению более точных результатов.* Не мешает и присутствие в растворе Ba^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} и т. п. Титрованию мешают лишь соли ртути и окислители, так как первые осаждают SCN^--ионы, а вторые окисляют их также мешают F^--ионы, связывающие Fe^{3+} в комплекс.

Кроме описанных методов фиксирования точки эквивалентности в аргентометрии применяются методы, основанные на явлениях адсорбции; они рассматриваются подробнее в § 79.

§ 79. Явления адсорбции при титровании. Адсорбционные индикаторы

Выпадающие при реакциях осадки обычно не бывают чистыми, а содержат те или иные примеси вследствие соосаждения. Как известно, одной из наиболее часто встречающихся причин соосаждения является адсорбция каких-либо ионов на поверхности частиц осадка. Кроме адсорбции причиной соосаждения может быть образование смешанных кристаллов или химических соединений между осадком и соосаждаемой примесью и т. д. (см. § 27).

При титриметрических определениях по методу осаждения с явлениями соосаждения приходится серьезно считаться, так как они

вносят в результаты анализа известную погрешность, а иногда могут и совершенно исказить их. В этом отношении особенно велико влияние адсорбции.

В § 27 указывалось, что осадки с ионной кристаллической решеткой обычно особенно сильно адсорбируют из раствора одноименные ионы. Например, осадок AgI сильнее всего адсорбирует Ag^+ или I^-, смотря по тому, избыток каких из них находится в данный момент в титруемом растворе. Поэтому, если титруют раствор KI раствором $AgNO_3$, то до достижения точки эквивалентности частицы осадка AgI адсорбируют из раствора I^-, заряжаясь вследствие этого отрицательно. Эти отрицательно заряженные частицы притягивают из раствора «противоионы» K^+, т. е. осадок будет содержать примесь KI.

Наоборот, после достижения точки эквивалентности, а также при обратном порядке титрования частицами AgI адсорбируются находящиеся в избытке Ag^+-ионы и «противоионы» NO_3^-, т. е. осадок окажется загрязненным примесью $AgNO_3$.

Отсюда ясно, что в *процессе титрования заряд частиц изменяется на обратный, проходя через так называемую изоэлектрическую точку,* отвечающую нулевому заряду частиц. В этой, и только в этой, точке осадок не содержит ни избытка Ag^+, ни избытка I^- и точно соответствует своей формуле AgI.

Опыт показывает, что изоэлектрическая точка может не совпадать с точкой эквивалентности при титровании. Например, вблизи точки эквивалентности осадок AgI адсорбирует I^- сильнее, чем Ag^+. Поэтому, если смешать эквивалентные количества растворов KI и $AgNO_3$, то образуется осадок, содержащий некоторый избыток (около 0,1%) I^- по сравнению с содержанием Ag^+. Соответственно и концентрации Ag^+ и I^- в растворе не будут равны 10^{-8} *г-ион/л* каждая, как это должно бы быть в точке эквивалентности титрования при $ПР_{AgI} \approx 10^{-16}$, а составляют: $[Ag^+] = 10^{-6}$ *г-ион/л* и $[I^-] = 10^{-10}$ *г-ион/л*. Следовательно, при титровании раствора KI раствором $AgNO_3$ избыток Ag^+-ионов в растворе создается несколько преждевременно, т. е. титрование заканчивается прежде достижения точки эквивалентности. Наоборот, при титровании раствора $AgNO_3$ раствором KI избыток I^--ионов, вследствие более сильной адсорбции их осадком, обнаружится после достижения точки эквивалентности, т. е. раствор будет несколько перетитрован.

Таким образом, отмеченное выше *несовпадение изоэлектрической точки с точкой эквивалентности влечет за собой возникновение некоторой погрешности при титровании.*

Адсорбция может вызвать погрешность анализа также и по другой причине. Как известно, адсорбция представляет собой процесс обратимый, приводящий к равновесию между адсорбированными ионами и теми же ионами в растворе. Вследствие того что

при титровании концентрация определяемого иона в растворе постепенно понижается, равновесие все время нарушается и адсорбированные ионы переходят с поверхности осадка в раствор. Однако освобождение осадка от адсорбированных им примесей требует времени и поэтому может оказаться недостаточно полным. Та часть определяемых ионов, которая не будет удалена из осадка, очевидно, не будет и участвовать в происходящей при титровании реакции, и результат анализа окажется неточным.

Следовательно, титрование необходимо заканчивать очень медленно, энергично встряхивая содержимое колбы после прибавления каждой капли титрующего раствора, что способствует более быстрому установлению адсорбционного равновесия.

Во многих случаях ошибку, вызываемую адсорбцией, удается сильно уменьшить (или даже устранить) путем понижения общей поверхности осадка, выдерживая его с маточным раствором или путем нагревания. Например, ошибка вследствие адсорбции при осаждении AgI устраняется титрованием при 95 °С (или выдерживанием осадка с маточным раствором при той же температуре). В этих условиях происходит быстрое «старение» осадка AgI, связанное с сильным уменьшением поверхности его. Адсорбция уменьшается настолько, что уже не влияет на результат анализа.

Введение в раствор многозарядных ионов также препятствует адсорбции одноименных с осадком ионов; так, при осаждении I^- в виде AgI присутствие в растворе 5% $Ba(NO_3)_2$ позволяет получить точные результаты титрования.

Однако во многих других случаях адсорбцию (и другие виды соосаждения) никакими доступными мерами в достаточной степени ослабить не удается. Поэтому использование соответствующих реакций в титриметрическом анализе становится невозможным. В особенности все сказанное относится к осаждению аморфных осадков, подобных $Fe(OH)_3$, так как они имеют огромную поверхность и адсорбируют особенно сильно.

Титрование с адсорбционными индикаторами. Адсорбция является серьезным осложнением при титриметрическом анализе по методу осаждения, однако иногда ее удается использовать для фиксирования точки эквивалентности. Метод основан на адсорбции осадками некоторых красителей, которые при этом изменяют свою окраску. Например, при титровании бромидов и иодидов раствором $AgNO_3$ в качестве индикатора применяют краситель эозин, представляющий собой сравнительно слабую органическую кислоту. Обозначают ее условно через НЭ.

Действие эозина основано на следующем. Анионы $Э^-$, находясь в титруемом растворе NaBr, придают раствору розовую окраску. Пока не достигнута точка эквивалентности, образующиеся при реакции частицы осадка AgBr адсорбируют находящиеся в растворе в избытке одноименные Br^--ионы, которые придают частицам

отрицательный заряд и препятствуют адсорбции ими анионов красителя. Однако при переходе через точку эквивалентности* знак заряда частиц меняется на обратный вследствие адсорбции ими Ag^+-ионов, оказавшихся в избытке. Как только это произойдет, положительно заряженные частицы AgBr сейчас же адсорбируют анионы эозина. В результате этого поверхность осадка окрашивается в красно-фиолетовый цвет, т. е. адсорбированные NO_3^--ионы вытесняются анионами индикатора с образованием окрашенного адсорбционного соединения ионов серебра с анионом эозина:

$$AgBr \cdot Ag^+ \vdots NO_3^- + Э^- \rightleftharpoons AgBr \cdot Ag^+ \vdots Э^- + NO_3^-$$

В этот момент и заканчивают титрование.

Возникновение окраски с красителями, подобными эозину, связано с адсорбцией их ионов частицами осадка, поэтому такие красители получили название *адсорбционных индикаторов.*

Поскольку адсорбция происходит на поверхности частиц осадка, необходимо, чтобы эта поверхность была возможно большей. Особенно велика суммарная поверхность частиц (размером от 1 до 100 *ммк*) в коллоидных растворах. Поэтому при использовании адсорбционных индикаторов очень важно, чтобы продукт реакции хотя бы частично присутствовал в форме коллоидного раствора.

Применение того или иного адсорбционного индикатора возможно только при условии, если адсорбция его осадком происходила не слишком рано, как это наблюдается, например, при титровании хлоридов с эозином. В этом случае анионы индикатора адсорбируются осадком AgCl задолго до того момента, когда все Cl^--ионы будут оттитрованы. Следовательно, успешное применение адсорбционных индикаторов возможно лишь тогда, когда ионы индикатора адсорбируются осадком значительно слабее, чем определяемые ионы.

По отношению к Cl^- такому условию удовлетворяет краситель флуоресцеин — слабая кислота, применяемая в качестве индикатора при титровании хлоридов нитратом серебра. Анион этой кислоты адсорбируется в точке эквивалентности осадком AgCl, который окрашивается в красный цвет.

Применяя флуоресцеин, следует иметь в виду, что константа его ионизации $K \approx 10^{-8}$. Отсюда ясно, что H^+-ионы должны связывать анионы флуоресцеина в неионизированные молекулы свободной кислоты. При этом концентрация анионов настолько понижается, что образование окрашенного адсорбционного соединения становится невозможным. Поэтому титрование с флуоресцеином следует проводить в нейтральной для слабощелочной среде (pH от 7 до 10). Эозин является значительно более сильной кислотой, чем флуоресцеин, и потому титрование с ним бромидов, иодидов и роданидов возможно в кислой среде, например при pH 2.

* Точнее, через изоэлектрическую точку.

Если вместо флуоресцеина применять дихлорфлуоресцеин — несколько более сильную кислоту, то можно титровать в слабокислой среде (даже при pH $\approx$ 4) также и хлориды.

В заключение коротко остановимся на вычислении ошибок титрования в методах осаждения. Их вычисляют так же, как ошибки титрования в методах кислотно-основного титрования. Предположим, Ag^+-ион титруют с индикатором, чувствительность которого к этому иону отвечает концентрации a, выраженной в грамм-эквивалентах на 1 *л*. Если объем раствора в конце титрования (в *мл*) равен V, то число грамм-эквивалентов Ag^+ будет равно $aV/1000$. Можно принять, что это число эквивалентов Ag^+ и отвечает ошибке титрования. Если первоначальный объем титруемого раствора составлял V *мл* и имел нормальность N, то общее число эквивалентов Ag^+, которое было оттитровано, равно $NV/100$. Отсюда ошибка титрования в процентах равна:

$$x = \frac{aV}{1000} : \frac{NV}{1000}\,100 = \frac{aV}{NV}\,100\,\%$$

§ 80. Установка титра раствора нитрата серебра по методу Мора

Метод Мора основан на титровании раствора, например NaCl, раствором $AgNO_3$ в присутствии индикатора K_2CrO_4.

Титрование заканчивают в момент перехода окраски суспензии от чисто-желтой (вследствие присутствия в растворе CrO_4^{2-}-ионов) в красновато-бурую. Причиной изменения окраски является начало выпадения красного осадка Ag_2CrO_4, которое происходит вблизи точки эквивалентности, т. е. тогда, когда практически все Cl^--ионы будут осаждены в виде AgCl.

Основным рабочим раствором рассматриваемого метода является 0,1 н. или 0,05 н. раствор $AgNO_3$. Его можно приготовить из точной навески перекристаллизованной соли $AgNO_3$ (х. ч.). Но так как титр раствора $AgNO_3$ изменяется при хранении, то его необходимо время от времени проверять. Проверку титра раствора проводят по NaCl (х. ч.).

Титрованный раствор $AgNO_3$ проще готовить из продажной соли и устанавливать титр его по х. ч. NaCl в качестве стандартного вещества*. Иногда титр $AgNO_3$ устанавливают гравиметри-

* Химически чистый NaCl для установки титра получают, прибавляя к концентрированному раствору продажной возможно более чистой соли концентрированную HCl (или пропуская через раствор газообразный хлористый водород). При этом под влиянием одноименных Cl^--ионов растворимость NaCl понижается и часть его выпадает в осадок. Выделившиеся кристаллы после отделения от раствора и промывания прокаливают в электрической печи при 500—600 °С для удаления HCl и воды.

ческим методом, осаждая точно измеренный объем раствора $AgNO_3$ раствором хлорида и определяя массу образовавшегося при этом осадка AgCl по правилам гравиметрического анализа.

Ход определения. На аналитических весах берут такую навеску х. ч. NaCl, чтобы при растворении ее в мерной колбе емкостью 250 *мл* получился приблизительно 0,1 н. или 0,05 н. раствор, и вычисляют нормальность его.

Подготовив таким образом титрованный раствор стандартного вещества, приступают к установке титра исследуемого раствора $AgNO_3$.

Для этого, взяв пипеткой 25,00 *мл* раствора NaCl и прибавив к нему 0,5—1 *мл* 5%-ного раствора K_2CrO_4, оттитровывают жидкость исследуемым раствором $AgNO_3$. При титровании энергично перемешивают содержимое колбы, чтобы успевало устанавливаться адсорбционное равновесие. Нужно уловить момент, когда чисто-желтый цвет жидкости со взмученным в ней осадком приобретает от одной капли раствора $AgNO_3$ чуть-чуть красноватый оттенок (начало выпадения Ag_2CrO_4) *. Точное титрование повторяют 2—3 раза и из отсчетов берут среднее.

Вычисление. Найдя обычным способом величину нормальности раствора $AgNO_3$, пересчитывают ее на титр $AgNO_3$ по хлору. Например, если нормальность раствора $AgNO_3$ оказалась равной 0,1012, то

$$T_{AgNO_3/Cl} = \frac{0{,}1012 \cdot 35{,}45}{1000} = 0{,}003587 \text{ } г/мл \text{ хлора}$$

Умножив эту величину на число миллилитров раствора $AgNO_3$, израсходованного на титрование, получают искомое количество граммов Cl^- в 25,00 *мл* титруемого раствора. Такой прием вычислений особенно удобен при массовых определениях Cl^-. Вместо него можно, конечно, пользоваться и обычным способом расчета.

§ 81. Установка титра раствора роданида аммония

Как указывалось, роданометрический метод определения серебра и галогенидов основан на реакции:

$$Ag^+ + SCN^- \longrightarrow AgSCN\downarrow$$

Индикатором в этом методе является Fe^{3+}-ион, который дает возможность обнаружить избыток NH_4SCN в растворе вследствие образования растворимых, окрашенных в красный цвет комплексных ионов железа (III).

* Содержимое колбы после окончания титрования ни в коем случае нельзя выбрасывать. Все растворы и осадки, содержащие Ag^+-ионы, необходимо собирать в специально предназначенный сосуд.

Основными рабочими растворами являются растворы $AgNO_3$ и NH_4SCN (или KSCN). Титр первого может быть установлен по Мору, как описано в предыдущем параграфе.

Ход определения. Исследуемый приблизительно 0,1 н. (или 0,05 н.) раствор NH_4SCN (или KSCN) помещают в бюретку и титруют раствор $AgNO_3$ известной концентрации, предварительно разбавив его до 100 *мл* водой и прибавив 2—3 *мл* раствора индикатора. Раствор NH_4SCN приливают энергично, перемешивая жидкость, титрование продолжают до появления неисчезающей красноватой окраски раствора. Точное титрование повторяют 2—3 раза и из полученных результатов берут среднее.

Вычисление. Нормальность раствора NH_4SCN и титр его по серебру вычисляют, пользуясь обычным способом.

Выражение концентрации раствора NH_4SCN через титр по серебру удобно потому, что этим раствором пользуются для массовых определений серебра в его солях и сплавах. Сплавы серебра предварительно растворяют в HNO_3 и полученный раствор титруют NH_4SCN.

§ 82. Роданометрическое определение галогенидов

Как уже указывалось выше, пользуясь роданометрическим методом, можно определять не только содержание серебра, но и содержание солей галогенов.

Ход определения. Навеску какой-либо соли, например NaBr, берут на аналитических весах с таким расчетом, чтобы при растворении ее получился приблизительно 0,1 н. (или 0,05 н.) раствор.

Взяв пипеткой аликвотную часть (25,00 *мл*) его, приливают из бюретки заведомый избыток (например, 40,00 *мл*) титрованного раствора $AgNO_3$. После этого, не отфильтровывая осадка, непрореагировавшую часть $AgNO_3$ оттитровывают, как описано в предыдущем параграфе, раствором NH_4SCN. Определение повторяют 2—3 раза и из полученных результатов берут среднее.

Вычисление. Вычисление можно вести по-разному. Можно, например, из уравнения $N_1V_1 = N_2V_2$ вычислить, скольким миллилитрам раствора $AgNO_3$ соответствует затраченный на обратное титрование объем раствора NH_4SCN. Установив, сколько миллилитров раствора $AgNO_3$ расходуется на осаждение Br^-, обычным способом находят нормальность раствора NaBr, общее количество и процентное содержание бромида в навеске [грамм-эквивалент бромида равен грамм-атому его (79,91 *г*)].

Вместо этого можно сначала найти количества миллиграмм-эквивалентов $AgNO_3$ и NH_4SCN, затраченные при определении (т. е. значения произведений NV для обоих растворов). Разность между этими значениями дает число миллиграмм-эквивалентов $AgNO_3$, израсходованных на осаждение Br^-, а следовательно, и

число миллиграмм-эквивалентов бромида в оттитрованном объеме раствора NaBr. Отсюда легко вычислить общее количество и процентное содержание бромида в навеске.

Если вместо Br^- определяют Cl^-, то фиксирование точки эквивалентности (см. § 78) затрудняется вследствие постепенного исчезновения окраски роданидных комплексов железа. Чтобы сделать окраску более устойчивой, к раствору прибавляют 1—2 *мл* нитробензола * $C_6H_5NO_2$, адсорбция которого осадком AgCl замедляет течение реакции:

$$AgCl\downarrow + FeSCN^{2+} \longrightarrow AgSCN\downarrow + Cl^- + Fe^{3+}$$

Лучше отфильтровать аликвотную часть раствора от осадка AgCl и затем титровать его раствором $AgNO_3$.

Роданометрический метод определения хлоридов применим не всегда. Так, нельзя применять его, если исследуемый раствор имеет интенсивную собственную окраску [розовую — в случае солей кобальта, зеленую — солей никеля, синюю—солей меди (II) и т. д.]. Мешает также присутствие пептизирующих веществ (как, например, при анализе эмульсий ДДТ), так как, увеличивая общую поверхность осадка, они сильно ускоряют реакцию между роданидом железа и AgCl и таким образом делают конец титрования очень неотчетливым, несмотря на прибавление нитробензола. В растворе не должно быть также окислителей, способных окислять SCN^-.

§ 83. Определение галогенидов титрованием нитратом серебра с адсорбционными индикаторами

Теория действия адсорбционных индикаторов рассматривалась в § 79. Поэтому здесь будет описан лишь ход определения галогенидов титрованием $AgNO_3$ с адсорбционными индикаторами.

Определение хлоридов. На аналитических весах берут навеску исследуемого хлорида (NaCl или KCl) с таким расчетом, чтобы после растворения ее в мерной колбе емкостью 250 *мл* получился приблизительно 0,1 н. (или 0,05 н.) раствор. К аликвотной части (25,00 *мл*) раствора прибавляют примерно равный объем воды и 3—5 капель 0,5%-ного раствора флуоресцеина. Полученный зеленый раствор титруют при непрерывном перемешивании *на рассеянном свету* раствором $AgNO_3$ до окрашивания осадка в розовато-красный цвет. Точное титрование повторяют 2—3 раза и из полученных отсчетов берут среднее.

Расчет. Содержание хлора в навеске вычисляют, как обычно, и выражают результат в процентах от взятой навески.

* Нитробензол можно заменить четыреххлористым углеродом или хлороформом $CHCl_3$.

При титровании с флуоресцеином требуется нейтральная или слабощелочная среда (pH 6,5—10). Если вместо него употреблять дихлорфлуоресцеин, титрование можно вести в слабокислой среде. Титруемый раствор следует предохранять от действия прямых солнечных лучей, так как галогениды серебра, содержащие адсорбированный ими индикатор, очень чувствительны к действию света. На ярком солнечном свету красный осадок быстро становится серым, а затем чернеет (разложение).

Определение бромидов, иодидов (и роданидов). Это определение проводят с эозином *, меняющим свою розовую окраску на красно-фиолетовую. Перед окончанием титрования раствор перемешивают. Титрование возможно не только в нейтральной, но и в кислой среде (при pH 2). Нейтральные растворы лучше слегка подкислять уксусной кислотой.

Прибавление защитного коллоида в этом случае не улучшает перехода окраски, который достаточно резок даже в очень разбавленных растворах.

§ 84. Меркурометрическое определение хлоридов

При меркурометрическом определении хлоридов титруют раствором нитрата ртути(I):

$$2Cl^- + Hg_2^{2+} \longrightarrow Hg_2Cl_2\downarrow$$

В качестве индикаторов можно применять либо раствор роданида железа, либо раствор органического реактива дифенилкарбазона.

Рассмотрим подробнее оба метода.

1. Индикатор готовят, прибавляя к титруемому раствору 1 *мл* 0,05 н. раствора NH_4SCN и 2—3 *мл* концентрированного раствора ** $Fe(NO_3)_3$. Действие индикатора основано на том, что, как только по окончании осаждения Cl^- в растворе появляется избыток Hg^{2+}, они сейчас же вступают в реакцию с SCN^-, в результате чего красная окраска раствора исчезает:

$$Hg_2^{2+} + 2FeSCN^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + Hg_2(SCN)_2$$

Объем раствора $Hg_2(NO_3)_2$, расходуемый на реакцию с индикатором, устанавливают «холостым» опытом. Этот объем вычитают из объема раствора $Hg_2(NO_3)_2$, израсходованного на титрование хлорида.

* Применяют 0,5%-ный водный раствор натриевой соли эозина. При титровании употребляют 4—6 капель индикатора на 25 *мл* 0,1 н. раствора.

** Для приготовления $Fe(NO_3)_3$ железную проволоку растворяют в 30%-ной азотной кислоте, раствор выпаривают досуха для удаления окислов азота, затем нужное количество сухого остатка растворяют в воде, слегка подкисленной HNO_3.

При работе с солями ртути нужно помнить, что все соединения ртути — сильные яды! Поэтому важно соблюдать правила предосторожности, почаще мыть руки, не приносить с собой в лабораторию еды, не пить из химической посуды и т. д.

Так как $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ нельзя получить достаточно чистым, рабочий (приблизительно 0,1 н.) раствор его приготовляют из продажной соли, после чего титр полученного раствора устанавливают по NaCl (х. ч.). Для приготовления раствора 30 *г* продажной соли при слабом нагревании растворяют в 1 *л* приблизительно 0,2 н. раствора HNO_3. Полученный раствор обычно содержит значительную примесь Hg^{2+}, которая реагирует как с SCN^-, так и с Cl^-. Для восстановления Hg^{2+} до Hg_2^{2+} в бутыль с раствором прибавляют немного металлической ртути и, хорошо взболтав, оставляют не менее чем на сутки. Только после этого приступают к установке титра раствора. Титр раствора $Hg_2(NO_3)_2$ не изменяется в течение нескольких месяцев.

Ход определения. Берут навеску исследуемого хлорида (или х. ч. NaCl, если устанавливают титр рабочего раствора) с таким расчетом, чтобы после растворения ее в мерной колбе емкостью 250 *мл* получился приблизительно 0,1 н. раствор. Аликвотную часть (25,00 *мл*) этого раствора помещают в коническую колбу емкостью 250 *мл* и прибавляют к ней 1 *мл* (20 капель) 0,05 н. раствора NH_4SCN и 2—3 *мл* концентрированного раствора $Fe(NO_3)_3$. При этом исследуемый раствор окрашивается в интенсивно красный цвет.

Окрашенный раствор при непрерывном тщательном перемешивании титруют рабочим раствором $Hg_2(NO_3)_2$ до тех пор, пока от последней капли окраска совершенно не исчезнет. Точное титрование повторяют 2—3 раза и из сходящихся результатов берут среднее.

Параллельно определяют объем раствора $Hg_2(NO_3)_2$, который расходуется на обесцвечивание употребляемого количества индикатора. Для этого к 25 *мл* воды приливают те же количества растворов NH_4SCN и $Fe(NO_3)_3$, какие были прилиты при титровании, и добавляют по каплям раствор $Hg_2(NO_3)_2$ до обесцвечивания. Израсходованный объем записывают.

Вычисление. Вычтя из объема раствора $Hg_2(NO_3)_2$, израсходованного на титрование, объем, затраченный на обесцвечивание индикатора, находят объем, расходуемый на осаждение Cl^--ионов. Затем обычным способом вычисляют количество хлора в навеске хлорида и процентное содержание его.

2. Титрование ведут в присутствии 1—2%-ного спиртового раствора дифенилкарбазона, образующего с Hg_2^{2+}-ионами осадок синего цвета, растворимый в 6 н. растворе HNO_3. Определение можно проводить при различной кислотности, начиная от 0,2 н. и до 5 н. растворов по содержанию HNO_3. К достоинствам этого метода следует отнести возможность титрования в сильнокислой среде, возможность обратного титрования, а также титрования в окрашенных и мутных растворах (так как окраска осадка в конечной точке титрования очень яркая).

Титрование возможно и в присутствии пептизирующих веществ в отличие от роданометрического метода. Определению не мешает присутствие перекиси водорода даже при концентрации ее 5 *моль/л*. Это обстоятельство позволяет вести определение хлоридов в присутствии ряда восстановителей и некоторых окислителей (например, сульфита, сульфида, нитрита, перманганата, хромата).

Определение по этому методу проводится следующим образом. Исследуемый раствор предварительно подкисляют азотной кислотой (не содержащей хлоридов) с таким расчетом, чтобы концентрация ее в растворе не выходила за пределы 0,2—5 н. Прибавив индикатор, первое титрование проводят ориентировочно с точностью до 1 *мл*. При этом по мере прибавления $Hg_2(NO_3)_2$ раствор постепенно приобретает голубую окраску. При переходе же через точку эквивалентности окраска сразу становится сине-фиолетовой. Чтобы голубая окраска не мешала фиксированию точки эквивалентности, при повторных титрованиях индикатор вводят в раствор только тогда, когда до конца титрования остается добавить 1—2 *мл* титрующего раствора. Поправка на индикатор в данном случае не нужна.

Титрование раствора не следует проводить на прямом солнечном свету.

§ 85. Меркуриметрическое определение хлоридов

В отличие от рассмотренного выше меркурометрического метода определения хлоридов, основанного на осаждении Cl^--ионов Hg_2^{2+}-ионами, при меркуриметрическом* методе Cl^- связывают Hg^{2+} в мало диссоциированную соль $HgCl_2$**:

$$2Cl^- + Hg^{2+} \longrightarrow HgCl_2$$

В качестве индикатора применяют раствор пентацианонитрозоферрата натрия (нитропруссид натрия) $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, образующего с Hg^{2+}-ионами малорастворимую соль. Однако слабо диссоциированная соль $HgCl_2$ образует так мало Hg^{2+}-ионов, что величина произведения растворимости нитропруссида ртути не достигается. Поэтому осадок его образуется при титровании лишь после того, как будет оттитрован весь хлорид и в растворе появится некото-

* Названия «меркурометрия» и «меркуриметрия» происходят от названия «меркуро-соли» и «меркури-соли», что значит соответственно соли одно- и двухвалентной ртути.

** В процессе титрования возможно образование $HgCl^+$, $HgCl_3^-$, $HgCl_4^{2-}$, однако константы нестойкости этих комплексов много больше, чем константа нестойкости $HgCl_2$.

рый избыток хорошо диссоциированного нитрата ртути $Hg(NO_3)_2$. Из-за присутствия этого избытка приходится вводить поправку, равную 0,17 *мл*, при употреблении 0,1 н. растворов.

Еще удобнее вести титрование с раствором дифенилкарбазона в качестве индикатора, образующего с ионами ртути осадок интенсивно синего цвета.

В качестве рабочего раствора применяют 0,1 н. раствор $Hg(NO_3)_2$. Для его приготовления взвешивают на технических весах 17 *г* $Hg(NO_3)_2 \cdot {}^1/_2H_2O$, переносят навеску в мерную колбу емкостью 1 *л*, приливают около 2 *мл* концентрированной HNO_3 (для предупреждения гидролиза соли ртути) и немного воды. Когда соль полностью растворится, доводят объем раствора до метки водой и хорошо перемешивают. Нормальность раствора устанавливают по 0,1 н. раствору NaCl точно известного титра. При этом 20,00—25,00 *мл* раствора NaCl разбавляют до 100 *мл* водой и далее поступают, как описано ниже.

Ход определения. Подкисляют 4 *мл* 0,2 н. раствора HNO_3 100 *мл* нейтрального раствора хлорида и прибавляют 10 капель 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазона. Раствор титруют рабочим раствором $Hg(NO_3)_2$ до получения сине-фиолетового окрашивания.

Вычисление. Содержание хлоридов вычисляют как обычно.

Метод можно применять также и для определения бромидов, но кислотность раствора должна составлять в этом случае 0,15—0,20 н.

§ 86. Комплексонометрическое титрование

Как указано выше, в титриметрии наряду с реакциями образования малорастворимых соединений применяются также реакции, приводящие к образованию комплексных соединений. Для того чтобы реакция комплексообразования могла быть использована в титриметрии, она должна протекать быстро, стехиометрично и количественно. До недавнего времени метод комплексонометрического титрования имел ограниченное применение; в качестве комплексующих ионов применяли CN^-, F^- и некоторые другие. Например, проводили титрование цианидов раствором соли серебра:

$$2CN^- + Ag^+ \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$$

При дальнейшем прибавлении серебра в раствор комплексного цианида осаждается цианид серебра:

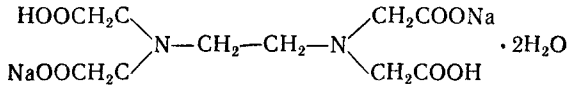
$$[Ag(CN)_2]^- + Ag^+ \longrightarrow Ag[Ag(CN)_2]\downarrow$$

Точкой конца титрования считается момент появления мути. По методу комплексонометрии можно также титровать соли алюминия, тория, циркония:

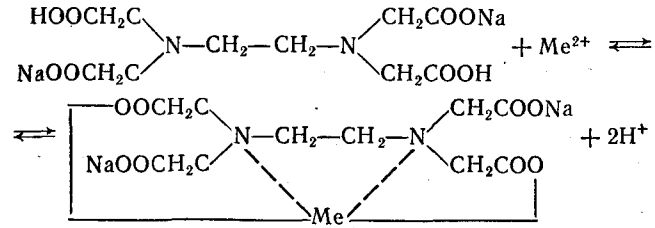
$$Zr^{4+} + 6F^- \rightleftharpoons [ZrF_6]^{2-}$$

применяя в качестве индикатора ализарин.

Однако широкое применение комплексонометрия получила с тех пор, как в практику аналитической химии вошли аминополикарбоновые кислоты и их соли, получившие название комплексонов, поэтому и титриметрический метод, основанный на применении этих реагентов, называется комплексонометрией *. Наибольшее значение из комплексонов имеет этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) и ее двунатриевая соль (ЭДТА), которую называют комплексоном III:



Комплексон III, как и другие комплексоны, образует растворимые внутрикомплексные соли со многими металлами. При этом металл замещает атомы водорода карбоксильных групп —COOH, а также связывается координационной связью с атомами азота:



Образующиеся комплексные соединения очень прочны; в табл. 19 приведены константы образования некоторых из этих комплексов.

Таблица 19. **Константы образования комплексов при 20° С и ионной силе 0,1**

Ион металла	$\lg K_{MeY}$	Ион металла	$\lg K_{MeY}$	Ион металла	$\lg K_{MeY}$
Fe^{3+}	25,1	Zn^{2+}	16,50	Ca^{2+}	10,70
Th^{4+}	23,1	Cd^{2+}	16,46	Mg^{2+}	8,69
Cu^{2+}	18,80	Al^{3+}	16,13	Sr^{2+}	8,63
Ni^{2+}	18,62	Mn^{2+}	13,79	Ag^+	7,3

Очень важно для анализа то, что почти со всеми ионами металлов в различных условиях образуются комплексные соединения

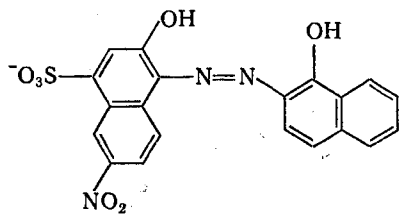
---

* Более подробные сведения о комплексонах и их применении см. Пршибил Р., Комплексоны в химическом анализе, Издатинлит, 1960; Комплексометрия, сборник переводов, Госхимиздат, 1958; Лурье Ю. Ю., Справочник по аналитической химии, «Химия», 1970; Шварценбах Г., Флашка Г., Комплексонометрическое титрование, «Химия», 1970.

строго определенного состава, а именно такие, в которых отношение ионов металла к лиганду равно 1 : 1.

При комплексонометрических титрованиях нужно иметь в виду, что ЭДТУ — четырехосновная кислота. Ступенчатые константы ее ионизации отвечают значениям pK: 2,0; 2,7; 6,2; 10,3. В образующихся комплексах ионы металла замещают водородные ионы двух или более карбоксильных групп реагента. Поэтому pH раствора имеет большое значение при титровании комплексоном III.

Кривые титрования в комплексонометрии строят так же, как кривые в методе кислотно-основного титрования или аргентометрии, откладывая на оси ординат значение pMe = —lg [Me] (где [Me] — концентрация титруемого катиона), а на оси абсцисс — количество израсходованного на титрование раствора комплексона. В качестве индикаторов в комплексонометрии применяют так называемые металлиндикаторы, которые позволяют визуально определять точку конца титрования. Металлиндикаторы — органические красители, образующие окрашенные комплексные соединения с ионами металла, менее прочные, чем комплекс металла с комплексоном. В качестве примера металлиндикатора можно рассмотреть эриохром черный Т (сокращенно ЭХЧ-Т), который очень широко применяется в комплексонометрии. Анион индикатора, который можно обозначить как H_2Ind^-, имеет формулу:



Этот ион проявляет себя как кислотно-основной индикатор:

$$\underset{\text{красный}}{H_2Ind^-} \overset{pK6,3}{\rightleftharpoons} \underset{\text{синий}}{HInd^{2-}} \overset{pK11,5}{\rightleftharpoons} \underset{\text{желто-оранжевый}}{Ind^{3-}}$$

При pH = 7—11, когда индикатор имеет синий цвет, многие ионы металлов образуют комплексы красного цвета, например, такие ионы, как Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} и др. Реакции Ca^{2+} и Mg^{2+} с индикатором можно представить уравнением:

$$\underset{\text{синий}}{HInd^{2-}} + Me^{2+} \rightleftharpoons \underset{\text{красный}}{MeInd^-} + H^+$$

Следовательно, если в раствор, например соли кальция, при pH = 7—11 ввести эриохром черный Т, то раствор окрасится в красный цвет; если этот раствор титровать раствором комплексона III, который с Ca^{2+} дает бесцветный, более прочный комплекс, чем комплекс Ca^{2+} с индикатором, то в конечной точке титрования раствор примет синий цвет.

Ниже в качестве одного из практически важных примеров комплексонометрических определений приводится определение общей жесткости воды, т. е. общего содержания в ней солей кальция и магния. Этот метод значительно удобнее ранее применявшихся ацидиметрических методов определения жесткости и является более точным. В рассматриваемом методе исследуемую воду подщелачивают аммонийной буферной смесью и титруют раствором комплексона III. В качестве индикатора применяется обычно краситель эриохром черный Т.

Эриохром черный Т употребляют либо в растворе, либо (вследствие нестойкости раствора) в твердом виде. В последнем случае индикатор смешивают в отношении 1 : 200 с каким-либо индифферентным «наполнителем», например NaCl или KCl. Смесь тщательно растирают в ступке; перед титрованием вносят в раствор около 20—30 *мг* этой смеси.

Применяют различные концентрации рабочего титрованного раствора комплексона III: 0,1 н., 0,05 н. и 0,01 н. Молекулярный вес комплексона III равен 372,2, а грамм-эквивалент его — 186,1 *г*. Следовательно, для приготовления 1 *л* 0,1 н. раствора нужно взять 18,6 *г*, а 1 *л* 0,05 н. раствора — 9,3 *г* комплексона III. Титр полученного раствора проверяют по раствору соли кальция или магния точно известной концентрации.

Определению жесткости рассматриваемым методом мешает присутствие Cu^{2+}, Zn^{2+} и Mn^{2+}. Первые два удаляют прибавлением к раствору 1 *мл* 1,5—2%-ного раствора Na_2S, после чего, не отделяя осадка сульфидов, титруют раствор комплексоном III, как обычно. При наличии в растворе марганца к раствору, до введения реактивов, прибавляют 5 капель 1%-ного раствора солянокислого гидроксиламина $NH_2OH \cdot HCl$.

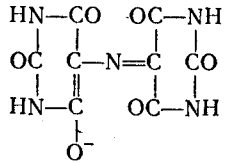
Ход определения. Пипеткой берут столько воды, чтобы в ней содержалось не больше 0,5 *мг-экв* Ca^{2+} и Mg^{2+}, т. е. чтобы на титрование ее расходовалось не больше 5 *мл* 0,1 н. раствора или 10 *мл* 0,05 н. раствора комплексона III. Отобранную пробу разбавляют примерно до объема 100 *мл* дистиллированной водой и прибавляют 5 *мл* аммонийной буферной смеси *. Прибавив 7—8 капель раствора индикатора (или с кончика шпателя 20—30 *мг* смеси его с NaCl или KCl, и перемешав до растворения), оттитровывают раствор рабочим раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски в синюю (с зеленоватым оттенком). Перед концом

* Для приготовления ее смешивают 100 *мл* 20%-ного раствора NH_4Cl со 100 *мл* 20%-ного раствора NH_4OH и разбавляют смесь дистиллированной водой до 1 *л*.

титрования прибавляют раствор комплексона III по одной капле и так, чтобы красноватый оттенок окраски совершенно исчез. Если возникает сомнение, следует ли закончить титрование, делают отсчет и добавляют еще одну каплю раствора. Если при этом окраска изменится, титрование еще не закончено.

Расчет. Как известно, жесткость воды выражается числом миллиграмм-эквивалентов кальция и магния в 1 *л* воды. Если нормальность раствора комплексона III равна N, то каждый миллилитр его соответствует N миллиграмм-эквивалентам указанных металлов во взятом для определения объеме воды. Сделав пересчет на 1 *л* воды, получают общую жесткость ее в миллиграмм-эквивалентах.

Комплексонометрически можно определить не только общее количество Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе, но и количество каждого из этих элементов. Для этого вначале титруют одну порцию раствора, так, как описано выше, а затем в другой порции раствора оттитровывают только Ca^{2+}, применяя в качестве индикатора мурексид — аммонийную соль пурпуровой кислоты:



который при pH >9 окрашен в сине-фиолетовый цвет, а при pH <9 — в красно-фиолетовый. Цвет комплексов мурексида с металлами — красный или желтый, поэтому с мурексидом титруют в щелочной среде.

Для определения кальция к 25,00 *мл* исследуемого раствора добавляют 6—8 *мл* 2 н. раствора NaOH, сухую смесь мурексида с NaCl (раствор должен иметь розовый цвет) и титруют раствором комплексона III до перехода окраски в фиолетово-сиреневый цвет *.

Зная объем раствора, израсходованного на титрование Ca^{2+} и Mg^{2+} с эриохром черным Т, и объем раствора, пошедший на титрование Ca^{2+}, находят объем раствора комплексона, который расходуется на титрование Mg^{2+}.

Вопросы и задачи (к § 76—86)

1. Соблюдение каких условий необходимо для того, чтобы та или иная реакция осаждения могла быть использована в титриметрическом анализе?

---

* Mg^{2+} при этом осаждается в виде $Mg(OH)_2$ и не реагирует с комплексоном.

2. Рассчитайте и постройте кривую титрования 0,1 н. раствора $AgNO_3$ 0,1 н. раствором NH_4SCN.

3. От каких факторов зависит величина скачка на кривой титрования по методу осаждения?

4. В чем сущность метода титрования до «точки просветления»? Для определения каких ионов этот метод применяется?

5. В чем сущность безындикаторного метода «равного помутнения» при титровании бромидов и хлоридов раствором $AgNO_3$?

6. На чем основано применение K_2CrO_4 в качестве индикатора при титровании хлоридов раствором $AgNO_3$?

7. На раствор, содержащий Cl^- и I^-, действуют раствором нитрата серебра. Какая из солей — AgCl (ПР $\approx 10^{-16}$) или AgI (ПР $\approx 10^{-10}$) будет осаждаться в первую очередь? При какой концентрации осаждающегося первым аниона начнется осаждение другого аниона, если начальные концентрации обоих анионов равнялись 0,01 *г-ион/л*?

Ответ: при концентрации 10^{-8} *г-ион/л*.

8. На раствор, содержащий 1 *г-ион/л* Ba^{2+} и 0,01 *г-ион/л* Ca^{2+} действуют раствором $(NH_4)_2C_2O_4$. Какой из катионов будет при этом осаждаться первым и какое количество его (в процентах) окажется осажденным к тому моменту, когда начнется осаждение другого иона?

Ответ: Ba^{2+}; 38%.

9. В каких пределах можно изменять концентрацию ионов CrO_4^{2-} в 0,1 н. растворе хлорида, чтобы начало выпадения осадка Ag_2CrO_4 при титровании его 0,1 н. раствором $AgNO_3$ не вышло за пределы области скачка на кривой титрования, если титруют с точностью до $\pm 0{,}1\%$?

Ответ: от $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ до 1,1 *г-ион/л*.

10. Каков должен быть порядок титрования при определении серебра по методу Мора?

11. Укажите условия применимости метода Мора.

12. В чем заключается сущность роданометрического метода определения серебра? Что является индикатором в этом методе? Почему роданометрическое титрование ведут в кислой среде?

13. Какие осложнения вносят явления адсорбции в титрование по методу осаждения? Почему для количественного определения Fe^{3+}, Cu^{2+} и других катионов не применяют титрование растворов их солей раствором щелочи?

14. Как изменяется заряд частиц AgCl при титровании раствора хлорида раствором нитрата серебра? При обратном порядке титрования? Что такое изоэлектрическая точка?

15. На чем основано действие адсорбционных индикаторов? Приведите примеры, иллюстрирующие это.

16. Почему хлориды нельзя титровать с эозином? Какое значение имеет pH среды при титровании с адсорбционными индикаторами?

17. В чем сущность меркурометрического определения хлоридов?

18. На чем основано меркуриметрическое определение хлоридов?

19. Какие индикаторы применяют в меркуриметрии и меркурометрии?

20. Чему равны титры 0,05605 н. раствора $AgNO_3$: а) по Cl; б) по NaCl?

Ответ: а) 0,001987 *г/мл*; б) 0,03276 *г/мл*.

21. Сколько процентов серебра содержит сплав, если после растворения навески 0,3000 *г* его в HNO_3 на титрование полученного раствора израсходовано 23,80 *мл* 0,1000 н. раствора NH_4SCN?

Ответ: 85,63%.

22. Сколько граммов KCl содержится в 250 *мл* раствора, если на титрование 25,00 *мл* его затрачено 34,00 *мл* 0,1050 н. раствора $AgNO_3$?

Ответ: 2,662 *г*.

23. Сколько граммов хлора содержит исследуемый раствор NH_4Cl, если на титрование его затрачено 30,00 *мл* раствора $AgNO_3$, титр которого по хлору равен 0,003512 *г/мл*?

Ответ: 0,1054 *г*.

24. Сколько граммов $BaCl_2$ содержится в 250 *мл* раствора, если после прибавления к 25,00 *мл* его 40,00 *мл* 0,1020 н. раствора $AgNO_3$ на обратное титрование израсходовано 15,00 *мл* 0,0980 н. раствора NH_4SCN?

Ответ: 2,714 *г*.

25. Что такое комплексоны и для чего они применяются?

26. В чем заключается метод определения общей жесткости воды с помощью комплексона III? Какое значение при этом определении имеет величина pH раствора? Чем это объясняется?

27. Какими свойствами обладают индикаторы, применяющиеся в комплексонометрии?

ГЛАВА IX

МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ — ВОССТАНОВЛЕНИЯ (РЕДОКСИМЕТРИЯ)

§ 87. Окислительно-восстановительные потенциалы и направление реакции

В редоксиметрии используются реакции окисления — восстановления, связанные с переходом электронов от одного иона (молекулы) к другому. Вещество, теряющее электроны, в этих реакциях является восстановителем, а приобретающее — окислителем; первое вещество окисляется, а второе — восстанавливается. Следствием такого перераспределения электронов является изменение степени окисления соответствующих атомов, молекул или ионов, причем степень окисления восстанавливающихся веществ понижается, а окисляющихся — повышается. Например, превращения Fe^{2+} в Fe^{3+}, Cl^- в Cl_2, Cu в Cu^{2+} представляют собой окисление, поскольку степень окисления возрастает (Fe^{2+} и Cl^- теряют по одному электрону, а Cu^{2+} отдает 2 электрона).

В современных представлениях о свойствах и поведении окислителей и восстановителей легко найти общие черты с современными представлениями о свойствах и поведении кислот и оснований (теория Брёнстеда). Так, чем сильнее основание, тем больше сродство его к протону, следствием чего является образование слабой кислоты. Подобным же образом сильный окислитель обладает большим сродством к электрону, присоединение которого приводит к образованию слабого восстановителя. Как у оснований средней силы, так и у окислителей средней силы сродство соответственно к протонам и электронам выражено недостаточно сильно. Это приводит к тому, что при присоединении соответственно протонов и электронов образуемые кислоты и восстановители способны, в свою очередь, отщеплять протоны и электроны.

В кислотно-основных реакциях растворитель, например вода, может проявлять кислотные и основные свойства, т. е. отщеплять или присоединять протон; точно так же вода в окислительно-восстановительных реакциях может терять электрон (быть восстановителем) или присоединять его (быть окислителем). Подобным же свойством обладают и такие ионы, которые могут существовать в нескольких степенях окисления. Так, известны соединения ванадия в степенях окисления два — V^{II}, три — V^{III}, четыре — V^{IV}, пять — V^{V}. В этих соединениях V^{III} и V^{IV}, находящиеся в промежуточных степенях окисления, способны как терять электроны (быть восстановителями), превращаясь в ионы с более высокой

степенью окисления (V^{IV}, V^{V}), так и приобретать электроны (быть окислителями), превращаясь в ионы с более низкой степенью окисления (V^{II}, V^{III}).

Наконец, существует еще одна важная аналогия между кислотами и основаниями — с одной стороны, и окислителями и восстановителями — с другой. Так, в случае кислотно-основных реакций для того, чтобы какое-нибудь соединение проявляло кислотное свойство, необходимо присутствие в растворе основания, обладающего большим сродством к протону, чем основание, образуемое из кислоты, отдающей протон. Подобным же образом и в окислительно-восстановительных реакциях электроны не могут существовать в растворе в свободном состоянии, для того чтобы какой-нибудь восстановитель проявлял свои свойства, необходимо присутствие окислителя, имеющего бо́льшее сродство к электронам, чем окислитель,— продукт окисления данного восстановителя. Следовательно, точно так же, как в кислотно-основных системах, следует говорить не об отдельном окислителе или восстановителе, а об окислительно-восстановительных системах, компонентами в которых являются окисленная и восстановленная формы одного и того же соединения.

Схематически аналогию этих двух систем можно представить следующими уравнениями:

$$A_1 - \boxed{+} \rightleftarrows B_1 \qquad Вос_1 - e \rightleftarrows Ок_1$$

(протон)

$$B_2 + \boxed{+} \rightleftarrows A_2 \qquad Ок_2 + e \rightleftarrows Вос_2$$

$$\underset{\text{Кисл}_1}{A_1} + \underset{\text{Осн}_2}{B_2} \rightleftarrows \underset{\text{Осн}_1}{B_1} + \underset{\text{Кисл}_2}{A_2} \qquad Вос_1 + Ок_2 \rightleftarrows Ок_1 + Вос_2$$

Для того чтобы в приведенных схемах реакция протекала слева направо, необходимо, чтобы $Вос_1$ был более сильным восстановителем, чем образованная из $Ок_2$ его сопряженная форма $Вос_2$, и A_1 была бы более сильной кислотой, чем получаемая вследствие реакции кислота A_2, являющаяся сопряженной формой основания B_2. Согласно всему сказанному $Ок_1/Вос_1$, $Ок_2/Вос_2$, A_1/B_1, A_2/B_2 являются соответственно окислительно-восстановительными и кислотно-основными системами. Отсюда в соответствии с приведенными ранее примерами следует говорить об окислительно-восстановительных системах, или парах Fe^{3+}/Fe^{2+}, Cl_2/Cl^-, Cu^{2+}/Cu и т. д.

Очевидно, представить направление окислительно-восстановительной реакции можно, только зная количественную характеристику относительной силы окислительно-восстановительной системы. Такой характеристикой является величина окислительно-восстановительного потенциала.

При погружении какого-либо металла в водный раствор, содержащий катионы этого металла, катионы из кристаллической решетки металла способны частично перейти в близлежащий слой раствора (процесс окисления) и, наоборот, небольшая часть катионов

из раствора способна разряжаться и выделяться на металле (процесс восстановления). Как только скорости этих двух противоположно направленных электрохимических реакций становятся равными, устанавливается динамическое равновесие, при котором в единицу времени столько ионов покидает металл, сколько разряжается на нем. В зависимости от того, какой процесс преобладает, на металле возникает избыток положительных или отрицательных зарядов, а раствор вблизи поверхности металла получает противоположный заряд. Следствием этого является возникновение разности потенциалов на поверхности раздела металл — раствор.

Непосредственно измерить разность потенциалов между металлом и раствором очень трудно, но легко измерить разность потенциалов между двумя такими системами, соединив их в *гальванический элемент* (рис. 56). Любой гальванический элемент состоит из двух полуэлементов, каждый из которых представляет собой окислительно-восстановительную пару, т. е. систему, состоящую из окисленной и восстановленной формы данного химического элемента или иона.

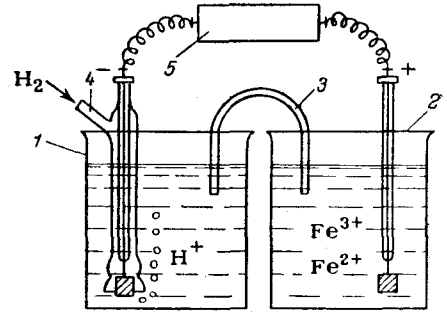


Рис. 56. Схема прибора для определения стандартного и окислительного потенциала пары Fe^{3+}/Fe^{2+}:

1, 2 — стеклянные сосуды; *3* — электролитический ключ; *4* — трубка для пропускания водорода; *5* — потенциометр.

При экспериментальном определении окислительных потенциалов различных пар приходится учитывать, что величина их зависит не только от силы входящих в состав данной пары окислителя и восстановителя, но и от отношения их концентрации (точнее, активностей). Для получения сравнимых результатов необходимо сделать концентрации *одинаковыми*, в общем случае равными единице. Получающиеся при этом окислительные потенциалы называются стандартными (нормальными) окислительно-восстановительными потенциалами* и обозначаются через E^0.

Более точно стандартным называется тот потенциал, который данная окислительно-восстановительная система имеет при активности, равной единице всех компонентов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе на электроде. В этом случае $\ln([Ок]/[Вос]) = 0$ и $E = E^0$.

Для получения сравнимых результатов необходимо при определении стандартных потенциалов разные окислительно-восстановительные пары комбинировать всегда с одной и той же стандартной

* В дальнейшем для краткости принят термин «стандартный потенциал».

парой. Для этого употребляют так называемый *нормальный водородный электрод*, представляющий собой пару $2H^+/H_2$ при концентрации (точнее, активности) H^+, равной 1 *г-ион/л*, и давлении газообразного водорода, равном 1 *атм*. Устройство нормального водородного электрода показано на рис. 56 (слева). В сосуд *1* помещают раствор H_2SO_4 требуемой концентрации и погружают в него платиновый электрод, покрытый слоем мелкодисперсной платины («платиновая чернь»). В раствор по трубке *4* пропускают химически чистый водород, который, соприкасаясь с платиновым электродом, адсорбируется мелкодисперсной платиновой чернью. Поэтому электрод действует так, как если бы он был сделан из водорода.

Потенциал стандартного водородного электрода условно принят равным нулю.

При определении стандартного потенциала какой-либо данной пары, например Fe^{3+}/Fe^{2+}, ее комбинируют со стандартным водородным электродом в гальванический элемент, как показано на рис. 56.

В сосуд *2* помещают смесь равных объемов растворов $FeCl_3$ и $FeCl_2$ одинаковых молярных концентраций и погружают в нее платиновый электрод. Оба электрода соединяют проводником, включив в цепь прибор *5* для измерения э. д. с. (потенциометр). Растворы соединяют U-образной трубкой *3* с раствором электролита (KCl). По трубке *3*, называемой «электролитическим ключом», ионы диффундируют из одного сосуда в другой (при этом замыкается внутренняя цепь) *.

Отрицательным полюсом такого элемента является стандартный водородный электрод, положительным полюсом — платиновый электрод; на первом происходит процесс отдачи электронов молекулами H_2 платине, т. е. реакция окисления их до H^+:

$$H_2 - 2e \rightleftarrows 2H^+$$

Освобождающиеся при этом электроны перетекают по проводнику к платиновому электроду, где их присоединяют Fe^{3+}-ионы, восстанавливающиеся до Fe^{2+}:

$$2Fe^{3+} + 2e \rightleftarrows 2Fe^{2+}$$

Сложив почленно оба написанных уравнения, получим общее уравнение реакции, происходящей при работе данного элемента:

$$2Fe^{3+} + H_2 \rightleftarrows 2Fe^{2+} + 2H^+$$

Электродвижущая сила (э. д. с.) этого элемента оказывается равной 0,77 *в*. Поскольку же она представляет собой разность стандартных потенциалов обеих пар, можно написать:

$$\text{э. д. с.} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{2H^+/H_2} = 0{,}77\ в$$

Но величина $E^0_{2H^+/H_2}$ условно принята за нуль. Следовательно

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0{,}77\ в$$

Знак плюс показывает, что данная пара играет при комбинировании ее со стандартным водородным электродом роль положительного полюса. Наоборот, если она является отрицательным полюсом (т. е. при работе элемента отдает электроны H^+-ионам, восстанавливая их до H_2), то потенциал ее считается отрицательным. Полученная для пары Fe^{3+}/Fe^{2+} *величина стандартного потенциала* (+0,77 *в*) *является мерой способности* Fe^{3+}*-ионов отнимать электроны от молекул* H_2, *т. е. окислять их до ионов* H^+.

Если вместо пары Fe^{3+}/Fe^{2+} скомбинировать стандартный водородный электрод с парой $Cl_2/2Cl^-$, то получится элемент, работу которого можно изобразить схемой:

$$\begin{array}{r} H_2 - 2e \rightleftarrows 2H^+ \\ Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^- \\ \hline H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2Cl^- \end{array}$$

Величина стандартного потенциала пары $Cl_2/2Cl^-$ оказывается значительно большей, чем пары Fe^{3+}/Fe^{2+}, она равна $E^0_{Cl_2/2Cl^-} = +1{,}36\ в$. Следовательно, сродство к электронам (т. е. окислительная активность) у Cl_2 значительно больше, чем у Fe^{3+}. Соответственно Cl^- является более слабым восстановителем, чем Fe^{2+}. Таким образом, *чем больше стандартный потенциал данной пары, тем более сильным окислителем является ее окисленная форма и тем более слабым восстановителем — восстановленная форма.*

Величины стандартных потенциалов различных пар, имеющих значение в количественном анализе, приведены в табл. 20. В первой и третьей графах этой таблицы даны формулы отдельных компонентов различных пар, эти компоненты расположены в порядке уменьшения соответствующих им стандартных потенциалов E^0 (четвертая графа). Во второй графе указано число электронов (n), получаемых окислителем (первая графа) при превращении его в соответствующий восстановитель (третья графа).

Возрастание величин стандартных потенциалов соответствует увеличению силы окислителей и уменьшению силы восстановителей, поэтому самые сильные окислители помещены в начале первой графы, а наиболее сильные восстановители — в конце третьей графы таблицы стандартных потенциалов. Например, сильнейшим из всех окислителей является фтор, которому соответствует наибольшая величина E^0 (+2,87 *в*). К числу весьма сильных окислителей принадлежат также MnO_4^- в кислой среде ($E^0 = +1{,}51\ в$). $Cr_2O_7^{2-}$

* Трубку *3* наполняют нагретым раствором KCl, содержащим желатин или агар-агар, которые при охлаждении застывают в студень, не позволяющий раствору выливаться из трубки, но не препятствующий движению ионов в нем.

Таблица 20. **Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (E^0)**

Высшая степень окисления	Количество электронов (n)	Низшая степень окисления	E^0, в
$F_2\uparrow$	2	$2F^-$	+2,87
$S_2O_8^{2-}$	2	$2SO_4^{2-}$	+2,0
Ag^{2+} (в 4*M* $HClO_4$)	1	Ag^+	+1,970
Ag^{2+} (в 4*M* HNO_3)	1	Ag^+	+1,927
$NaBiO_3\downarrow + 4H^+$	2	$BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	+1,8
$H_2O_2 + 2H^+$	2	$2H_2O$	+1,77
$PbO_2\downarrow + 4H^+$	2	$Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
$Ce(ClO_4)_6^{2-}$	1	$Ce^{3+} + 6ClO_4^-$	+1,70
$Ce(NO_3)_6^{2-}$	1	$Ce^{3+} + 6NO_3^-$	+1,60
$Ce(SO_4)_3^{2-}$	1	$Ce^{3+} + 3SO_4^{2-}$	+1,44
$2BrO_3^- + 12H^+$	10	$Br_2 + 6H_2O$	+1,52
$MnO_4^- + 8H^+$	5	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$ClO_3^- + 6H^+$	6	$Cl^- + 3H_2O$	+1,45
$Cl_2\uparrow$	2	$2Cl^-$	+1,359
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	6	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$MnO_2\downarrow + 4H^+$	2	$Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,29
$O_2\uparrow + 4H^+$	4	$2H_2O$	+1,23
$2IO_3^- + 12H^+$	10	$I_2 + 6H_2O$	+1,19
Br_2 (ж)	2	$2Br^-$	+1,087
$HNO_2 + 4H^+$	1	$NO\uparrow + H_2O$	+0,99
$NO_3^- + 4H^+$	3	$NO\uparrow + 2H_2O$	+0,96
$NO_3^- + 3H^+$	2	$HNO_2 + H_2O$	+0,94
$Cu^{2+} + I^-$	1	$CuI\downarrow$	+0,86
Ag^+	1	$Ag\downarrow$	+0,7994
$NO_3^- + 2H^+$	1	$NO_2\uparrow + H_2O$	+0,80
Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,771
$H_3AsO_4 + 2H$	2	$HAsO_2 + 2H_2O$	+0,56
I_2	2	$2I$	+0,536
Cu^+	1	$Cu\downarrow$	+0,521
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	1	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,356
$VO^{2+} + 2H^+$	1	$V^{3+} + H_2O$	+0,337
Cu^{2+}	2	$Cu\downarrow$	+0,337
$SO_4^{2-} + 4H^+$	2	$H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
Cu^{2+}	1	Cu^+	+0,153
Sn^{4+}	2	Sn^{2+}	+0,15
$S\downarrow + 2H^+$	2	H_2S	+0,14
$TiO^{2+} + 2H^+$	1	$Ti^{4+} + H_2O$	~+0,1
$S_4O_6^{2-}$	2	$2S_2O_3^{2-}$	+0,09
$2H^+$	2	$H_2\uparrow$	±0,00

Продолжение

Высшая степень окисления	Количество электронов (n)	Низшая степень окисления	E^0, в
Pb^{2+}	2	$Pb\downarrow$	—0,126
Sn^{2+}	2	$Sn\downarrow$	—0,140
$2CO_2\uparrow + 2H^+$	2	$H_2C_2O_4$	—0,49
V^{3+}	1	V^{2+}	—0,255
Ni^{2+}	2	$Ni\downarrow$	—0,23
Cd^{2+}	2	$Cd\downarrow$	—0,402
Cr^{3+}	1	Cr^{2+}	—0,41
Fe^{2+}	2	$Fe\downarrow$	—0,440
$As\downarrow + 3H^+$	3	$AsH_3\uparrow$	—0,60
Zn^{2+}	2	$Zn\downarrow$	—0,7628
Mn^{2+}	2	$Mn\downarrow$	—1,19
Al^{3+}	3	$Al\downarrow$	—1,66
Mg^{2+}	2	$Mg\downarrow$	—2,37
Na^+	1	$Na\downarrow$	—2,713
Li^+	1	$Li\downarrow$	—3,03

в кислой среде ($E^0 = +1{,}33$ *в*), Cl_2($E^0 = +1{,}36$ *в*), Br_2($E^0 = +1{,}08$); Fe^{3+}($E^0 = +0{,}77$ *в*), AsO_4^{3-} ($E^0 = +0{,}56$ *в*), I_2($E^0 = +0{,}54$ *в*), Sn^{4+}($E^0 = +0{,}15$ *в*) и H^+($E^0 = 0$ *в*) являются более слабыми окислителями, а Zn^{2+}($E^0 = -0{,}76$ *в*), Al^{3+}($E^0 = -1{,}66$ *в*) и т. д. — весьма слабыми окислителями.

К наиболее сильным восстановителям относятся щелочные и щелочноземельные металлы, а также Mg, Al, Zn и другие. Очень сильным восстановителем является AsH_3, а также V^{2+}, Ti^{3+}, S^{2-}, Sn^{2+}, слабее действуют I^-, AsO_2^-, Fe^{2+} и т. д. Ионы F^- практически совсем не обладают восстановительными свойствами, так как нет такого окислителя, который мог бы отнять у них электроны. Отнять электроны у F^--ионов можно только путем электролиза.

Когда комбинируются две какие-либо окислительно-восстановительные пары, то *более сильный из двух окислителей отнимает электроны у более сильного восстановителя, причем образуются более слабые восстановитель и окислитель.* Например, из двух пар: $Cl_2/2Cl^-$ и Fe^{3+}/Fe^{2+} — более сильным окислителем является Cl_2($E^0 = +1{,}36$ *в*), а более сильным восстановителем — Fe^{2+}-ионы, ($E^0 = +0{,}77$ *в*). В соответствии с этим реакция между указанными парами идет в направлении

$$Cl_2 + 2Fe^{2+} \longrightarrow 2Cl^- + 2Fe^{3+}$$

т. е в сторону образования более слабых восстановителя (Cl^-) и окислителя (Fe^{3+}), чем исходные.

Приведенное правило можно формулировать также следующим образом: окислители, принадлежащие к окислительно-восстановительным системам с большими стандартными потенциалами, способны окислять любые восстановители, являющиеся компонентами окислительно-восстановительных систем с меньшими стандартными потенциалами *.

Так, MnO_4^- в кислой среде ($E^0 = +1{,}51в$) может окислять все стоящие ниже (в третьей графе) восстановители, например Cl^-, Br^-, Fe^{2+}, I^-, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, Sn^{2+}, S^{2+} и т. д.; $Cr_2O_7^{2-}$ ($E^0 = +1{,}33в$) может также окислять все указанные восстановители, за исключением Cl^-, поскольку пара $Cl_2/2Cl^-$ имеет такой же стандартный потенциал, как и пара * $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$. Точно так же $Cr_2O_7^{2-}$ не может окислять Mn^{2+} до MnO_4^-. Наоборот, Cr^{3+} способен восстанавливать MnO_4^- до Mn^{2+}.

Рассматриваемое правило дает возможность, пользуясь таблицей стандартных потенциалов, предвидеть направление течения различных окислительно-восстановительных реакций, выбирать подходящие окислители и восстановители и решать ряд других важных для аналитической практики вопросов.

Стандартные потенциалы дают представления о возможном направлении окислительно-восстановительных химических реакций, однако в реальных условиях это направление может быть иным по следующим причинам. Окислительно-восстановительные системы, в зависимости от скорости реакций, протекающих на электродах, подразделяются на обратимые и необратимые. Стандартные потенциалы обратимых систем измерены непосредственно описанным выше способом, тогда как стандартные потенциалы необратимых систем в большинстве случаев находят путем термодинамических расчетов. Вследствие этого на практике их величины оказываются иными, так как на них оказывают большое влияние многие факторы. Например, для необратимых систем не наблюдается закономерного изменения потенциала в соответствии с изменением концентрации компонентов системы, и расчеты, проведенные с использованием стандартных окислительных потенциалов и концентраций компонентов, носят скорее иллюстративный характер, чем отвечают действительным данным. Поэтому гораздо большее практическое значение имеют формальные (реальные) потенциалы окислительно-восстановительных систем. Формальные потенциалы ($E_ф$) находят измерением э. д. с. гальванического элемента, в котором начальные концентрации компонентов окислительно-восстановительной системы равны единице, дальнейшие изменения концентраций за счет ионной силы раствора, концентрации водородных ионов, комплексообразования и т. п. не учитываются; иначе говоря, формальные потенциалы системы устанавливаются в тех условиях, при которых предполагается проводить соответствующие химические реакции. Это дает более точное представление об ожидаемом направлении окислительно-восстановительной реакции. Из сказанного можно сделать вывод, что если окислительно-восстановительные системы имеют лишь один стандартный потенциал, то для них возможно существование многих формальных потенциалов в зависимости от условий среды. В качестве примера рассмотрим окислительно-восстановительную систему Fe^{3+}/Fe^{2+}. Стандартный потенциал этой системы равен $E^0 = 0{,}77в$, однако в 1 *М* растворе $HClO_4$ или HNO_3 HCl и H_2SO_4 при равенстве начальных концентраций Fe^{3+} и Fe^{2+} (0,1 *М*) соответствующие формальные потенциалы $E_ф$ равны 0,70, 0,65 и 0,61 *в*, хотя в процессе окисления — восстановления ионы водорода не участвуют:

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

Причиной этого является различная степень связывания Fe^{3+} и Fe^{2+} в комплексы (закомплексованность) в перечисленных средах. Подобные примеры можно привести и для других окислительно-восстановительных систем; так, для пары $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ $E^0 = 0{,}366$ *в*, между тем как в 1 *М* $HClO_4$ или в HCl формальный потенциал резко возрастает и становится равным + 0,71 *в*. Это объясняется тем, что, хотя H^+ ионы в реакции окисления — восстановления не участвуют, они сильнее связывают ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ в $H[Fe(CN)_6]^{3-}$, $H_2[Fe(CN)_6]^{2-}$ вплоть до $H_4[Fe(CN)_6]$, чем ионы $[Fe(CN)_6]^{3-}$, так как $H_3[Fe(CN)_6]$ более сильно ионизирует, чем $H_4[Fe(CN)_6]$.

§ 88. Влияние концентраций и реакции среды

Зависимость между окислительно-восстановительным потенциалом (E) какой-либо данной пары и концентрациями (точнее, активностями) соответствующих окисленной [Ок] и восстановленной [Вос] форм выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ок]}{[Вос]}$$

где E^0 — стандартный потенциал данной пары; R — газовая постоянная [равная 8,313 *дж/(моль · град)*]; T — абсолютная температура, °К; F — число Фарадея (96 500 *кулон/г-экв*); n — число электронов (теряемых или получаемых).

Если подставить числовые значения констант и от натуральных логарифмов перейти к десятичным, то для комнатной

* Сказанное справедливо, однако, лишь в тех случаях, когда концентрации H^+ и Cl^- в растворе соответствуют тем, при которых определяются величины стандартных потенциалов соответствующих пар. При достаточно больших концентрациях происходит окисление Cl^-.

температуры (20 °С) получим:

$$E = E^0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Вос}]}$$

Так, для пары Fe^{3+}/Fe^{2+}:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77 + \frac{0{,}058}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Если, например, $[Fe^{3+}] = 1$ *г-ион/л*, а $[Fe^{2+}] = 0{,}0001$ *г-ион/л*, то:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77 + 0{,}058 \lg \frac{1}{10^{-4}} = 1{,}002\ в$$

В общем случае, если в окислительно-восстановительной реакции на электроде участвуют наряду с двумя формами окислительно-восстановительной пары другие компоненты, которые при этом не меняют свою степень окисления

$$aA + bB + cC + \ldots + ne \rightleftarrows dD + fF + \ldots$$

то уравнение Нернста записывается в следующем виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [B]^b [C]^c}{[D]^d [F]^f}$$

При этом, если некоторые из компонентов представляют собой твердую фазу, газообразное вещество, насыщающее раствор при постоянном давлении в одну атмосферу, либо молекулы вещества, концентрация которого настолько велика, что ее можно считать постоянной (например, молекулы растворителя), то они не фигурируют под знаком логарифма, так как их активности, будучи постоянными, входят в величину E^0, как это будет показано в приведенных дальше примерах.

Когда в уравнении реакции, происходящей при превращении окисленной формы в восстановленную, имеются стехиометрические коэффициенты, не равные единице, они входят в уравнение Нернста в качестве показателей степени при соответствующих концентрациях. Например, для пары $Br_2/2Br^-$ можно написать:

$$E_{Br_2/2Br^-} = 1{,}08 + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{[Br_2]}{[Br^-]^2}$$

В случае пар, подобных Zn^{2+}/Zn, где один из компонентов представляет собой практически нерастворимое в воде вещество (Zn), концентрация его является величиной постоянной и потому входит в величину E^0. Таким образом, для этой пары:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0 + \frac{0{,}058}{2} \lg [Zn^{2+}]$$

Очевидно, величина E^0 (равная −0,76 *в*) представляет собой тот потенциал, который пара Zn^{2+}/Zn имеет при $Zn^{2+} = 1$ *г-ион/л*, так как только при этом условии $\lg[Zn^{2+}] = 0$ и $E = E^0$.

Очень часто превращение окисленной формы анионов кислородсодержащих кислот в восстановленную сопровождается глубоким изменением их состава и происходит при участии H^+-ионов. Например, так при реакциях окисления перманганатом и бихроматом в кислой среде восстанавливаются MnO_4^- и $Cr_2O_7^{2-}$ ионы:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Ясно, что величина E зависит также и от концентрации H^+-ионов в растворе. Указанная величина концентрации входит в числитель дроби, стоящей под знаком логарифма, в степени, равной соответствующему стехиометрическому коэффициенту, например *;

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0 + \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = E^0 + \frac{0{,}058}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

Из уравнений видно, что концентрация H^+ особенно сильно влияет здесь на величину окислительно-восстановительного потенциала раствора, а следовательно, и на его окислительно-восстановительную активность.

Если концентрации отдельных компонентов каких-либо окислительно-восстановительных пар изменять, то будут изменяться и их потенциалы. При этом может случиться, что та из пар, стандартный потенциал которой больше, приобретет в результате такого изменения меньший потенциал, чем другая пара.

Следовательно, и направление реакции между такими парами станет обратным тому, которое ожидается на основании их положения в таблице стандартных потенциалов.

Приведем примеры, иллюстрирующие сказанное. В титриметрическом анализе медь определяют иодометрическим методом, основанным на реакции:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \longrightarrow 2CuI\downarrow + I_2$$

В этой реакции участвуют пары Cu^{2+}/Cu^+ ($E^0 = +0{,}15$ *в*) и $I_2/2I^-$ ($E^0 = +0{,}54$ *в*). Судя по величинам стандартных потенциалов, следовало бы ожидать, что реакция должна протекать в обратном направлении:

$$2CuI + I_2 \longrightarrow 2Cu^{2+} + 4I^-$$

* Очевидно, при определении стандартного потенциала E^0 в этих случаях необходимо не только равенство концентраций окисленной и восстановленной форм в растворе, но и создание концентрации H^+, равной единице. Действительно, только тогда дробь, стоящая под знаком логарифма, будет равна единице, и $E = E^0$.

Причина подобного несоответствия между предположением, основанным на величинах стандартных потенциалов, и опытом объясняется, очевидно, тем, что здесь вследствие малой растворимости CuI сильно понижается концентрация Cu^+, и поэтому значительно изменяется значение потенциала пары Cu^{2+}/Cu^+. Таким образом, в расчете следует пользоваться стандартным потенциалом пары Cu^{2+}/CuI, равным $+0{,}86$ *в*, а не E^0 пары Cu^2/Cu^+. Согласно сказанному, окислительно-восстановительной реакцией на электроде является $Cu^{2+} + I^- + e \rightarrow CuI\downarrow$, для которой уравнение Нернста записывается в следующем виде:

$$E = E^0 + 0{,}058 \lg [Cu^{2+}][I^-]$$

Из этого уравнения видно, что в насыщенном растворе CuI при произведении концентраций (активностей) Cu^{2+} и I^-, равном единице, $E = E^0 = 0{,}86$ *в*. Поскольку величина 0,86 *в* больше величины стандартного потенциала пары $I_2/2I^-$ ($+0{,}54$ *в*), рассматриваемая реакция должна идти в направлении:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \longrightarrow 2CuI\downarrow + I_2$$

Такие случаи наблюдаются нередко. Причиной изменения направления реакции может являться не только понижение концентрации того или иного иона в растворе в результате образования малорастворимого соединения, но и связывание этого иона в достаточно прочный комплекс.

Например, реакция выделения свободного иода при действии на раствор иодида раствором соли железа (III):

$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_2$$

протекать не будет, если в раствор внести F^--ионы, которые связывают Fe^{3+} в комплексный ион $[FeF_6]^{3-}$ и тем самым понижают в растворе концентрацию окисленной формы в паре Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Как известно, на величину окислительно-восстановительного потенциала часто очень сильно влияет концентрация H^+-ионов в растворе; поэтому изменение направления окислительно-восстановительного процесса может быть иногда следствием изменения pH среды. Так, судя по величинам стандартных потенциалов пар $HAsO_4^{2-}/AsO_2^-$ ($+0{,}56$*в*) и $I_2/2I^-$ ($+0{,}54$*в*), между ними должна протекать реакция:

$$HAsO_4^{2-} + 2I^- + 3H^+ \longrightarrow AsO_2^- + I_2 + 2H_2O \qquad (1)$$

Эта реакция и происходит в действительности при тех концентрациях всех участвующих в реакции ионов, которые употребляют для определения стандартных потенциалов указанных пар. Допустим, что реакцию ведут в присутствии избытка $NaHCO_3$, который поддерживает pH раствора равным ~ 8. Вызванное этим уменьшение концентрации H^+-ионов до 10^{-8} *г-ион/л* на потенциале пары $I_2/2I^-$ не отразится. Наоборот, в случае пары $HAsO_4^{2-}/AsO_2^-$, где превращение окисленной формы в восстановленную происходит при участии H^+-ионов, как это видно из уравнения:

$$HAsO_4^{2-} + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons AsO_2^- + 2H_2O$$

окислительно-восстановительный потенциал понизится:

$$E_{HAsO_4^{2-}/AsO_2^-} = 0{,}56 + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{[HAsO_4^{2-}](10^{-8})^3}{[AsO_2^-]} =$$

$$= 0{,}56 - \frac{0{,}058 \cdot 24}{2} + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{[HAsO_4^{2-}]}{[AsO_2^-]}$$

$$E_{HAsO_4^{2-}/AsO_2^-} = -0{,}136 + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{[HAsO_4^{2-}]}{[AsO_2^-]}$$

Так как величина $-0{,}136$ *в* меньше стандартного потенциала пары $I_2/2I^-$, то в этих условиях уже не $HAsO_4^{2-}$ будут окислять I^- до I_2, а, наоборот, иод будет окислять AsO_2^- до $HAsO_4^{2-}$:

$$AsO_2^- + I_2 + 2H_2O \longrightarrow HAsO_4^{2-} + 3H^+ + 2I^- \qquad (2)$$

Таким образом, связывание H^+, происходящее при прибавлении $NaHCO_3$:

$$H^+ + HCO_3^- \longrightarrow H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

способствует течению реакции (2), при которой указанные ионы образуются. Наоборот, увеличение концентрации H^+-ионов, повышая потенциал пары $HAsO_4^{2-}/AsO_2^-$, способствовало бы течению реакции (1).

Этот вывод можно обобщить: *если H^+-ионы потребляются при реакции, ее нужно вести в кислой среде. Наоборот, если они образуются в результате течения реакции, их нужно связывать прибавлением щелочи* или веществ, подобных* $NaHCO_3$.

Насколько велико влияние, оказываемое величиной концентрации H^+ на ход окислительно-восстановительных реакций, в которых эти ионы участвуют, видно из следующего примера. Если к раствору KNO_2 прибавить раствор KI, то не произойдет никаких заметных изменений. Если же к полученной смеси добавить немного HCl, H_2SO_4 или даже слабую кислоту, например

* В рассмотренном примере прибавление щелочи недопустимо, так как в сильнощелочной среде происходит побочная реакция:

$$I_2 + 2OH^- \rightleftharpoons IO^- + I^- + H_2O$$

уксусную, то сейчас же начнется бурная реакция, сопровождающаяся выделением газа (NO) и образованием осадка (I_2):

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \longrightarrow I_2\downarrow + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

Хотя H^+-ионы имелись в растворе и до прибавления кислоты, но их концентрация ($\sim 10^{-7}$ *г-ион/л*), очевидно, была недостаточной для того, чтобы потенциал пары NO_2^-/NO превысил потенциал пары $I_2/2I^-$. Поэтому без подкисления эта реакция идти не могла. Вычисление по уравнению Нернста подтверждает справедливость этого объяснения. Подобных примеров, когда для течения окислительно-восстановительного процесса требуется создание определенной концентрации H^+, можно было бы привести много.

Нетрудно понять, что для изменения направления реакций требуется тем меньшее изменение концентрации какого-либо из реагирующих ионов или pH среды, чем меньше разность стандартных потенциалов соответствующих пар. Так, в реакции:

$$Pb^{2+} + Sn \rightleftarrows Pb + Sn^{2+}$$

которой соответствует разность стандартных потенциалов 0,01 *в*, достаточно понизить концентрацию Pb^{2+} по сравнению с концентрацией Sn^{2+} примерно в 10 раз, чтобы реакция пошла в обратном направлении. Наоборот, в реакции:

$$Cu^{2+} + Sn \rightleftarrows Cu + Sn^{2+}$$

где разность потенциалов равна 0,48 *в*, для подобного обращения реакции пришлось бы уменьшить концентрации Cu^{2+} приблизительно в 10^{17} или более раз.

Точно так же направление реакции:

$$HAsO_4^{2-} + 2I^- + 3H^+ \rightleftarrows AsO_2^- + I_2 + 2H_2O$$

для которой разность стандартных потенциалов равна 0,02 *в*, легко изменить, повышая pH раствора, так, чтобы она протекала справа налево. Но никаким изменением pH нельзя достигнуть такого обращения реакции:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

где разность потенциалов составляет 0,59 *в* *.

Из сказанного следует, что с *возможностью изменения направления реакции на противоположное приходится особенно считаться тогда, когда соответствующие пары имеют близкие по величине стандартные потенциалы.*

* Следует, впрочем, заметить, что невозможность изменения направления этой реакции зависит и от того, что сделать этот раствор щелочным нельзя, так как Fe^{3+} и Cr^{3+} были бы при этом осаждены в виде $Fe(OH)_3$ и $Cr(OH)_3$.

§ 89. Константы равновесия реакций окисления — восстановления

Возможность изменения направления реакций окисления — восстановления на прямо противоположное является, очевидно, следствием обратимости этих реакций. Обратимые реакции, как известно, приводят к установлению химического равновесия. Константу равновесия нетрудно рассчитать, зная стандартные потенциалы обеих окислительно-восстановительных пар.

Сделаем такой расчет для реакции:

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

константа равновесия которой равна:

$$K = \frac{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2}$$

Напишем прежде всего выражения для окислительно-восстановительных потенциалов пар Sn^{4+}/Sn^{2+} и Fe^{3+}/Fe^{2+}:

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}15 + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \quad (1)$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77 + 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (2)$$

Из этих уравнений видно, что по мере увеличения концентраций Sn^{4+} и Fe^{2+}-ионов и уменьшения концентраций Fe^{3+}- и Sn^{2+}-ионов в результате течения реакции потенциал первой пары, который был первоначально меньше, должен постепенно увеличиваться, а потенциал второй пары — уменьшаться. В конце концов эти потенциалы сравняются.

Но, как известно, переход электронов возможен только при наличии разности потенциалов и должен прекратиться при ее исчезновении. Следовательно, при

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$$

установится равновесие. Подставляя в это равенство значения $E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$ и $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ из уравнений (1) и (2), получим:

$$0{,}15 + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = 0{,}77 + 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

откуда

$$\frac{0{,}058}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} - 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}77 - 0{,}15$$

Второй член левой части полученного уравнения можно преобразовать:

$$0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{0{,}058}{2} 2 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2}$$

Коэффициент 0,058/2 можно вынести за скобки:

$$\frac{0{,}058}{2}\left(\lg\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}-\lg\frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2}\right)=0{,}77-0{,}15$$

откуда

$$\lg\frac{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2}=\frac{(0{,}77-0{,}15)\,2}{0{,}058}$$

Так как выражение, стоящее под знаком логарифма, — это константа равновесия рассматриваемой реакции, то:

$$\lg K=\frac{(0{,}77-0{,}15)\,2}{0{,}058}\approx 21$$

откуда $K\approx 10^{21}$.

Найденный результат показывает, что в состоянии равновесия произведение концентраций Sn^{4+} и Fe^{2+} в 10^{21} раз превышает произведение концентраций Sn^{2+} и Fe^{3+}.

Другими словами, *большое числовое значение константы равновесия свидетельствует о том, что соответствующая реакция протекает практически до конца.*

Используя приведенное вычисление константы равновесия K, получим для любого обратимого окислительно-восстановительного процесса (при 20 °С) следующее уравнение:

$$\lg K=\frac{(E^0_{\text{ок}}-E^0_{\text{вос}})\,n}{0{,}058} \qquad (4)$$

где $E^0_{\text{ок}}$ и $E^0_{\text{вос}}$ — стандартные потенциалы пар, соответствующих взятым окислителю E^0_1 и восстановителю (E^0_2); n — число электронов.

Из формулы (4) видно, что *константа равновесия должна быть тем больше, чем больше разность стандартных потенциалов обеих пар.*

Если эта разность велика, реакция идет практически до конца. Наоборот, при малой разности потенциалов химическое превращение взятых веществ до конца не дойдет. Для использования подобной реакции в аналитических целях необходимо подобрать концентрации участвующих в ней веществ или ионов так, чтобы реакция протекала возможно полнее до конца.

Так, реакцию, применяемую иногда для определения мышьяка(V):

$$HAsO_4^{2-}+2I^-+3H^+ \rightleftarrows AsO_2^-+2H_2O+I_2$$

ведут в сильнокислой среде и в присутствии большого избытка I^-, поскольку соответствующая реакции разность потенциалов (0,02 *в*) мала и константа равновесия составляет всего ~ 10.

Согласно закону действия масс то и другое способствует более полному течению реакции в нужном направлении. Выше уже указывалось, что эту реакцию можно заставить протекать в противоположном направлении, прибавляя избыток $NaHCO_3$, создающий в растворе pH $\approx$ 8. Так как $E_{HAsO_4^{2-}/AsO_2^-}$ при этом pH составляет всего +0,096 *в*, т. е. значительно меньше $E_{I_2/2I^-}$ (+0,54 *в*), реакция в этих условиях идет практически до конца, давая возможность количественно определять мышьяк(III) путем титрования исследуемого раствора раствором иода.

Уравнение:

$$\lg K=\frac{(E^0_{\text{ок}}-E^0_{\text{вос}})\,n}{0{,}058}$$

подтверждает справедливость правила, согласно которому окислительно-восстановительные реакции (в условиях, соответствующих применяемым для определения стандартных потенциалов) идут всегда в направлении образования менее сильных окислителей и восстановителей, чем исходные.

Действительно, если взятые окислитель и восстановитель соответственно сильнее восстановителя и окислителя, образующихся при реакции, это значит, что $E^0_{\text{ок}}-E^0_{\text{вос}}>0$. В таком случае $\lg K>0$ и $K>1$. Это показывает, что произведение концентраций веществ, образующихся в результате реакции, при равновесии больше, чем произведение концентрации непрореагировавших веществ, т. е. что реакция идет в направлении слева направо (→) и при достаточно большой разности стандартных потенциалов дойдет практически до конца. Наоборот, если $E^0_{\text{ок}}<E^0_{\text{вос}}$, т. е. если исходные окислитель и восстановитель слабее тех, которые должны получиться при реакции, то $\lg E<0$ и $K<1$. Это значит, что реакция имеет тенденцию идти в противоположном направлении (←), и притом тем полнее, чем больше абсолютная величина разности стандартных потенциалов обеих пар.

§ 90. Кривые титрования по методу окисления — восстановления

При редоксиметрическом титровании концентрации участвующих в реакции веществ или ионов все время изменяются. Должен, следовательно, изменяться и окислительно-восстановительный потенциал раствора (E), подобно тому, как при титровании по методу кислотно-основного титрования все время изменяется pH раствора. Если величины окислительно-восстановительных потенциалов, соответствующие различным моментам титрования, наносить на график, то получаются кривые титрования, аналогичные кривым, получаемым по методу кислотно-основного титрования.

В качестве примера рассчитаем и построим кривую титрования соли железа(II) перманганатом в кислой среде. Ионное уравнение этой реакции таково:

$$5Fe^{2+}+MnO_4^-+8H^+ \rightleftarrows 5Fe^{3+}+Mn^{2+}+4H_2O$$

В любой из моментов титрования раствор всегда содержит две окислительно-восстановительные пары: Fe^{3+}/Fe^{2+} и MnO_4^-/Mn^{2+}. Следовательно, для вычисления величин E имеются два уравнения:

$$E = 0{,}77 + \frac{0{,}058}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (1)$$

$$E = 1{,}51 + \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \quad (2)$$

Учитывая, однако, что потенциал в растворе, содержащем две окислительно-восстановительные системы, удовлетворяет обоим уравнениям, для расчета можно пользоваться любым из них, смотря по тому, что удобнее. Пока оттитровано еще не все железо(II), концентрации Fe^{3+} и Fe^{2+} для любого момента титрования вычислить очень легко. Концентрации оставшихся, не вошедших в реакцию MnO_4^--ионов, вычислить гораздо труднее, так как приходится использовать константу равновесия данной окислительно-восстановительной реакции, которая должна быть известна, и учитывать концентрации Fe^{3+}, Fe^{2+} и Mn^{2+} в каждый момент титрования.

Поэтому удобнее пользоваться уравнением (1). Наоборот, при введении избытка перманганата легко вычисляются концентрации MnO_4^- и Mn^{2+} в растворе и гораздо труднее — концентрация оставшихся, не вошедших в реакцию Fe^{2+}-ионов; поэтому для вычисления E следует применять уравнение (2).

Естественно, рассчитывая первую точку на кривой титрования до прибавления перманганата в раствор, нужно учитывать, что в растворе не могут присутствовать только Fe^{2+}-ионы, а всегда в той или иной ничтожно малой концентрации присутствуют и Fe^{3+}-ионы. Поэтому для расчета первой точки на кривой титрования можно взять любое малое отношение $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$, например 1/10 000, 1/1000 и т. п.

На самом деле, если считать, что в растворе совершенно отсутствует одна из форм окислительно-восстановительной пары, потенциал согласно уравнению Нернста должен быть равен $+\infty$ или $-\infty$, что невозможно. С другой стороны, как было сказано выше, растворитель (в данном случае вода) способен окисляться и восстанавливаться, в результате при весьма большом или малом начальном значении потенциала системы приходят в равновесие и возникает концентрация отсутствовавшей сопряженной формы окислительно-восстановительной пары, при которой раствор приобретает некоторое конечное значение потенциала. Этот потенциал невозможно вычислить, но можно экспериментально измерить. По этой причине при вычислении кривых титрования редоксиметрии обычно не приводят значение потенциала для точки, соответствующей моменту, когда в исследуемый раствор еще не прибавлен титрант.

Вычислим потенциал раствора для момента, когда к 100 *мл* раствора $FeSO_4$ прибавлено 50 *мл* раствора $KMnO_4$ данной нормальности. Очевидно, в рассматриваемый момент только 50% Fe^{2+}-ионов, находившихся в 100 *мл* взятого раствора, перешло в Fe^{3+}. Поэтому можно написать *:

$$E = 0{,}77 + \frac{0{,}058}{1} \lg \frac{50}{50} = 0{,}77\ в$$

Особенный интерес представляют те точки на кривой титрования, которые соответствуют 0,1 *мл* недостатка и 0,1 *мл* избытка $KMnO_4$, так как они определяют собой величину скачка потенциала около точки эквивалентности. Вычислим первую из этих точек (начало скачка). Поскольку в этот момент прилито 99,9 *мл* $KMnO_4$, т. е. на 0,1 *мл* меньше, чем требуется по уравнению реакции, в растворе осталось неоттитрованным железо(II) в объеме 0,1 *мл* и оттитровано (т. е. превращено в Fe^{3+}) все остальное количество Fe^{2+}, находившееся в объеме 99,9 *мл* первоначального раствора. Следовательно, для этого момента:

$$E = 0{,}77 + \frac{0{,}058}{1} \lg \frac{99{,}9}{1} = 0{,}944\ в$$

Найдем теперь величину E в конце скачка, т. е. при введении 100,1 *мл* раствора перманганата; из этого количества 100 *мл* затрачено на реакцию с Fe^{2+}, т. е. MnO_4^- восстановлен до Mn^{2+}. В виде MnO_4^- осталось то количество перманганата, которое содержалось в прибавленном избытке (0,1 *мл*) раствора. Следовательно, отношение $[MnO_4^-]/[Mn^{2+}]$ в этот момент равно 0,1 : 100 и

$$E = 1{,}51 + \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{0{,}1\,[H^+]^8}{100}$$

Если принять, что концентрация H^+-ионов в растворе равна 1 *г-ион/л*, то получим:

$$E = 1{,}51 + \frac{0{,}058}{5} \lg 10^{-3} = 1{,}475\ в$$

Следовательно, скачок потенциала, обнаруживаемый в этих пределах титрования, будет равен $1{,}475 - 0{,}944 = 0{,}531$ *в*.

Вычислим, наконец, величину E в точке эквивалентности. Для этого в приведенных выше выражениях (1) и (2) уравняем коэффициенты при членах, содержащих логарифмы [путем умножения

* Поскольку в уравнение Нернста входит *отношение* концентраций $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$, его можно заменять равным по величине отношением объемов оттитрованной и неоттитрованной части исследуемого раствора (в данном случае первоначальный объем раствора равен 100 *мл*, а это отношение равно 50 : 50).

По той же причине пренебрежение изменением объема, происходящим в растворе во время титрования, здесь никакой погрешности не вносит.

уравнения (2) на 5]. После этого оба уравнения почленно сложим *:

$$E = 0{,}77 + 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$+ \quad 5E = 5 \cdot 1{,}51 + 0{,}058 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

$$6E = 0{,}77 + 5 \cdot 1{,}51 + 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-]}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]} \qquad (3)$$

Так как в точке эквивалентности MnO_4^--ионы вводятся в раствор в количестве, соответствующем уравнению реакции $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftarrows 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$, то и при равновесии на каждый оставшийся в растворе MnO_4^--ион должно приходиться $5Fe^{2+}$-ионов. Следовательно, в точке эквивалентности концентрация Fe^{2+} в пять раз больше концентрации MnO_4^-, т. е.:

$$[Fe^{2+}] = 5[MnO_4^-]$$

В то же время:

$$[Fe^{3+}] = 5[Mn^{2+}]$$

Поделив второе из этих равенств на первое, получим:

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} \quad \text{и} \quad \frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-]}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]} = 1$$

А так как $\lg 1 = 0$, из уравнения (3) следует:

$$6E = 0{,}77 + 5 \cdot 1{,}51$$

$$E = \frac{0{,}77 + 5 \cdot 1{,}51}{6} = 1{,}387\ в$$

В общем виде, если стандартные потенциалы пар, соответствующие взятым окислителю и восстановителю, равны $E^0_{Ок}$ и $E^0_{Вос}$, а стехиометрические коэффициенты при них — a и b, то окислительно-восстановительный потенциал раствора в точке эквивалентности равен **:

$$E = \frac{bE^0_{Ок} + aE^0_{Вос}}{a + b}$$

* Концентрация H^+ принята равной 1 M. В обоих уравнениях величина E представляет собой окислительно-восстановительный потенциал данного раствора и имеет, следовательно, одно и то же значение.

** Если представить происходящую при титровании реакцию в виде схематического уравнения $a\,Ок_1 + b\,Вос_2 \rightleftarrows a\,Вос_1 + b\,Ок_2$, то отношение концентраций в точке эквивалентности равно:

$$\frac{[Вос_1]}{[Ок_1]} = \frac{[Ок_2]^{a+b}}{[Вос_2]} = \sqrt{K}$$

где K — константа равновесия реакции.

На рис. 57 показана рассматриваемая кривая титрования, а в табл. 21 приведен ее расчет. Кривая редоксиметрического титрования имеет, в общем, такой же вид, какой имеют и кривые титрования по методам, основанным на реакциях соединения ионов. Вблизи точки эквивалентности здесь тоже наблюдается резкий скачок потенциалов. Наоборот, другие участки кривой идут полого, т. е. величина E изменяется при титровании очень медленно. Наличием скачка на кривой титрования можно воспользоваться для точного фиксирования точки эквивалентности с помощью индикаторов (см. § 91).

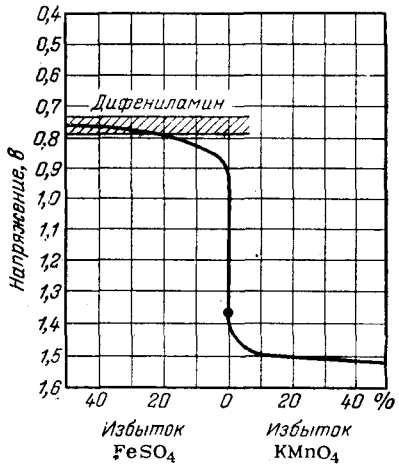


Рис. 57. Кривая титрования раствора $FeSO_4$ перманганатом (при $[H^+] = 1$).

В то же время кривые редоксиметрического титрования обычно не зависят от разбавления раствора, поскольку в уравнение Нернста входит отношение концентраций окисленной и восстановленной форм, которое с разбавлением раствора не изменяется *.

Все это справедливо только тогда, когда стехиометрические коэффициенты для окисленной и восстановленной форм в каждой из пар одинаковы. Иначе степени, в которые возводят концентрации ионов, находящиеся в числителе и знаменателе дроби под знаком логарифма, будут различными. Вследствие этого с разбавлением раствора как эта дробь, так и потенциал раствора E будут изменяться. Действительно, в этом случае числитель и знаменатель дроби, стоящей под знаком логарифма, придется возводить в разные степени, и потому изменение концентраций при разбавлении раствора скажется на величине потенциала. Так, при бихроматометрическом определении железа(II) при титровании происходит реакция:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Окислительно-восстановительный потенциал пары $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ выражается формулой:

$$E = E^0 + \frac{0{,}058}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

Если разбавить раствор вдвое, то отношение $[Cr_2O_7^{2-}]/[Cr^{3+}]$ не останется неизменным, а возрастет в 2 раза. Кроме того, на потенциале сильно скажется также понижение концентрации H^+. Влияние последнего обстоятельства следует учитывать и во всех других случаях, когда H^+-ионы участвуют в реакции,

* При работе редоксиметрическим методом именно поэтому можно пользоваться более разбавленным раствором, чем при работе методом кислотно-основного титрования.

происходящей при титровании. Независимость кривой титрования от концентраций будет здесь наблюдаться лишь при условии, если величина $[H^+]$ поддерживается практически постоянной.

Таблица 21. **Изменение величины окислительно-восстановительного потенциала при титровании 100 *мл* раствора $FeSO_4$ раствором $KMnO_4$ той же нормальности ($[H^+] = 1$)**

Прибавлено $KMnO_4$, *мл*	Избыток, *мл*		$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$	$\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$	Вычисления	Окислительно-восстановительный потенциал E, *в*
	$FeSO_4$	$KMnO_4$				
50	50	—	50 : 50 = 1	—	$E = 0{,}77$	0,770
91	9	—	91 : 9 ≈ 10	—	$E = 0{,}77 + 0{,}058 \lg 10$	0,828
99	1	—	99 : 1 ≈ 100	—	$E = 0{,}77 + 0{,}058 \lg 100$	0,886
99,9	0,1	—	99,9 : 0,1 ≈ ≈ 1000	—	$E = 0{,}77 + 0{,}058 \lg 1000$	0,944*
100 (точ. экв.)	—	—	—	—	$E = \frac{0{,}77 + 5 \cdot 1{,}51}{5 + 1}$	1,387 *
100,1	—	0,1	—	0,1 : 100 = = 0,001	$E = 1{,}51 + \frac{0{,}058}{5} \lg 0{,}001$	1,475
101,0	—	1,0	—	1 : 100 = 0,01	$E = 1{,}51 + \frac{0{,}058}{5} \lg 0{,}01$	1,487
110,0	—	10	—	10 : 100 = 0,1	$E = 1{,}51 + \frac{0{,}058}{5} \lg 0{,}1$	1,498
200,0	—	100	—	100 : 100 = 1	$E = 1{,}51 + \frac{0{,}058}{5} \lg 1$	1,510

* Точка эквивалентности здесь не лежит в середине скачка, так как в этой реакции стехиометрические коэффициенты не равны друг другу.

Независимость кривой титрования от разбавления при одинаковых стехиометрических коэффициентах выгодно отличает редоксиметрическое титрование, например, от кислотно-основного титрования. Кроме того, область скачка на кривой редоксиметрического титрования можно значительно расширить, если один из образующихся при реакции ионов связывать в комплекс, чем иногда успешно пользуются на практике (см. § 91).

Предположим, например, что в раствор вводят какие-либо ионы (PO_4^{3-}, F^- и т. д.), связывающие Fe^{3+}-ионы в достаточно прочный комплекс: $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$, $[FeF_6]^{3-}$ и т. д. При этом уменьшатся значения ординат точек кривой титрования до начала перегиба, вычисляемые по формуле:

$$E = 0{,}77 + 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

и область скачка будет начинаться при меньшем значении E, чем это было бы без введения указанных ионов. Если, например, вследствие присутствия этих ионов концентрация Fe^{3+} в растворе понизится в 10 000 раз, то скачок потенциала на кривой титрования начнется уже не при $E = 0{,}944$ *в*, а при

$$E = 0{,}77 + 0{,}058 \lg \frac{99{,}9}{1{,}1 \cdot 10^4} = 0{,}712 \text{ в}$$

Окончится он, как и раньше, при $E = 1{,}475$ *в*. Таким образом, область скачка на кривой титрования в результате комплексообразования окажется сильно расширенной.

Как ранее было сказано, данные расчетов кривой титрования Fe^{2+} перманганатом (см. табл. 21) не являются реальными, так как система MnO_4^-/Mn^{2+} электрохимически необратима в отличие от системы Fe^{3+}/Fe^{2+}. И если изменение потенциала, когда железо оттитровано до 99,9%, практически совпадает с теоретически рассчитанным, то теоретически рассчитанные потенциалы для точки эквивалентности и для последующих точек не соответствуют тем значениям, которые наблюдаются в реальных условиях. Реальный скачок потенциала (рис. 58) имеет намного меньшее значение (AB), чем теоретически рассчитанное. Поэтому, если титрование завершить по достижении теоретически рассчитанной величины потенциала (C) точки эквивалентности, то раствор соли железа(II) будет перетитрован (точка D). Фактически потенциал точки эквивалентности не отвечает величине 1,387 *в* (точка C), а находится в пределах AB и имеет меньшее значение. Несмотря на это, скачок потенциала достаточно велик, и конечная точка титрования практически отвечает точке эквивалентности. То же самое можно сказать о титровании железа(II) бихроматом, так как система $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ тоже необратима. Поэтому следует всегда с осторожностью пользоваться термодинамическими значениями стандартных потенциалов при расчете кривых титрования. Это особенно важно для правильного выбора индикаторов.

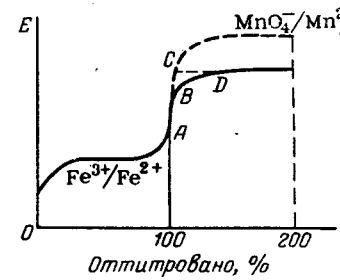


Рис. 58. Кривая титрования железа (II) перманганатом.

§ 91. Индикаторы, применяемые в редоксиметрии

Переходя к рассмотрению индикаторов, применяемых при титровании по методу окисления — восстановления, отметим, прежде всего, что в отдельных случаях оказывается возможным обойтись без них.

Подобное *безындикаторное титрование* возможно, например, при окислении различных восстановителей перманганатом, особенно в кислой среде. Как известно, малиново-фиолетовая окраска MnO_4^- при этом исчезает в результате восстановления этого иона до почти бесцветного Mn^{2+}. Когда весь восстановитель будет

оттитрован, одна лишняя капля перманганата окрасит раствор в явственно розовый цвет.

Без индикатора можно также титровать восстановители раствором иода, поскольку присущая ему темно-бурая окраска исчезает в результате восстановления I_2 до I^-, и раствором соли церия(IV), так как он окрашен в желтый цвет, а соли церия(III) бесцветны. Однако результаты титрования получаются менее точными, чем при титровании перманганатом, потому что окраска перечисленных веществ менее интенсивна, чем окраска $KMnO_4$. Поэтому в редоксиметрическом титровании, как правило, применяют индикаторы.

Индикаторы для редоксиметрических титрований по их действию можно разделить на две группы.

1. Индикаторы, которые вступают в специфическую реакцию с окислителем или восстановителем. Например, а) SCN^- является индикатором на Fe^{3+}, так как образует с ним окрашенные в красный цвет комплексные ионы $[FeSCN]^{2+}$, $[Fe(SCN)_2]^+$ и т. д.; б) крахмал является прекрасным индикатором на I_2, так как образует с иодом смешанные адсорбционные и комплексные соединения ярко-синего цвета.

2. Индикаторы, у которых перемена окраски не зависит от специфических свойств окислителя или восстановителя, реагирующих между собой при титровании, а связана с достижением титруемым раствором определенного окислительно-восстановительного потенциала. Такие индикаторы называются окислительно-восстановительными или редокс-индикаторами.

Из сказанного ясно, что *окислительно-восстановительные индикаторы представляют собой вещества, способные обратимо окисляться или восстанавливаться, причем окисленная и восстановленная формы их имеют различную окраску.*

Если обозначить эти формы схематически через $Ind_{Ок}$ и $Ind_{Вос}$, то их превращения друг в друга можно представить при помощи следующего уравнения:

$$Ind_{Ок} + ne \rightleftharpoons Ind_{Вос}$$

Очевидно, система, состоящая из $Ind_{Ок}$ и $Ind_{Вос}$, представляет собой окислительно-восстановительную пару. Применяя к ней уравнение Нернста, получим:

$$E = E^0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[Ind_{Ок}]}{[Ind_{Вос}]} \qquad (1)$$

где E^0 — стандартный потенциал данной пары, т. е. потенциал, отвечающий случаю, когда $[Ind_{Ок}] = [Ind_{Вос}]$.

Если к раствору какого-либо восстановителя (или окислителя) прибавить 1—2 капли раствора того или иного окислительно-восстановительного индикатора, то установится соответствующее потенциалу раствора отношение между концентрациями окисленной и восстановленной форм индикатора. При этом раствор приобретет соответствующую данному отношению окраску. Если такой раствор титровать каким-либо окислителем (или восстановителем), то величина потенциала E будет изменяться. Соответственно будет меняться также и отношение $[Ind_{Ок}]/[Ind_{Вос}]$. Однако, как и для индикаторов метода кислотно-основного титрования, не всякое изменение этого отношения наш глаз воспринимает как изменение окраски. Если принять, что присутствие одной из различно окрашенных форм индикатора глаз перестает замечать тогда, когда концентрация ее становится в 10 раз меньше, чем концентрация другой формы, то для области перехода окислительно-восстановительного индикатора получим следующие пределы значений E:

$$E_1 = E^0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{1}{10} = E^0 - \frac{0{,}058}{n} \text{ (окраска } Ind_{Вос})$$

$$E_2 = E^0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{10}{1} = E^0 + \frac{0{,}058}{n} \text{ (окраска } Ind_{Ок})$$

Следовательно, интервал перехода (pT) описывается уравнением

$$pT = E^0 \pm \frac{0{,}058^*}{n} \qquad (2)$$

Таким образом, интервал перехода индикатора лежит между значениями двух потенциалов, один из них на $0{,}058/n$ больше, другой на $0{,}058/n$ меньше, чем его стандартный потенциал.

В случае индикатора дифениламина, для которого $E^0 = +0{,}76$ *в*, а $n = 2$, интервал перехода лежит в пределах

$$\text{от } E_1 = 0{,}76 - \frac{0{,}058}{2} \approx 0{,}73 \text{ в}$$

$$\text{до } E_2 = 0{,}76 + \frac{0{,}058}{2} \approx 0{,}79 \text{ в}$$

Приведем несколько примеров редокс-индикаторов.

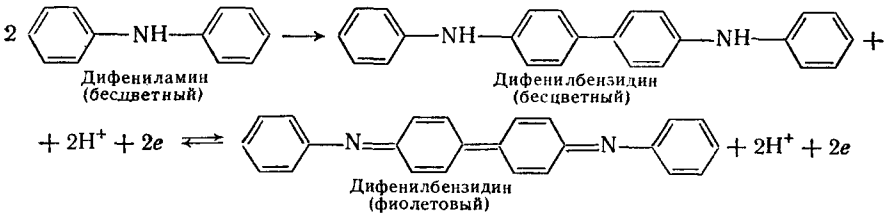
Дифениламин является одним из первых редокс-инфакторов, описанных в литературе; E^0 дифениламина 0,76 *в* при pH = 0.

---

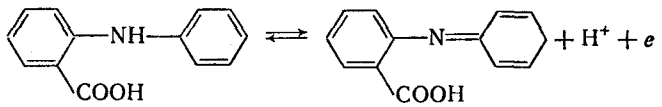
* Формула (2), очевидно, совершенно аналогична формуле интервала перехода для индикаторов в методе кислотно-основного титрования:

$$pH = pK \pm 1$$

Дифениламин вначале необратимо окисляется до дифенилбензидина, который обратимо окисляется до дифенилбензидина фиолетового:



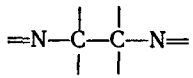
N-Фенилантраниловая кислота. Стандартный потенциал E^0 этого индикатора равен 1,08 *в*; переход окраски от бесцветной к красно-фиолетовой обратим:



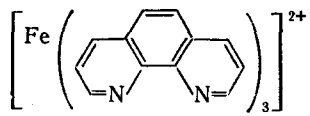
Реакция окисления аналогична реакциям, протекающим с другими дифениламинами.

Ферроин. Этот индикатор принадлежит к группе очень интересных индикаторов, которые представляют собой комплексы неорганических ионов с органическими реагентами.

Из индикаторов этого типа наиболее изучены комплексные соединения железа с органическими веществами, молекулы которых содержат группу:



Ферроин — комплексное соединение 1,10-фенантролина (*о*-фенантролин) с железом (II), окрашенное в ярко-красный цвет:



При окислении ферроина образуется комплексное соединение Fe^{III}, имеющее бледно-голубой цвет:

$$[Fe^{II}(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+} \rightleftarrows [Fe^{III}(C_{12}H_8N_2)_3]^{3+} + e$$

красный — голубой

Потенциал перехода окраски зависит от $[H^+]$; в 1 *М* H_2SO_4 $E^0 = 1{,}06$ *в*.

Некоторые окислительно-восстановительные индикаторы приведены в табл. 22.

Чтобы окраска окислительно-восстановительного индикатора изменялась при титровании резко и индикаторная ошибка титрования была незначительной, интервал перехода индикатора должен находиться в пределах скачка потенциалов на кривой титрования.

При титровании Fe^{II} бихроматом:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

скачок титрования лежит в интервале значений потенциалов от $E = 0{,}944$ до $E = 1{,}302$ *в*, поэтому титровать, например с дифениламином, нельзя из-за очень большой индикаторной ошибки. Однако если ввести в титруемый раствор H_3PO_4, то потенциал начала скачка резко понижается, и область перехода окраски дифениламина находится в пределах скачка потенциала на кривой титрования. В этом случае можно титровать железо бихроматом в присутствии данного индикатора. Если же H_3PO_4 не прибавлять, то нужно употреблять индикаторы, имеющие бо́льшее значение E^0, например фенилантраниловую кислоту.

Таблица 22. **Окислительно-восстановительные индикаторы**

Индикатор	Окраска		E^0 при $[H^+]=1$, *в*
	$Ind_{Ок}$	$Ind_{Вос}$	
Дифениламин	Сине-фиолетовый	Бесцветный	+0,76
Дифениламинсульфоновая кислота	Красно-фиолетовый	Бесцветный	+0,84
Фенилантраниловая кислота	Красно-фиолетовый	Бесцветный	+1,08
о-Фенантролин-Fe^{2+}-комплекс (ферроин)	Бледно-голубой	Красный	+1,06
о, *о*′-Дифениламинкарбоновая кислота	Сине-фиолетовый	Бесцветный	+1,26

Основной недостаток окислительно-восстановительных индикаторов в том, что в зависимости от pH раствора обычно изменяется значение потенциала, при котором наблюдается переход индикатора из одной формы в другую. Изменение окраски некоторых окислительно-восстановительных индикаторов происходит довольно медленно, нередко образуются промежуточные соединения.

До введения в аналитическую практику окислительно-восстановительных индикаторов титрование часто проводили с внешними индикаторами. Например, Fe^{2+} титровали бихроматом с внешним индикатором $K_3[Fe(CN)_6]$.

Внешние индикаторы отличаются от внутренних тем, что их не вводят в исследуемый раствор, а применяют для капельных проб на присутствие

определяемого иона. Так, в данном случае $K_3[Fe(CN)_6]$ является реактивом на Fe^{2+}, с которым образует темно-синий осадок турнбулевой сини *:

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

При титровании капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ помещают на фарфоровую (или стеклянную **) пластинку. Пробы титруемого раствора отбирают стеклянной трубочкой с оттянутым в тонкий капилляр концом и смешивают их с каплями реактива. Можно также наносить капли титруемого раствора на фильтровальную бумагу, пропитанную раствором реактива и высушенную.

При первом титровании капельные пробы делают через каждые 1—2 *мл* до тех пор, пока титруемый раствор не станет образовывать синее окрашивание с $K_3[Fe(CN)_6]$. Установив, таким образом, примерно требуемый объем раствора $K_2Cr_2O_7$, при повторном титровании пробы берут через каждые 0,1—0,2 *мл* только перед самым концом титрования. При третьем титровании окончательно устанавливают точный объем затрачиваемого на реакцию раствора $K_2Cr_2O_7$.

Погрешность вследствие изъятия части раствора на капельные пробы составляет ничтожно малую величину, которую можно не учитывать. Но титрование с внешними индикаторами менее удобно, чем с внутренними, и потому внешними индикаторами пользуются только в отсутствие внутренних индикаторов либо при титровании мутных или окрашенных растворов, когда внутренние индикаторы бесполезны.

§ 92. Скорость реакций окисления — восстановления

Окислительно-восстановительные реакции имеют ряд особенностей, затрудняющих их использование в титриметрическом анализе.

К этим особенностям относится, например, обратимость. Поэтому в некоторых случаях приходится тем или иным способом сдвигать равновесие в желаемом направлении. Другой особенностью является различная скорость разных окислительно-восстановительных реакций.

Зная E^0, можно лишь предвидеть возможность или невозможность прохождения окислительно-восстановительной реакции: данная система может быть окислена лишь такой системой, окислительно-восстановительный потенциал которой выше. Следует учитывать также и скорость протекания реакции: система может иметь очень высокий потенциал, но действовать как окислитель с очень малой скоростью, например для персульфата $E^0_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} = +2{,}0в$, однако этот окислитель реагирует с некоторыми восстановителями с такой малой скоростью, что ее можно считать равной нулю.

Как известно, медленно протекающие реакции непригодны для титрования, так как оно в этом случае не только затянулось бы, но не могло бы быть выполнено достаточно точно. Поэтому при

* Новое представление о составе турнбулевой сини приведено в книге Реми Г., Курс неорганической химии, т. II, Изд. «Мир», 1966, стр. 307.

** Под стеклянную пластинку следует подкладывать лист белой бумаги, чтобы окраска выступала отчетливее.

использовании таких реакций в объемном анализе необходимо их ускорять.

Есть ряд способов для увеличения скорости реакций. Рассмотрим их последовательно.

1. Повышение температуры. Как правило, с повышением температуры на каждые 10 *град* скорость реакции увеличивается в 2—3 раза. Таким образом, при повышении температуры в арифметической прогрессии скорость реакции увеличивается в геометрической прогрессии. Поэтому нередко реакция, практически не идущая при комнатной температуре, при нагревании протекает с достаточной скоростью. В качестве аналитически важного примера можно привести реакцию:

$$BrO_3^- + 3[SbCl_5]^{2-} + 6H^+ + 3Cl^- \longrightarrow Br^- + 3[SbCl_6]^- + 3H_2O$$

происходящую при титровании сурьмы(III) броматом калия в кислой среде. При комнатной температуре эта реакция протекает очень медленно. Титрование проводят при 70—80 °С, в этих условиях титрование проходит нормально, так как скорость реакции значительно увеличивается.

2. Изменение $[H^+]$ и концентраций реагирующих веществ. Так, медленно протекающая реакция:

$$6I^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

может быть ускорена повышением концентраций H^+- и I^--ионов в растворе.

Как известно, согласно закону действия масс скорость химических реакций в гомогенной (однородной) среде прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причем концентрации эти должны быть взяты в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам. Например, скорость (v) реакции:

$$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ \rightleftharpoons I_2 + 2H_2O$$

по закону действия масс должна равняться:

$$v = k\,[I^-]^2[H_2O_2][H^+]^2$$

где k — константа скорости реакции.

Если концентрации всех трех веществ сделать одинаковыми, равными C, то получим:

$$v = kC^5$$

Опыт показывает, однако, что в действительности скорость этой реакции пропорциональна не пятой степени концентрации, а квадрату ее, т. е. $v = kC^2$. Такие же отклонения от закона действия масс наблюдаются и при многих других окислительно-восстановительных реакциях.

Причина отклонений заключается в сложности этих реакций. Действительно, в процессе реакций часто происходит не только переход электронов, но и изменение состава участвующих в реакции ионов. Такое изменение состава наблюдается, например, при восстановлении анионов MnO_4^- и $Cr_2O_7^{2-}$ до катионов Mn^{2+} и Cr^{3+}. Сложные реакции проходят всегда через ряд промежуточных стадий, так что уравнения реакций не отражают действительного течения процесса, а являются лишь суммарными. Скорость же всего процесса зависит именно от скоростей течения отдельных промежуточных стадий и потому не может быть заранее определена на основании суммарного уравнения реакции.

Что многие окислительно-восстановительные процессы действительно должны проходить ряд промежуточных стадий, ясно из следующих соображений. Химические реакции в растворах происходят в моменты столкновений соответствующих ионов (или молекул) друг с другом. Вероятность столкновений при прочих равных условиях зависит от числа частиц, участвующих в данной реакции. Так, вероятность столкновений при так называемых бимолекулярных реакциях, происходящих между двумя ионами, например:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftarrows Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

должна быть гораздо большей, чем в случае тримолекулярных реакций, подобных следующим:

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

или

$$2Fe^{2+} + I_2 \rightleftarrows 2Fe^{3+} + 2I^-$$

при которых в одной точке пространства должно столкнуться одновременно 3 частицы. Вероятность четырех- и пятимолекулярных реакций настолько мала, что практически эти реакции не могут протекать. Все такие реакции должны неизбежно проходить через какие-то промежуточные стадии, каждая из которых представляет собой би- или тримолекулярную реакцию.

Обычно неизвестно, каковы именно эти промежуточные стадии. В отдельных случаях, однако, удается выяснить их и, таким образом, проследить действительное течение процесса. Например, реакция:

$$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ \rightleftarrows I_2 + 2H_2O \qquad (1)$$

является, судя по приведенному суммарному уравнению, пятимолекулярной. Экспериментально установлено, что в одной из промежуточных стадий ее происходит образование аниона иодноватистой кислоты IO^- по уравнению:

$$I^- + H_2O_2 \rightleftarrows IO^- + H_2O \qquad (2)$$

Далее, образовавшиеся IO^--ионы соединяются с H^+:

$$IO^- + H^+ \rightleftarrows HIO \qquad (3)$$

и, наконец, HIO, являющаяся энергичным окислителем, окисляет I^--ионы:

$$HIO + I^- + H^+ \rightleftarrows I_2 + H_2O \qquad (4)$$

Почленно складывая уравнения (2), (3) и (4), получаем суммарное уравнение реакции (1).

Очевидно, *скорость подобной сложной реакции определяется скоростью наиболее медленно протекающей промежуточной стадии ее.* Наиболее медленной стадией рассматриваемого окислительно-восстановительного процесса является реакция (2), а так как она бимолекулярная, скорость всего процесса должна быть пропорциональна квадрату концентрации, что и наблюдается на опыте.

Следовательно, отклонения от закона действия масс, наблюдаемые в отношении скоростей окислительно-восстановительных реакций, являются лишь кажущимися и объясняются существованием обычно точно неизвестных промежуточных стадий окислительно-восстановительных процессов.

3. Присутствие катализатора. Катализаторами называют вещества, которые изменяют скорость реакции. В растворе в присутствие катализатора протекает ряд промежуточных реакций, при этом образуются неустойчивые промежуточные вещества с высокой энергией (их называют по-разному: высшие окислы, промежуточные первичные окислы, свободные радикалы и т. п.). Эти промежуточные вещества разлагаются, и происходит регенерация катализатора. Таким образом, он в конечном счете химически не изменяется, хотя может участвовать в реакции. Это участие носит циклический характер. Различают положительные катализаторы, которые ускоряют реакции, и отрицательные, замедляющие их *.

Катализатором может быть постороннее вещество и может быть продукт реакции — автокатализ.

В качестве примера можно привести реакцию между оксалат-ионом и перманганатом. Эта реакция рассматривалась многими исследователями. Впервые она была детально изучена Н. А. Шиловым. Известно, что если смешать чистые, не содержащие примесей растворы щавелевой кислоты и перманганата калия $\left(E^0_{C_2O_4^{2-}/CO_2} = -0{,}49\,в,\ E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = +1{,}51\,в\right)$, то реакция, несмотря на большую разность потенциалов, практически не протекает, только спустя значительный промежуток времени реакция начинает протекать с большой скоростью. При титровании растворов

* Такие катализаторы называют ингибиторами.

оксалата перманганатом первые капли перманганата обесцвечиваются очень медленно, но потом реакция протекает очень быстро, и перманганат обесцвечивается мгновенно. Уже давно было замечено, что реакция протекает быстро лишь в том случае, если в растворе присутствуют Mn^{2+}-ионы. Эти явления можно понять, только учитывая происходящие каталитические процессы.

По современным представлениям, наиболее достоверным механизмом протекания этой реакции является следующий.

Если Mn^{2+} присутствует в растворе с самого начала, то реакция протекает в несколько стадий:

а) $MnO_4^- + Mn^{2+} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow MnO_4^{2-} + Mn^{III}C_2O_4^+$ (реакция быстрая)

Манганат-ион в кислом растворе быстро диспропорционирует:

б) $Mn^{VI} + Mn^{II} \longrightarrow 2Mn^{IV}$

$Mn^{IV} + Mn^{II} \longrightarrow 2Mn^{III}$

В растворах, содержащих MnO_4^- и Mn^{III}, не удается обнаружить достаточных концентраций ионов марганца других степеней окисления (Mn^{IV}, Mn^{V}, M^{VI}). Mn^{III} образует оксалатные комплексы состава $Mn(C_2O_4)_n^{(3-2n)}$ (где $n = 1, 2, 3$).

Эти комплексы медленно разлагаются с образованием Mn^{II} и CO_2. Если же концентрация Mn^{II} в растворе очень низка (начало титрования), то манганат медленно восстанавливается оксалатом:

$$Mn^{VI} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Mn^{IV} + 2CO_2$$

Mn^{IV} затем подвергается восстановлению до Mn^{III}:

$$2Mn^{IV} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Mn^{III} + 2CO_2$$

Таким образом, Mn^{II} играет роль катализатора в данной реакции, и пока его концентрация мала, реакция протекает медленно. Это типичный пример автокатализа.

4. Индуцированные реакции. Скорость химической реакции может резко изменяться при возникновении индуцированных (сопряженных) реакций.

Явление химической индукции известно более ста лет. Его изучали и изучают многие исследователи, так как возникновение индуцированных реакций служит источником многих ошибок в анализе. Сущность явления состоит в том, что некоторые окислительно-восстановительные реакции не протекают или протекают медленно. Предположим, что в растворе имеются вещества A и C, скорость реакции между которыми равна нулю.

Но если в растворе присутствует вещество B, которое взаимодействует с A с достаточной скоростью (первичная реакция):

$$A + B \longrightarrow AB$$

то реакция между A и C начинает протекать также быстро.

Таким образом, реакция между A и B вызывает (индуцирует) реакцию между A и C. A — принято называть актором, C — акцептором, B — индуктором.

Индуктор в отличие от катализатора обязательно принимает участие в первичной реакции и не регенерируется. В качестве примера индуцированных реакций рассмотрим реакцию титрования солей Fe^{2+} перманганатом:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Как видно из приведенного уравнения, реакция идет с участием H^+-ионов, и поэтому ее следует проводить в кислой среде. Однако для количественного протекания реакции далеко не безразлично, с какой кислотой вводят H^+-ионы. Опыт показывает, что при титровании в сернокислой среде расход перманганата строго соответствует содержанию Fe^{2+} и результат определения получается правильным. Наоборот, при титровании в присутствии HCl или хлоридов наблюдается повышенный расход $KMnO_4$. Это указывает на то, что он затрачивается на какую-то побочную реакцию. Если учесть, что титруемый раствор пахнет хлором, станет ясным, что эта реакция протекает следующим образом:

$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5Cl_2$$

Конечно, хлор, образующийся в этой реакции, должен, в свою очередь, окислять Fe^{2+}:

$$2Fe^{2+} + Cl_2 \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2Cl^-$$

Если бы весь хлор оставался в растворе, то количество окисленного им железа было бы строго эквивалентно количеству перманганата, затраченного на образование Cl_2. В действительности, однако, часть хлора успевает улетучиться, что и является причиной повышенного расхода $KMnO_4$ при титровании.

Таким образом, реакция между MnO_4^- и Fe^{2+} индуцирует реакцию между MnO_4^- и Cl^-.

Раньше полагали, что при реакции между MnO_4^- и Fe^{2+} образуются «первичные» окислы железа:

$$Fe^{2+} \xrightarrow{MnO_4^-} Fe^{V+}$$ (первичный окисел)

Первичный окисел, являясь весьма сильным окислителем, окисляет Fe^{2+} до Fe^{3+}:

$$2Fe^{2+} + Fe^{V+} \rightleftharpoons 3Fe^{3+}$$

Если, однако, в растворе присутствуют Cl^--ионы, то первичный окисел окисляет часть Cl^- до Cl_2 (сопряженная реакция):

$$Fe^{V+} + 2Cl^- \longrightarrow Fe^{3+} + Cl_2$$

Опыт показывает, что Cl^- можно защитить от сопряженного окисления до Cl_2, если титровать в присутствии соли марганца(II), например $MnSO_4$. Роль Mn^{2+}-ионов заключается, по-видимому, в том, что они окисляются первичным окислом быстрее, чем Cl^-. Поэтому в их присутствии вместо приведенной выше сопряженной реакции происходит следующая:

$$Fe^{V+} + Mn^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + Mn^{IV+}$$

Эта реакция не влечет за собой ошибки анализа, так как в отличие от Cl_2 образующийся Mn^{IV+} остается в растворе и сейчас же окисляет эквивалентное количество Fe^{2+}:

$$2Fe^{2+} + Mn^{IV+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + Mn^{2+}$$

Таким образом, в присутствии соли марганца(II) титровать железо(II) перманганатом можно и в солянокислой среде. Это имеет большое практическое значение для анализа железных руд и подобных веществ, которые растворяют обычно в соляной кислоте.

Убедительных данных об образовании высших степеней окисления железа в настоящее время нет. Более достоверным является следующее объяснение течения этих реакций. При восстановлении перманганата образуются неустойчивые, более богатые энергией соединения марганца промежуточных степеней окисления: Mn^{VI}, Mn^{V}, Mn^{IV}, Mn^{III}. Потенциал системы Mn^{III}/Mn^{II} изменяется в зависимости от характера соединений Mn^{II}. В случае образования гидратированных ионов потенциал высок и достаточен для окисления Cl^-. Индуцированная реакция окисления Cl^- не возникает при введении в раствор Mn^{II}, так как потенциал системы Mn^{III}/Mn^{II} при этом заметно понижается. Обычно при титровании Fe^{2+} перманганатом в солянокислой среде в раствор добавляют смесь Рейнгарда — Циммермана, состоящую из $MnSO_4$, H_2SO_4 и H_3PO_4. Роль $MnSO_4$ понятна из сказанного выше, фосфорная кислота связывает Fe^{3+} в бесцветный комплекс, что облегчает установление точки конца титрования по появлению бледно-розовой окраски $KMnO_4$; H_2SO_4 создает нужную кислотность раствора.

Вопросы и задачи (к § 87—92)

1. Чем отличаются реакции окисления — восстановления от реакций обмена? Что такое окисление? Восстановление? Какую роль играют при реакции окислитель и восстановитель?

2. В чем разница между сильными и слабыми: а) восстановителями; б) окислителями? Приведите примеры, иллюстрирующие эту разницу.

3. Что такое окислительно-восстановительные потенциалы, как они определяются и что характеризуют?

4. Стандартный потенциал пары $Cd^{2+}/Cd\downarrow$ равен —0,40 *в*. Какие электрохимические процессы будут происходить при работе гальванического элемента, построенного из этой пары и нормального водородного электрода? Составьте общее уравнение реакции.

5. Сделайте то же для пары Sn^{IV}/Sn^{II}.

6. Вычислить потенциал пары $Mn^{2+}/Mn\downarrow$ при концентрациях Mn^{2+}, равных: а) 2 *г-ион/л*; б) 0,005 *г-ион/л*.

Ответ: а) —1,171 *в*; б) —1,247 *в*.

7. Вычислить потенциал пары Sn^{IV}/Sn^{II} при концентрации Sn^{IV}, равной 0,1 *г-ион/л*, а Sn^{II} — 0,0001 *г-ион/л*.

Ответ: 0,237 *в*.

8. Элемент составлен из стандартного водородного электрода и пары $Ni^{2+}/Ni\downarrow$; при концентрации Ni^{2+}, равной 0,01 *г-ион/л*, он имеет э. д. с., равную 0,192 *в*, причем никелевый электрод играет роль отрицательного полюса. Определить стандартный потенциал пары Ni^{2+}/Ni.

Ответ: —0,250 *в*.

9. Вычислить потенциал перманганата при $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$ и концентрации ионов водорода, равной: а) 1 *г-ион/л*; б) 10^{-5} *г-ион/л*.

Ответ: а) 1,51 *в*; б) 1,046 *в*.

10. Можно ли: а) действием Cl_2 окислить $SnCl_2$ до $SnCl_4$? б) действием PbO_2 в кислой среде окислить Cl^- до Cl_2? в) действием HNO_3 окислить Mn^{2+} до MnO_4^-? Br^- до Br_2? Fe^{2+} до Fe^{3+}? г) действием $KClO_3$ в кислой среде окислить I^- до I_2? Cl^- до Cl_2? действием $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде окислить AsO_2^- до $HAsO_4^{2-}$? Mn^{2+} до MnO_4^-? SO_3^{2-} до SO_4^{2-}? SO_4^{2-} до $S_2O_8^{2-}$?

11. Можно ли действием Fe^{2+} восстановить Cl_2 до Cl^-? I_2 до I^-? Sn^{4+} до Sn^{2+}? MnO_4^- в кислой среде до Mn^{2+}? $Cr_2O_7^{2-}$ в кислой среде до Cr^{3+}?

12. Какие из следующих металлов способны восстанавливать H^+ до H_2 (т. е. вытеснять водород из растворов кислот): Cd, Sn, Sb, Al, Ag?

13. Произведение растворимости AgI равно $1 \cdot 10^{-16}$. Подсчитав величину соответствующего потенциала, выясните, может ли металлическое серебро вытеснять водород из 1 н. раствора HI?

Ответ: да, может ($E \approx -0{,}128$ *в*).

14. К раствору $AgNO_3$, являющемуся электролитом в одном из полуэлементов гальванического элемента, состоящего из пары Ag^+/Ag и стандартного водородного электрода, прибавляют эквивалентное количество HCl. Учитывая величину $ПР_{AgCl}$, укажите, вызовет ли это изменение направления тока в элементе.

Ответ: не вызовет.

15. К 0,1 *М* раствору нитрата серебра, являющемуся электролитом в одном из полуэлементов указанного в предыдущей задаче элемента, прибавляют столько твердого KCN, чтобы концентрация CN^- в растворе стала равной 1 *г-ион/л*. Зная, что константа нестойкости комплекса $[Ag(CN)_2]^-$ равна $1 \cdot 10^{-21}$, решите, изменится ли при этом направление тока в цепи.

Ответ: изменится.

16. Учитывая величины стандартных потенциалов пар MnO_2/Mn^{2+} и $Cl_2/2Cl^-$, укажите, в каком направлении должна идти реакция между ними. Как объяснить тот факт, что в лабораториях получают Cl_2 действием концентрированной HCl на MnO_2?

17. Вывести формулы для вычисления констант равновесия реакций:

а) $Sn^{2+} + I_2 \rightleftarrows Sn^{4+} + 2I^-$

б) $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

и найти их числовые значения. Какая из указанных реакций протекает более полно?

Ответ: а) $\lg K = 13{,}45$; $K = 2{,}8 \cdot 10^{13}$; б) $\lg K = 63{,}8$; $K = 6{,}3 \cdot 10^{63}$.

18. Вычислите область скачка и положение точки эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора соли железа(II) 0,1 н. раствором соли церия(IV). При этом учтите, что Ce^{4+} восстанавливается до Ce^{3+} и что стандартный потенциал пары Ce^{4+}/Ce^{3+} равен +1,55 *в*. Выясните, зависит ли кривая рассматриваемого титрования от начальных концентраций растворов обоих веществ (при условии, что они одинаковые), а также от концентрации H^+.

Ответ: область скачка — от $E = 0{,}944$ *в* до $E = 1{,}376$ *в*, точка эквивалентности — при $E = 1{,}160$ *в*; не зависит.

19. Сделайте аналогичное вычисление и ответьте на те же вопросы, если титруют соль железа(II) раствором $KClO_3$ при концентрации H^+, равной 1 *г-ион/л*. Напишите уравнение реакции.

Ответ: область скачка — от $E = 0{,}944$ *в* до $E = 1{,}411$ *в*, точка эквивалентности — при $E = 1{,}344$ *в*; от концентрации растворов не зависит, если поддерживается постоянный pH раствора.

20. Каковы будут концентрации в точке эквивалентности оставшихся Fe^{2+} и Ce^{4+} при титровании, указанном в задаче 18?

Ответ: $[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}] = 1{,}9 \cdot 10^{-8}$ *г-ион/л*.

21. Что представляют собой окислительно-восстановительные индикаторы? Какой химический процесс является причиной перемены их окраски?

22. а) Может ли раствор KI являться окислительно-восстановительным индикатором? б) Можно ли причислить к окислительно-восстановительным индикаторам раствор крахмала, в присутствии которого титруют различные восстановители раствором I_2?

Ответ: а) может; б) нельзя.

23. Найти интервал перехода окислительно-восстановительного индикатора ферроина, превращение окисленной формы которого в восстановленную форму происходит по уравнению:

$$Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{3+} + e \rightleftarrows Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{2+}$$

а стандартный потенциал равен $+1{,}06$ *в*.

Ответ: интервал перехода — от $E = 1{,}00$ *в* до $E = 1{,}12$ *в*.

24. Какие окраски принимает ферроин (задача 23) при потенциалах, равных 0,5 *в*, 1,0 *в*, 1,14 *в*, 1,50 *в*? В каких случаях эти окраски будут одинаковыми?

25. От каких факторов зависит скорость окислительно-восстановительных реакций? Зависит ли она от разности окислительно-восстановительных потенциалов пар, участвующих в реакции?

26. Почему во многих случаях влияние концентрации на скорость окислительно-восстановительных реакций оказывается меньше, чем следовало бы ожидать, основываясь на законе действия масс?

27. Какие соображения можно привести в доказательство того, что окислительно-восстановительные реакции проходят через ряд промежуточных стадий?

28. Что такое катализ? Автокатализ? Приведите примеры.

29. Что такое индуцированные (сопряженные) реакции.

30. Приведите примеры индуцированных реакций.

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

§ 93. Общая характеристика метода

Метод перманганатометрии основан на реакциях окисления восстановителей ионом перманганата. Окисление может проводиться как в кислой, так и в щелочной (или нейтральной) среде.

При окислении в кислой среде марганец(VII) в составе $KMnO_4$, применяемого для окисления, восстанавливается до Mn^{2+}, причем образуется соль марганца (II).

Например, реакция с солями железа(II) проходит по уравнению:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Восстановление MnO_4^- до Mn^{2+} протекает с присоединением пяти электронов:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Поэтому грамм-эквивалент $KMnO_4$ равен:

$$Э = \frac{158{,}03}{5} = 31{,}61\ г$$

При окислении в щелочной или нейтральной среде марганец (VII) восстанавливается до марганца(IV), причем образуется двуокись марганца MnO_2, точнее, ее гидрат $MnO(OH)_2$, выпадающая в виде бурого осадка:

$$MnO_4^- + 3H_2O + 3e \longrightarrow MnO(OH)_2 + 4OH^-$$

Следовательно, величина грамм-эквивалента $KMnO_4$ будет:

$$Э = \frac{158{,}03}{3} = 52{,}68\ г$$

Стандартный потенциал пары MnO_4^-/Mn^{2+} ($+1{,}51$*в*) гораздо выше, чем стандартный потенциал пары $MnO_4^-/MnO_2\downarrow$ ($+0{,}59$ *в*). Следовательно, окислительная способность перманганата в кислой среде несравненно выше, чем в щелочной среде.

В то время как при титровании в кислой среде образуются почти бесцветные Mn^{2+}-ионы, остающиеся в растворе в щелочной или нейтральной среде, выпадающий темно-бурый осадок сильно затрудняет фиксирование точки эквивалентности по окраске небольшого избытка перманганата при титровании. Поэтому в титриметрическом анализе используют чаще всего реакции окисления перманганатом в кислой среде.

§ 94. Приготовление и хранение раствора $KMnO_4$

Титрование перманганатом проводят без индикатора. Поскольку одна капля раствора $KMnO_4$ даже при концентрации его, равной 0,01 н., окрашивает в конце титрования 50 *мл* раствора в отчетливый розовый цвет, нет надобности употреблять 0,1 н. растворы перманганата. Обычно применяют его 0,02—0,05 н. растворы.

Перманганат всегда содержит примеси продуктов восстановления, например MnO_2. Кроме того, он легко разлагается под влиянием восстановителей — аммиака, органических веществ, попадающих в воду с пылью, и т. п. Вследствие этого концентрация раствора $KMnO_4$ в первое время после приготовления несколько уменьшается.

Отсюда следует, что *приготовить титрованный раствор перманганата по точной навеске нельзя. Титр его необходимо устанавливать* не ранее чем через 7—10 дней после приготовления раствора *.

Для того чтобы раствор $KMnO_4$ был достаточно устойчивым и титр его не изменялся, осадок MnO_2, присутствовавший в нем в качестве примеси, а также образовавшийся в результате окисления перманганатом органических веществ и аммиака, которые содержатся в воде, необходимо удалить, так как он каталитически ускоряет разложение $KMnO_4$. Нужно также помнить, что перманганат окисляет резину, корковые пробки, бумагу и другие вещества, поэтому необходимо избегать соприкосновения раствора с ними. Так, нельзя фильтровать раствор $KMnO_4$ через бумажные фильтры, а необходимо пользоваться стеклянными фильтрующими тиглями или сливать раствор с осадка MnO_2 сифоном.

Хранить раствор перманганата нужно в темноте или в склянках из темного стекла, так как свет ускоряет разложение $KMnO_4$:

$$4MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 4MnO_2\downarrow + 4OH^- + 3O_2\uparrow$$

Для приготовления раствора $KMnO_4$ берут на технических весах навеску, требуемую для получения 1 *л* 0,02 н. раствора. Она равна 0,02·31,61 *г*, т. е. около 0,63 *г*. Далее отмеряют большим мерным цилиндром 1 *л* дистиллированной воды для растворения навески. Так как кристаллы $KMnO_4$ растворяются довольно медленно, часть взятой воды нагревают почти до кипения и небольшими порциями ее обрабатывают при тщательном перемешивании навески $KMnO_4$ в стакане или колбе. Время от времени осторожно сливают жидкость с кристаллов в другой сосуд, заменяя ее новой порцией горячей воды. Приготовленный охлажденный раствор переливают в склянку емкостью 1 *л*, добавляют туда же оставшуюся воду и, тщательно перемешав, оставляют на 7—10 дней. Склянку закрывают пробкой и хранят в темноте (лучше готовить раствор в склянке из темного стекла). По истечении этого времени сифоном осторожно сливают жидкость с осевших хлопьев MnO_2 (или профильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель).

§ 95. Установка титра рабочего раствора $KMnO_4$

Для установки титра раствора $KMnO_4$ предложено много различных стандартных веществ, например $H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$, $Na_2C_2O_4$, As_2O_3, $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$, металлическое железо и т. п.

* За это время окисление присутствующих в растворе восстановителей успеет закончиться, и титр $KMnO_4$ перестанет изменяться. Если раствор перманганата прокипятить, то окисление восстановителей сильно ускоряется, и всю операцию приготовления его можно закончить за 1—2 *ч*.

Наиболее удобными являются $Na_2C_2O_4$ и $H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$. Оба эти вещества должны быть химически чистыми и строго соответствовать своим формулам.

Очистка $Na_2C_2O_4$ легко достигается перекристаллизацией соли из воды и высушиванием при 240—250 °С. Оксалат натрия негигроскопичен, не содержит кристаллизационной воды и не изменяется при хранении. Щавелевую кислоту очищать несколько труднее, чем $Na_2C_2O_4$; она также негигроскопична, но содержит кристаллизационную воду, и в отличие от $Na_2C_2O_4$ способна выветриваться.

Протекающая при титровании этих веществ перманганатом суммарная реакция соответствует уравнению *:

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2\uparrow$$

Окисление $C_2O_4^{2-}$-ионов происходит по схеме:

$$C_2O_4^{2-} - 2e \rightleftharpoons 2CO_2$$

Следовательно, грамм-эквиваленты $Na_2C_2O_4$ и $H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$ равны соответственно:

$$Э_{Na_2C_2O_4} = \frac{134{,}00}{2} = 67{,}00\ г$$

$$Э_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O} = \frac{126{,}06}{2} = 63{,}03\ г$$

Приготовление раствора стандартного вещества. На аналитических весах берут точную навеску около $0{,}02\cdot 67{,}0\cdot 0{,}25 \approx \approx 0{,}335$ *г* $Na_2C_2O_4$ или $0{,}02\cdot 63{,}03\cdot 0{,}25 \approx 0{,}315$ *г* $H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$, переносят ее без потерь в мерную колбу емкостью 250 *мл*, растворяют в холодной дистиллированной воде, разбавляют раствор до метки водой и тщательно перемешивают. Затем вычисляют и записывают нормальность раствора.

Титрование. Помещают в колбу для титрования 15—20 *мл* 2 н. раствора серной кислоты и нагревают до 80—85 °С.

Пипеткой берут аликвотную часть (25,00 *мл*) полученного раствора исходного вещества и вносят в нагретый раствор серной кислоты (нагревать и кипятить кислые растворы щавелевой кислоты не рекомендуется, так как она разлагается).

Раствор $KMnO_4$ помещают в бюретку ** и устанавливают уровень жидкости на нуле. Если нижний край мениска в бюретке плохо виден, можно все отсчеты делать по верхнему краю мениска.

Далее раствор $KMnO_4$ приливают по каплям к горячему раствору исходного вещества. Каждую следующую каплю прибавляют

* О механизме этих реакций подробнее см. § 92.

** Лучше употреблять бюретки со стеклянным краном. Можно пользоваться и бюреткой без крана, но тогда по окончании титрования нужно раствор $KMnO_4$ сейчас же вылить из бюретки и ополоснуть ее дистиллированной водой.

только после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли. Первые капли раствора $KMnO_4$ обесцвечиваются довольно медленно. Но как только образуется немного Mn^{2+}, являющегося катализатором для данной реакции, дальнейшее обесцвечивание происходит практически мгновенно. Нужно уловить момент, когда одна капля перманганата окрасит весь раствор в не исчезающий в течение 30 *сек* бледно-розовый цвет.

Точное титрование проводят не менее трех раз и из сходящихся отсчетов (разница между ними должна быть не более 0,1 *мл*) берут среднее.

Расчет. По израсходованным на титрование объемам растворов $KMnO_4$ и исходного вещества и нормальности его раствора обычным способом находят нормальность раствора перманганата.

§ 96. Определение железа(II), перекиси водорода и нитритов

Определение железа (II). Одним из важнейших в перманганатометрии является определение железа (II). При титровании $KMnO_4$ железа (II) оно окисляется до железа (III):

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Если в растворе присутствует железо (II), то его титрование проводится просто. Раствор подкисляют серной кислотой и титруют перманганатом до появления в растворе бледно-розовой окраски. Она обнаруживается более отчетливо при добавлении к титруемому раствору нескольких миллилитров концентрированной H_3PO_4, которая образует с Fe^{3+} бесцветное комплексное соединение, и поэтому окраска раствора в конце титрования переходит из бесцветной в розовую. При отсутствии H_3PO_4 в растворе окраска его в конечной точке изменяется от желтой к розовой, что затрудняет наблюдение розовой окраски.

Если исследуемый раствор содержит примеси Fe^{3+} или если нужно определять железо в растворе, содержащем Fe^{3+}, то железо предварительно восстанавливают до Fe^{2+}. Для этого имеется несколько способов. Можно железо восстановить сероводородом, различными металлами и амальгамами, раствором хлорида олова (II) и т. д. Рассмотрим два из методов восстановления.

1. Восстановление с помощью хлорида олова (II) в солянокислой среде:

$$2FeCl_2^+ + SnCl_4^{2-} \longrightarrow 2Fe^{2+} + SnCl_6^{2-} + 2Cl^-$$

Избыток $SnCl_4^{2-}$ должен быть полностью удален, так как он тоже окисляется $KMnO_4$. Для этого применяют хлорид ртути (II) (сулему) $HgCl_2$, реагирующий с оловом (II):

$$SnCl_4^{2-} + 2HgCl_2 \longrightarrow SnCl_6^{2-} + Hg_2Cl_2\downarrow$$

Хлорид ртути (I) — каломель Hg_2Cl_2 выпадает в виде белого шелковистого осадка. Не отфильтровывая осадка, железо (II) титруют $KMnO_4$.

При выполнении анализа необходимо принять во внимание следующее.

1) Образующийся осадок Hg_2Cl_2 также способен окисляться перманганатом. Однако если в свое время был употреблен небольшой избыток H_2SnCl_4, то осадка Hg_2Cl_2 получится мало, скорость реакции его с $KMnO_4$ окажется незначительной и заметной ошибки в результат анализа это не внесет. Наоборот, если осадка Hg_2Cl_2 образовалось много, и особенно если в результате дальнейшего его восстановления до металлической ртути:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_4^{2-} \longrightarrow SnCl_6^{2-} + 2Hg\downarrow$$

он будет иметь серую или темную окраску, окисление его при титровании настолько ускорится, что результат определения будет совершенно неверным.

Отсюда следует, что *основным условием получения правильных результатов является употребление весьма незначительного избытка олова (II)*. Прибавляют раствор H_2SnCl_4 по каплям до исчезновения желтой окраски раствора соли железа (III), после чего добавляют еще 1—2 капли раствора.

2) В результате реакции между $KMnO_4$ и Hg_2Cl_2 после окончания титрования бледно-розовая окраска раствора довольно быстро исчезает. Поэтому заканчивать титрование следует при первом появлении розовой окраски, не исчезающей в течение 30 *сек*. Конец титрования легче наблюдать при разбавлении раствора большим количеством воды.

3) При титровании соли железа (II) в солянокислой среде происходит сопряженное окисление Cl^- до Cl_2, что вызывает повышенный расход $KMnO_4$, и результат анализа становится неправильным (см. § 92). Чтобы избежать этого, титрование следует вести в присутствии соли марганца (II), препятствующей окислению Cl^-. Кроме того, необходимо добавлять фосфорную кислоту, которая связывает Fe^{3+}-ионы в бесцветные комплексные ионы $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$; при этом исчезает желтая окраска раствора и облегчается фиксирование точки эквивалентности.

На практике титрование ведут в присутствии специально приготовленной защитной смеси, содержащей $MnSO_4$, H_3PO_4 и H_2SO_4 в определенных концентрациях* (смесь Рейнгарда — Циммермана).

---

* Для приготовления защитной смеси 67 *г* кристаллического $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ растворяют в 500—600 *мл* воды. К полученному раствору прибавляют 139 *мл* H_3PO_4 (пл. 1,7 *г/см*^{3}) и 130 *мл* H_2SO_4 (пл. 1,84 *г/см*^{3}), после чего разбавляют раствор водой до 1 *л*.

2. Восстановление металлами или их амальгамами. Для восстановления Fe^{3+} чаще всего употребляют цинк:

$$2Fe^{3+} + Zn \longrightarrow 2Fe^{2+} + Zn^{2+}$$

Избыток металла очень легко удалить, например фильтрованием раствора через вату.

Широко применяется также восстановление различных веществ твердыми или жидкими амальгамами металлов (цинка, кадмия, свинца, висмута).

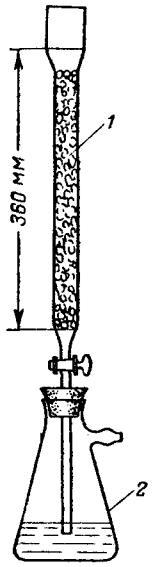


Рис. 59. Редуктор:
1 — редуктор; 2 — колба.

Очень удобно для восстановления применять твердый амальгамированный цинк в специальной колонке, называемой редуктором (рис. 59).

В нижнюю часть редуктора *1* помещают фарфоровую пластинку с отверстиями, кладут на нее слой волокнистого асбеста и насыпают почти доверху амальгаму цинка (диаметр зерна 1,5—2 *мм*).

При определении колбу *2* соединяют с вакуум-насосом и промывают редуктор 150—200 *мл* разбавленной (5%-ной) H_2SO_4. Затем, вылив жидкость из колбы, пропускают через редуктор холодный подкисленный исследуемый раствор *, объем которого должен быть 100—150 *мл*. Надо следить за тем, чтобы уровень жидкости в редукторе не опускался ниже поверхности слоя амальгамы, так как проникновение воздуха в редуктор влечет за собой ошибку.

Вылив весь раствор соли железа в редуктор, обмывают сосуд, в котором этот раствор находился, тремя порциями 2,5%-ного раствора H_2SO_4 (по 25 *мл* каждая порция); промывные воды также пропускают через редуктор, вливая следующую порцию только после того, как уровень предыдущей порции достигнет верхней поверхности амальгамы. Под конец редуктор промывают тремя порциями чистой воды по 25—35 *мл* каждая.

Отделив колбу от редуктора и обмыв конец его трубки над колбой, испытывают полноту восстановления Fe^{3+}, смешивая на фарфоровой пластинке каплю раствора с каплей NH_4SCN (не должно появляться розового окрашивания). После этого раствор титруют бихроматом или перманганатом.

Вместо металлов или твердых амальгам можно применять жидкие амальгамы, реакционная способность которых значительно больше, и потому металла в этом случае расходуется меньше. Кроме того, применение жидких амальгам весьма увеличило число металлов, которые можно использовать в качестве

* Кислотность его должна быть в пределах от 0,5 до 5 н.

восстановителей. Это дает возможность подобрать металл так, чтобы он восстанавливал в смеси присутствующих в растворе окислителей только какой-либо один, наиболее сильный.

Ход определения. Исследуемый раствор (содержащий 0,1—0,3 *г* железа) помещают в мерную колбу емкостью 250 *мл*, разбавляют его водой до метки и тщательно перемешивают. В большую коническую колбу вносят пипеткой аликвотную часть (25,00 *мл*) полученного раствора и, прибавив к нему 10 *мл* разбавленного (1 : 1) раствора HCl, нагревают до начала кипения *. Отставив горелку, к окрашенному в желтый цвет горячему раствору, очень осторожно, по каплям приливают, все время помешивая, раствор H_2SnCl_4.

Для приготовления раствора хлорида олова (II) 150 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 100 *мл* концентрированной HCl и раствор разбавляют водой до 1 *л*. После прибавления каждой капли раствора H_2SnCl_4 несколько секунд выжидают, а затем приливают следующую каплю. Когда желтая окраска исследуемого раствора станет очень слабой, раствор $SnCl_2$ полезно вдвое разбавить водой. Этот разбавленный раствор приливают до полного исчезновения окраски от одной его капли. Чтобы быть уверенным в полноте восстановления Fe^{3+}, добавляют еще 1—2 капли раствора $SnCl_2$, но *не больше*, так как избыток $SnCl_2$ вреден (см. выше).

Охладив раствор и разбавив его 100 *мл* холодной воды, прибавляют к нему 20 *мл* раствора ** $HgCl_2$ (яд!) и, хорошо перемешав, оставляют на 2 *мин*. При этом должен образоваться незначительный белый шелковистый осадок (муть) Hg_2Cl_2. Если в результате недостаточно точно проведенной операции восстановления Fe^{3+} осадок этот получится обильным, и особенно если он будет окрашен в серый цвет (выделение Hg), то раствор непригоден для титрования, и восстановление повторяют заново ***.

Не отфильтровывая осадка, добавляют к жидкости еще 200 *мл* холодной воды и 6—8 *мл* защитной смеси (см. выше), после чего оттитровывают раствором перманганата до появления не исчезающего в течение ~30 *сек* бледно-розового окрашивания. Приливают $KMnO_4$ с такой скоростью, чтобы капли можно было считать. Под конец новую каплю прибавляют только после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли. Определение повторяют 2—3 раза и из сходящихся результатов берут среднее.

* При нагревании окраска раствора становится ярко-желтой, что облегчает в дальнейшем наблюдение момента окончания реакции восстановления Fe^{3+} оловом (II).

** Для приготовления раствора хлорида ртути (II) 60 *г* $HgCl_2$ растворяют в горячей воде и разбавляют раствор до 1 *л*.

*** Если осадок не образуется, это значит, что $SnCl_2$ было употреблено слишком мало. В этом случае также необходимо восстановление повторить.

Вычисление. Вычисление проводят, пользуясь выражением концентрации через титр по определяемому веществу. Прежде всего вычисляют, чему равен титр перманганата по железу, т. е. сколько граммов Fe^{2+} может окислить перманганат, содержащийся в 1 *мл* данного раствора. Если нормальность $KMnO_4$ равна 0,02025, то в 1 *мл* его содержится 0,02025 : 1000 *г-экв* $KMnO_4$; при реакции окисляется столько же грамм-эквивалентов Fe. Так как грамм-эквивалент железа равен 55,85 *г*, то:

$$T_{KMnO_4/Fe} = \frac{0{,}02025 \cdot 55{,}85}{1000} = 0{,}001131 \text{ г Fe в 1 мл}$$

Если на титрование 25 *мл* исследуемого раствора затрачено в среднем 24,20 *мл* раствора $KMnO_4$, то количество железа в 250 *мл* раствора будет составлять *:

$$Q_{250} = 0{,}001131 \cdot 24{,}20 \cdot 10 = 0{,}2737 \text{ г}$$

В рассмотренном определении был применен *метод замещения*. Поскольку Fe^{3+} не титруется перманганатом, оно было замещено эквивалентным количеством Fe^{2+}, которое и титровали. По методу замещения, т. е. после предварительного восстановления, можно определять и некоторые другие вещества, например соли молибденовой кислоты H_2MoO_4 и ванадиевой кислоты HVO_3, $K_3[Fe(CN)_6]$ и даже соли хрома (III), способные восстанавливаться цинком в соли хрома (II), которые и титруют $KMnO_4$.

Определение перекиси водорода. Определение основано на реакции:

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5O_2\uparrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Как видно из уравнения, H_2O_2 в этой реакции играет роль восстановителя она окисляется до O_2:

$$H_2O_2 - 2e \rightleftarrows O_2 + 2H^+$$

Следовательно

$$Э_{H_2O_2} = \frac{M}{2} = \frac{34{,}02}{2} = 17{,}01 \text{ г}$$

Для анализа точную навеску перекиси водорода разбавляют в мерной колбе емкостью 250 *мл* с таким расчетом, чтобы получился приблизительно 0,02 н. раствор. Аликвотную часть его (25,00 *мл*) подкисляют 5—10 *мл* раствора серной кислоты и титруют перманганатом. Повторив титрование 2—3 раза, из сходящихся результатов берут среднее и обычным способом вычисляют нормальность раствора H_2O_2. После этого находят общее количество H_2O_2 в навеске (т. е. в 250 *мл* раствора) и выражают результат в процентах от нее.

* Конечно, вычисление можно было бы провести обычным способом, т. е. найти сначала нормальность раствора $FeCl_3$ и по ней вычислить количество железа в объеме 250 *мл* его.

Определение нитритов. Это определение основано на реакции:

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Поскольку окисление NO_2^- до NO_3^- выражается уравнением:

$$NO_2^- + H_2O - 2e \longrightarrow NO_3^- + 2H^+$$

эквивалент нитрита, например $NaNO_2$, равен:

$$Э = \frac{M}{2} = \frac{69{,}00}{2} = 34{,}50 \text{ г}$$

Особенностью рассматриваемого определения является то обстоятельство, что нитриты легко разлагаются кислотами с образованием окислов азота:

$$2NO_2^- + 2H^+ \rightleftarrows 2HNO_2 \longrightarrow NO\uparrow + NO_2\uparrow + H_2O$$

Поэтому, чтобы избежать потерь, приходится применять обратный порядок титрования. Подкисленный раствор нитрита титруют не перманганатом, а, наоборот, кислый раствор перманганата титруют нейтральным раствором нитрита. При этом нитрит, попадая в раствор $KMnO_4$, практически мгновенно окисляется до нитрата, и окислы азота не образуются.

Для определения берут точную навеску исследуемого раствора нитрита с таким расчетом, чтобы после растворения ее в мерной колбе емкостью 250 *мл* получился приблизительно 0,02 н. раствор. Полученным раствором наполняют бюретку. Далее в коническую колбу емкостью 500 *мл* точно отмеривают 25,00 *мл* рабочего раствора $KMnO_4$ приблизительно такой же объем разбавленного (1 : 4) раствора H_2SO_4. Разбавив этот раствор 250 *мл* воды и слегка нагрев (40 °C), титруют его раствором нитрита до обесцвечивания от одной капли. Повторив титрование 2—3 раза, из сходящихся результатов берут среднее, после чего по израсходованным объемам растворов нитрита и перманганата и нормальности раствора $KMnO_4$ и находят нормальность раствора нитрита. По нормальности раствора вычисляют количество нитрита в навеске и выражают результат в процентах.

Можно также вводить раствор нитрита в подкисленный титрованный раствор $KMnO_4$, взятый в избытке. Избыток $KMnO_4$ затем определяют иодометрически.

§ 97. Определение кальция в карбонате кальция

Перманганатометрическое определение кальция проводят только косвенными методами, причем можно применять метод обратного

титрования (титрование по остатку) и метод замещения. В первом случае, прибавив точно измеренный избыток титрованного раствора щавелевой кислоты и отделив образовавшийся осадок CaC_2O_4, остаток, не вошедшей в реакцию щавелевой кислоты, титруют перманганатом. По разности определяют, сколько $H_2C_2O_4$ потребовалось на осаждение Ca^{2+}; исходя из этого, вычисляют содержание Ca^{2+} в растворе.

По методу замещения Ca^{2+} выделяют в виде осадка CaC_2O_4, который отфильтровывают, промывают и растворяют в H_2SO_4 (или в HCl). Образовавшуюся щавелевую кислоту титруют $KMnO_4$ и на основании результатов титрования вычисляют количество Ca^{2+} в растворе.

Ниже будет рассмотрен только последний метод, чаще всего применяемый на практике.

Ход определения. Берут точную навеску $CaCO_3$ с таким расчетом, чтобы после растворения и разбавления до 250 *мл* получился примерно 0,02 н. раствор. Поскольку грамм-эквивалент $CaCO_3$ равен ~ 50 *г*, следует взять около

$$\frac{0{,}02 \cdot 50 \cdot 250}{1000} = 0{,}25\ г$$

Навеску пересыпают через сухую воронку в колбу емкостью 100 *мл*, оставшиеся на стекле и воронке крупинки вещества смывают в колбу. Не вынимая воронку, прибавляют в колбу по каплям разбавленный (1 : 1) раствор HCl, слегка нагревая и перемешивая содержимое колбы, чтобы ускорить растворение $CaCO_3$. Когда весь $CaCO_3$ растворится в кислоте, через ту же воронку переливают полученный раствор в мерную колбу емкостью 250 *мл*, несколько раз обмывают колбу, в которой проводилось растворение, и воронку дистиллированной водой. Под конец обмывают трубку воронки снаружи (на нее могли попасть брызги раствора при растворении навески); охлажденную жидкость в колбе разбавляют водой до метки.

Тщательно перемешав, переносят пипеткой аликвотную часть (25,00 *мл*) полученного раствора в коническую колбу, прибавляют 10 *мл* 5%-ного раствора $H_2C_2O_4$, 60—70 *мл* воды и 1—2 капли метилового оранжевого. Жидкость нагревают до 70—80 °С и прибавляют по каплям (1—2 капли в 1 *сек*) при постоянном перемешивании вдвое разбавленный водой 10%-ный раствор NH_4OH до исчезновения розовой окраски раствора. После этого колбу ставят на водяную или песочную баню и дают осадку полностью отстояться.

После охлаждения осадок переносят на фильтр и промывают холодной водой. Фильтровать лучше через стеклянный фильтрующий тигель № 4, но можно пользоваться и бумажным фильтром (синяя лента). Стараться перенести весь осадок из колбы на фильтр не нужно: последующее растворение осадка удобнее проводить в колбе, поэтому чем меньше попадает на фильтр осадка, тем лучше. Если фильтрат мутный, необходимо некоторое время нагревать его, а затем, охладив, снова фильтровать через тот же фильтр.

После окончания фильтрования осадок в колбе и на фильтре несколько раз промывают холодной дистиллированной водой для удаления избытка введенных при осаждении $C_2O_4^{2-}$-ионов. Если $C_2O_4^{2-}$-ионы не будут полностью удалены, на их окисление потребуется некоторое количество перманганата, и результат анализа получится завышенным. Однако нельзя промывать осадок слишком тщательно, так как это вызовет заметную потерю от растворения осадка CaC_2O_4. Признаком конца промывания может служить получение отрицательной реакции на Cl^- при действии на порцию промывных вод, подкисленную HNO_3, раствором $AgNO_3$ [или $Hg_2(NO_3)_2$].

Промытый осадок растворяют * в горячем 10%-ном (по объему) растворе H_2SO_4. Если фильтрование проводилось через бумажный фильтр, то фильтр сначала протыкают стеклянной палочкой и смывают осадок с фильтра в колбу минимальным количеством горячей воды из промывалки. Затем тщательно обмывают всю поверхность фильтра 80—100 *мл* горячей 10%-ной H_2SO_4, вливая ее тонкой струей по стеклянной палочке. Под конец 2—3 раза промывают фильтр горячей водой. Содержимое колбы слегка нагревают до полного растворения осадка. Осадок CaC_2O_4 растворяется в H_2SO_4 с образованием эквивалентного количества $H_2C_2O_4$. Нагрев раствор до 70—80 °С, оттитровывают щавелевую кислоту перманганатом.

Вычисление. Предположим, что на титрование израсходовано 24,60 *мл* 0,02025 н. раствора $KMnO_4$. Отсюда следует, что в осадке, полученном из 25,00 *мл* исследуемого раствора, содержалось:

$$\frac{0{,}02025 \cdot 24{,}60}{1000}\ г\text{-}экв\ CaC_2O_4$$

Грамм-эквивалент CaC_2O_4 равен $^1/_2$ грамм-молекулы его, поскольку $C_2O_4^{2-}$-ион при титровании перманганатом отдает 2 электрона:

$$C_2O_4^{2-} - 2e \longrightarrow 2CO_2$$

* Растворение CaC_2O_4 в H_2SO_4 происходит сравнительно трудно. Поэтому иногда рекомендуют при титровании промытый фильтр вносить в титруемый раствор. Однако при взбалтывании раствора бумага некоторых сортов легко разделяется на отдельные волокна и окисляется $KMnO_4$, что приводит к ошибке анализа.

В ½ *моль* CaC_2O_4 содержится ½ грамм-атома Ca, т. е. 20,04 *г*. Отсюда количество Ca^{2+} в 25 *мл* исследуемого раствора равно:

$$\frac{0{,}02025 \cdot 24{,}60 \cdot 20{,}04}{1000} = 0{,}009982\ г$$

В 250 *мл* это составляет $0{,}009982 \cdot 10 = 0{,}9982$ *г* Ca, затем вычисляют процентное содержание кальция в навеске.

§ 98. Определение марганца в стали (чугуне)

Во всех рассмотренных выше примерах перманганатометрических определений рабочим раствором являлся раствор $KMnO_4$, которым и титровали те или иные восстановители. При описываемом ниже методе определения марганца в стали, чугуне и других веществах приходится после растворения навески в кислотах Mn^{2+}-ион окислять до MnO_4^--иона, после чего полученный малиново-фиолетовый раствор титровать раствором восстановителя до обесцвечивания.

В качестве окислителя применяют персульфат аммония, стандартный потенциал которого (+2,0 *в*) превышает стандартный потенциал пары MnO_4^-/Mn^{2+} в кислой среде (+1,51 *в*). Реакция протекает в присутствии катализатора $AgNO_3$ и при нагревании:

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \longrightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

В отсутствие катализатора вместо $HMnO_4$ образуется бурый осадок $MnO(OH)_2$.

Образовавшуюся марганцовую кислоту титруют обычно раствором арсенита натрия * Na_3AsO_3. Эта реакция протекает сложно, так как наряду с Mn^{2+}-ионами получаются соединения марганца в степени окисления +3 и +4, относительные количества которых зависят от условий опыта. На первый взгляд может показаться, что такое нестехиометрическое течение реакции, лежащей в основе расчета результатов анализа, должно сделать ее применение вообще невозможным. В действительности это не так. Рассматриваемый метод широко применяется на практике и дает хорошие результаты. Однако условием его применения является *строжайшее соблюдение одинаковых условий опыта, и притом точно таких, какие были при установке титра рабочего раствора арсенита натрия*. При одинаковых условиях количество Na_3AsO_3, затраченного на титрование $HMnO_4$, должно быть пропорционально содержанию марганца в навеске стали, несмотря на указанную выше сложность

* Для приготовления раствора арсенита натрия 5,1—5,2 *г* Na_2CO_3 растворяют в 100 *мл* воды. К полученному раствору прибавляют 1,70 *г* мышьяковистого ангидрида As_2O_3 (яд!) и нагревают раствор до кипения. После растворения всего As_2O_3 раствор разбавляют водой до 5 *л* и перемешивают.

протекания реакции. Конечно, титр рабочего раствора приходится устанавливать по стандартному образцу стали с точно известным содержанием марганца и выражать его по марганцу.

Допустим, например, что была взята навеска *d* граммов стали, содержащей *p*% марганца. Проведя анализ ее, как описано ниже, нашли, что на титрование образовавшейся при действии $(NH_4)_2S_2O_8$ марганцовой кислоты затрачено *V* *мл* рабочего раствора арсенита. Титр раствора Na_3AsO_3 по марганцу $T_{Na_3AsO_3/Mn}$ вычисляют, определяя прежде всего количество марганца в навеске: оно равно $(dp:100)$ *г*. Чтобы узнать, сколько граммов марганца соответствует 1 *мл* рабочего раствора, нужно найденное количество марганца разделить на объем раствора арсенита. Следовательно, титр раствора Na_3AsO_3 по марганцу составляет:

$$T_{Na_3AsO_3/Mn} = \frac{dp}{100V} \qquad (1)$$

Уравнение (1) может, конечно, служить и для вычисления результатов анализов по рассматриваемому методу, с той лишь разницей, что неизвестной величиной в этом случае является *p*, тогда как титр рабочего раствора по марганцу известен. Следовательно,

$$p = \frac{T_{Na_3AsO_3/Mn} V}{d} 100 \qquad (2)$$

Для растворения навески стали употребляют смесь серной, азотной и фосфорной кислот *. Азотная кислота окисляет Fe^{2+}-ионы до Fe^{3+}-ионов и разрушает карбиды (в частности, карбид марганца), а фосфорная кислота связывает окрашенные Fe^{3+}-ионы в бесцветный комплекс $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$. Кроме того, ее присутствие повышает устойчивость $HMnO_4$, в значительной мере предупреждая ее разложение с образованием осадка $MnO(OH)_2$ и выделением кислорода.

Определению мешает присутствие в стали кобальта, а также больших количеств (>2%) хрома. В первом случае фиксирование точки эквивалентности при титровании становится невозможным из-за наличия имеющих розовую окраску Co^{2+}-ионов, а во втором — сильно затрудняется образованием $Cr_2O_7^{2-}$-ионов при действии $(NH_4)_2S_2O_8$.

Поэтому в конце титрования переход окраски (из розовой в желтую) труднее заметить.

Ход определения. Точную навеску (0,2—0,3 *г*) стали (чугуна) помещают в коническую колбу емкостью 250 *мл* и растворяют при осторожном нагревании под тягой в 12—15 *мл* смеси кислот.

* Для приготовления этой смеси к 500 *мл* воды осторожно приливают тонкой струей при перемешивании 125 *мл* H_2SO_4 (пл. 1,84 *г/см*³). После охлаждения приливают 100 *мл* H_3PO_4 (пл. 1,70 *г/см*³) и 275 *мл* HNO_3 (пл. 1,40 *г/см*³).

Когда прекратится выделение бурых окислов азота (обычно после нагревания в течение 10—15 *мин*), разбавляют раствор 50 *мл* горячей воды, прибавляют 5 *мл* 1%-ного раствора $AgNO_3$ и 5—7 *мл* 20%-ного раствора $(NH_4)_2S_2O_8$. Далее нагревают раствор до слабого кипения и кипятят его в течение 30—40 *сек* [*не больше*, так как иначе часть $HMnO_4$ может разложиться с выделением осадка $MnO(OH)_2$]. Для завершения реакции раствор оставляют на 3—4 *мин*, после чего сейчас же возможно сильнее охлаждают струей водопроводной воды. Холодный раствор оттитровывают рабочим раствором арсенита до обесцвечивания или до перехода розовой окраски в желтую* (если в стали присутствует хром). Титровать нужно *возможно быстрее*, так как имеющийся в растворе персульфат хотя и медленно (вследствие низкой температуры), но все же продолжает окислять марганец, восстановленный при титровании, обратно до $HMnO_4$.

Если титрование было проведено недостаточно точно или слишком медленно, его нужно повторить. Для этого к оттитрованному раствору прибавляют 3—5 *мл* раствора $(NH_4)_2S_2O_8$, снова нагревают до начала кипения и ведут определение, как в первый раз.

Вычисление. Установив затрачиваемый на титрование объем рабочего раствора арсенита (V), по формуле (2) вычисляют содержание марганца в стали.

БИХРОМАТОМЕТРИЯ

§ 99. Общая характеристика метода

В основе бихроматометрии лежат реакции окисления бихромат-ионом. Окисляющее действие его обусловлено переходом анионов $Cr_2O_7^{2-}$, содержащих хром в степени окисления +6, в катионы Cr^{3+}:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Из этого уравнения видно, что если для окисления применяют бихромат калия, то грамм-эквивалент $K_2Cr_2O_7$ равен $^1/_6$ *моль*, т. е. 294,2 : 6 = 49,03 *г*. Поскольку восстановление $Cr_2O_7^{2-}$-ионов до Cr^{3+} происходит с участием H^+-ионов, бихроматометрическое титрование проводится в кислой среде.

Стандартный потенциал пары $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ равен +1,33 *в*, поэтому бихроматом в отличие от перманганата можно титровать в солянокислой среде, при этом Cl^--ионы не окисляются, так как стандартный потенциал пары Cl_2/Cl^- (+1,36 *в*) практически равен потенциалу пары $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$. Однако при концентрациях HCl, больше 2 н., а также при кипячении бихромат окисляет Cl^--ионы до Cl_2.

* Раствор может быть окрашен в желтый цвет и вследствие образования соединений марганца промежуточных степеней окисления.

Бихромат калия в сравнении с перманганатом имеет еще следующие достоинства.

1. Перекристаллизацией из водного раствора с последующим высушиванием при 200 °C легко получить химически чистый препарат, строго соответствующий формуле $K_2Cr_2O_7$. Поэтому титрованный раствор бихромата можно готовить, растворяя точную навеску химически чистой соли с последующим разбавлением до определенного объема.

2. При хранении в закрытом сосуде раствор $K_2Cr_2O_7$ чрезвычайно устойчив. Он не разлагается даже при кипячении в подкисленном растворе. Вследствие этого титр его не изменяется при хранении. Раствором $K_2Cr_2O_7$ можно пользоваться и тогда, когда окисление требуется проводить при нагревании.

Недостатком $K_2Cr_2O_7$ как окислителя является то, что при титровании образуются Cr^{3+}-ионы, придающие раствору зеленую окраску, которая затрудняет фиксирование точки эквивалентности.

В качестве индикаторов в методах бихроматометрии применяют обычно дифениламин. Вместо него предложено применять дифениламинсульфоновую кислоту в виде натриевой или бариевой соли. Этот индикатор растворяется в воде лучше дифениламина и дает очень резкий переход окраски от бесцветной через зеленую в красно-фиолетовую. Можно также применять фенилантраниловую кислоту.

Наиболее важным является применение бихроматометрии для определения железа в рудах, шлаках, сплавах и тому подобных веществах. При растворении их железо получается обычно (хотя бы частично) в виде Fe^{3+}-ионов, которые перед титрованием должны быть восстановлены до Fe^{2+}. Это восстановление проводят так же, как было описано при перманганатометрическом определении Fe^{3+}, т. е. действием $SnCl_2$ с последующим окислением избытка его $HgCl_2$. Часто также железо восстанавливают действием металлов или их амальгам.

§ 100. Определение содержания железа в руде

В качестве примера рассмотрим бихроматометрическое определение содержания железа в железной руде.

Приготовление титрованного раствора $K_2Cr_2O_7$. Здесь описан эмпирический раствор $K_2Cr_2O_7$, 1 *мл* которого соответствует точно* 0,0025 *г* Fe.

* Такую концентрацию $K_2Cr_2O_7$ применяют при анализе руд. См. Дымов А. М., Технический анализ руд и металлов, Металлургиздат, 1949, стр. 109.

Грамм-эквивалент $K_2Cr_2O_7$ равен $^1/_6$ *моль*, т. е. 49,03 *г*, а грамм-эквивалент железа равен 55,85 *г*. Один литр приготовляемого раствора $K_2Cr_2O_7$ должен соответствовать $0{,}0025 \cdot 1000 = 2{,}5$ *г* Fe, а 250 *мл* — 0,6250 *г* Fe. Составим пропорцию:

55,85 *г* Fe эквивалентны 49,03 *г* $K_2Cr_2O_7$
0,6250 *г* Fe « *x* *г* $K_2Cr_2O_7$

откуда

$$x = \frac{0{,}6250 \cdot 49{,}03}{55{,}85} = 0{,}5488 \text{ г}$$

Взяв на аналитических весах точно 0,5488 *г* соли, дважды перекристаллизованной и высушенной при 200 °С, количественно переносят навеску в мерную колбу емкостью 250 *мл*; растворив навеску $K_2Cr_2O_7$ в воде, разбавляют раствор до метки и тщательно перемешивают его. Титр этого раствора по железу равен *:

$$T_{K_2Cr_2O_7/Fe} = 0{,}002500 \text{ г/мл}$$

Ход определения. Берут навеску 0,1 *г* исследуемой руды на часовом стекле и осторожно высыпают ее через сухую воронку в колбу емкостью 100 *мл*, после чего снова взвешивают стекло с остатками вещества; по разности вычисляют навеску руды. Навеску обрабатывают 10—15 *мл* концентрированной HCl, полностью смывая ею крупинки руды с воронки. Содержимое колбы умеренно нагревают на песочной бане до тех пор, пока темные крупинки руды на дне колбы не исчезнут и не останется только беловатый осадок кремневой кислоты. Нельзя кипятить содержимое колбы, так как при этом возможно частичное улетучивание $FeCl_3$.

Растворив навеску, восстанавливают образовавшиеся Fe^{3+}-ионы до Fe^{2+}. Для этого, наклонив колбу, осторожно опускают в нее несколько кусочков гранулированного металлического цинка **, вставляют в горло колбы воронку (для задерживания брызг) и кипятят раствор до полного исчезновения желтой окраски; это признак полноты восстановления *** Fe^{3+} до Fe^{2+}.

Обесцвеченный раствор хорошо охлаждают струей водопроводной воды, смывают капельки жидкости с воронки в колбу и вынимают воронку. Вставляют в воронку (не плотно) комок ваты и профильтровывают через нее раствор в большую коническую колбу емкостью 500—700 *мл* (для отделения кусочков непрореагировавшего цинка). Несколько раз тщательно промывают маленькую колбу, воронку и вату дистиллированной водой, затем разбавляют раствор до 250—300 *мл*.

Разбавление необходимо для уменьшения влияния зеленоватой окраски хрома (III) при установлении конца титрования.

Как подробно разъяснено выше, титрование Fe^{2+} с дифениламином необходимо проводить в присутствии H_3PO_4, связывающей образующиеся при реакции Fe^{3+}-ионы в комплекс $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ и тем самым понижающей окислительно-восстановительный потенциал этой редокс-пары. Только при этом условии перемена окраски индикатора происходит в пределах скачка потенциала на кривой титрования. Кроме того, должна быть создана достаточно высокая кислотность раствора. Для достижения обеих этих целей к исследуемому раствору прибавляют 25 *мл* кислотной смеси * (H_3PO_4 + + H_2SO_4). Затем прибавляют 1—2 капли 1%-ного раствора дифениламина в серной кислоте (пл. 1,84 *г/см*^{3}) (не больше! **) и оттитровывают приготовленным раствором $K_2Cr_2O_7$ до появления устойчивой сине-фиолетовой окраски ***.

Вычисление. Умножив объем (в *мл*) израсходованного при титровании раствора $K_2Cr_2O_7$ на его титр по железу, находят количество железа во взятой навеске. Затем вычисляют процентное содержание железа в руде.

* Если навеска не равна точно 0,5488 *г* $K_2Cr_2O_7$, то, исходя из фактически взятой навески, вычисляют с точностью до четырех значащих цифр титр раствора по железу $T_{K_2Cr_2O_7/Fe}$ и пользуются им при дальнейших вычислениях.

** Применяемый цинк не должен содержать примесей, которые могут титроваться $K_2Cr_2O_7$.

*** Если цинк полностью растворился, а желтая окраска не исчезла, следует добавить еще некоторое количество цинка. Если образуется белый осадок (муть) основных солей цинка, необходимо добавить HCl для их растворения.

ИОДОМЕТРИЯ

§ 101. Общая характеристика метода

Иодометрический метод анализа основан на окислительно-восстановительных процессах, связанных с восстановлением I_2 до I^--ионов или с окислением I^--ионов до I_2:

$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$$

Стандартный потенциал пары $I_2/2I^-$ сравнительно невелик, он равен +0,54 *в*. Из этого следует, что в отличие от применявшихся

* Осторожно смешивают 150 *мл* H_2SO_4 (пл. 1,84 *г/см*^{3}) с 500 *мл* дистиллированной воды. После охлаждения приливают 150 *мл* ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (пл. 1,70 *г/см*^{3}) и разбавляют смесь водой до 1 *л*.

** Больше, чем указано, дифениламина брать нельзя, так как при большей концентрации и недостаточной кислотности, а также при очень медленном титровании индикатор претерпевает химическое превращение, в результате которого вместо сине-фиолетовой окраски получается (при избытке $K_2Cr_2O_7$) зеленая окраска. Если это случилось, определение нужно считать неудавшимся и повторить его.

*** Сначала появляющаяся перед концом титрования окраска довольно быстро исчезает вследствие взаимодействия образовавшейся под влиянием местного избытка $K_2Cr_2O_7$ окисленной формы индикатора с еще имеющимися в растворе Fe^{2+}-ионами. Нужно поэтому добиваться получения совершенно устойчивого окрашивания раствора.

окислителей ($KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$) свободный I_2 является относительно слабым окислителем. Наоборот, I^--ионы — значительно более сильный восстановитель, чем ионы Cr^{3+} и Mn^{2+}.

Положение пары $I_2/2I^-$ примерно в середине таблицы окислительных потенциалов (см. табл. 20) показывает, что: а) существует ряд восстановителей, способных окисляться свободным иодом (таковы все восстановители, расположенные в третьей графе таблицы ниже пары $I_2/2I^-$, т. е. имеющие $E^0 < +0{,}54$ *в*); б) имеется также ряд окислителей, способных восстанавливаться I^--ионами (таковы все окислители, расположенные в первой графе таблицы выше пары $I_2/2I^-$, имеющие $E^0 > +0{,}54$ *в*).

Отсюда возникает возможность двоякого использования окислительно-восстановительных свойств пары $I_2/2I^-$ в титриметрическом анализе: для определения восстановителей — окислением их раствором иода и для определения окислителей — восстановлением I^--ионами.

Рассмотрим обе группы подометрических определений.

Определение восстановителей. Если на раствор тиосульфата натрия действовать свободным иодом, то происходит реакция:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

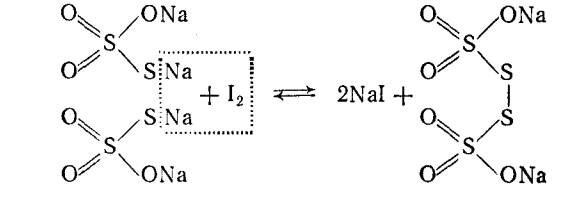
Из ионного уравнения реакции видно, что два тиосульфат-иона $S_2O_3^{2-}$ превращаются * в один тетратионат-ион $S_4O_6^{2-}$.

Следовательно, два иона $S_2O_3^{2-}$ *отдают* молекуле I_2 два электрона согласно схеме:

$$2S_2O_3^{2-} - 2e \rightleftarrows S_4O_6^{2-}$$

Грамм-эквивалент тиосульфата натрия равен 2 *моль* : 2, т. е. 1 *моль* или 248,2 *г* (согласно формуле $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$). Грамм-эквивалент иода равен грамм-атому I_2 (т. е. 126,9 *г*), так как каждый атом его, восстанавливаясь до I^--иона, получает по одному электрону. При титровании раствора $Na_2S_2O_3$ раствором иода присущая иоду темно-бурая окраска моментально исчезает. Когда же весь $Na_2S_2O_3$ будет окислен, одна лишняя капля раствора иода окрасит титруемую жидкость в бледно-желтый цвет. Здесь, следовательно, как и в перманганатометрии, можно титровать без индикатора.

* Структурно реакцию можно представить так:



Однако окраска иода, получающаяся в конце титрования, слаба, и это затрудняет фиксирование точки эквивалентности. Поэтому гораздо удобнее применять в качестве индикатора чувствительный реактив на иод — раствор крахмала, образующий с иодом смешанное комплексно-адсорбционное соединение интенсивно синего цвета. При титровании в присутствии крахмала конец реакции определяют по появлению синей окраски, не исчезающей от одной лишней капли иода. Можно также титровать раствор иода тиосульфатом до обесцвечивания синего раствора от одной капли последнего. В этом случае *раствор крахмала прибавляют в самом конце титрования*, когда иода останется очень мало и титруемый раствор будет иметь бледную (соломенно-желтую) окраску. Если прибавить крахмал раньше, когда иода в растворе еще много, то образующееся в большом количестве соединение иода с крахмалом медленно реагирует с тиосульфатом, поэтому раствор легко перетитровать.

Зная нормальность раствора иода и затраченные на титрование объемы растворов его и тиосульфата, можно найти нормальность и титр раствора $Na_2S_2O_3$. Наоборот, по известной нормальности или титру раствора $Na_2S_2O_3$ можно подсчитать нормальность и титр раствора иода.

Аналогично определяют ряд других восстановителей, способных восстанавливать I_2 до I^--иона. Таковы, например, соли H_2SO_3, H_3AsO_3 и H_3SbO_3, H_2S, $SnCl_2$ и другие вещества. Приведем уравнения реакций, протекающих при титровании этих соединений иодом:

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$$

$$AsO_2^- + I_2 + 2H_2O \longrightarrow HAsO_4^{2-} + 2I^- + 3H^+ *$$

$$H_2S + I_2 \longrightarrow S\downarrow + 2I^- + 2H^+$$

$$Sn^{2+} + I_2 \longrightarrow Sn^{4+} + 2I^-$$

и т. д.

Определение окислителей. Поскольку при определении восстановителей титруют раствором иода, естественно ожидать, что при определении окислителей, основанном на восстановлении их ионами I^-, придется титровать раствором KI. Однако в действительности такое титрование провести нельзя ввиду невозможности фиксировать точку эквивалентности. В самом деле, при титровании раствором KI какого-нибудь окислителя, например $K_2Cr_2O_7$:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \longrightarrow 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

* Реакция между AsO_2^- и I_2 идет в данном направлении лишь при условии связывания H^+-ионов $NaHCO_3$.

конец реакции характеризовался бы прекращением образования свободного иода. Но этот момент, очевидно, заметить нельзя *. Действительно, выше указывалось, что, пользуясь крахмалом в качестве индикатора, легко заметить момент появления в растворе I_2 (посинение) или момент его исчезновения из раствора (обесцвечивание синего раствора), но не момент прекращения образования I_2.

Поэтому в рассматриваемом случае применяют косвенный метод — метод замещения. К смеси растворов иодида калия и кислоты (взятых в избытке) прибавляют точно отмеченный пипеткой объем раствора определяемого окислителя, например $K_2Cr_2O_7$.

Для завершения реакции между KI и $K_2Cr_2O_7$ раствор оставляют на 5 *мин*, после чего выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом. Очевидно, число затраченных грамм-эквивалентов тиосульфата равно числу грамм-эквивалентов иода, а последнее — числу грамм-эквивалентов окислителя ($K_2Cr_2O_7$). Таким образом, хотя при данном определении $K_2Cr_2O_7$ и $Na_2S_2O_3$ непосредственно друг с другом не реагируют, тем не менее количества их эквивалентны **. Поэтому для вычисления можно пользоваться обычной формулой:

$$V_{K_2Cr_2O_7}N_{K_2Cr_2O_7} = V_{Na_2S_2O_3}N_{Na_2S_2O_3}$$

Схема иодометрического определения окислителей такова:

а) кислота + KI (избыток в колбе) + определяемый окислитель, отмеренный пипеткой (или навеска) → выделение I^2 (при стоянии);

б) $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$ (титрование I_2 тиосульфатом).

Понятно, что когда H^+-ионы в реакции между окислителем и KI не участвуют, подкисление раствора на стадии (а) излишне. Избыток же KI необходим для растворения I_2 и предупреждения его улетучивания.

По этой схеме можно иодометрически определять многие окислители, способные окислять I^- до I_2. Таковы, например, Cl_2, Br_2, $KMnO_4$, $KClO_3$, белильная известь $CaOCl_2$, нитриты, перекись водорода, соли железа(III), соли меди(II) и др.

* При инструментальных методах титрования можно использовать и титрованные растворы KI.

** Непосредственное титрование тиосульфата бихроматом не применяют, так как реакция в этом случае протекает сложно и нестехиометрично с образованием нескольких продуктов.

Приводим уравнения реакций, на которых основаны эти определения:

$$Br_2 + 2I^- \longrightarrow 2Br^- + I_2$$

$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \longrightarrow 5I_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$ClO_3^- + 6I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + Cl^- + 3H_2O$$

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \longrightarrow I_2 + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + 2H_2O$$

$$2Fe^{3+} + 2I^- \longrightarrow I_2 + 2Fe^{2+}$$

и т. д.

Определение кислот. Иодометрический метод применяют также для определения кислот:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

Как видно из уравнения, при реакции расходуются H^+-ионы и выделяется эквивалентное количество иода. Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом и по затраченному объему и нормальности раствора его вычисляют нормальность и титр соответствующего раствора кислоты *.

Из сказанного видно, что иодометрический метод титриметрического анализа имеет весьма широкое применение. Важным преимуществом его является *большая точность*, связанная с высокой чувствительностью применяемого индикатора — раствора крахмала. Наименьшая концентрация свободного иода, которую можно обнаружить с помощью иод-крахмальной реакции, составляет при комнатной температуре от $1 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ н. при условии, если в растворе присутствует хотя бы немного (0,001 н. или больше) I^--ионов. При отсутствии их реакция менее чувствительна.

Условия проведения иодометрических определений. 1. Потенциал пары $I_2/2I^-$ невелик, и потому многие иодометрические реакции обратимы и до конца не доходят; только при создании надлежащих условий они протекают практически до конца.

2. Иод — вещество летучее, поэтому *титрование ведут на холоду*. Это необходимо также и потому, что с повышением температуры понижается чувствительность крахмала как индикатора. Если нагреть посиневший от капли иода раствор крахмала, то синяя окраска его исчезнет; при охлаждении она вновь появляется.

3. Иодометрическое титрование *нельзя проводить в щелочной среде*, так как иод реагирует со щелочами:

$$I_2 + 2OH^- \longrightarrow IO^- + I^- + H_2O$$

* Другой вариант определения кислот см. § 74.

Присутствие же гипоиодида IO^- недопустимо, так как, являясь более сильным окислителем, чем I_2, он окисляет тиосульфат частично до сульфата:

$$S_2O_3^{2-} + 4IO^- + 2OH^- \longrightarrow 4I^- + 2SO_4^{2-} + H_2O$$

Чем больше концентрация OH^- в растворе, тем большее количество тиосульфата превращается в сульфат. Из-за этой побочной реакции точное вычисление результатов анализа становится невозможным. Поэтому необходимо следить за тем, чтобы pH раствора не превышал 9.

В тех случаях, когда при реакции образуются H^+-ионы, для практически полного протекания ее в нужном направлении приходится эти ионы связывать, что достигается прибавлением $NaHCO_3$, реагирующего по уравнению:

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

При этом раствор приобретает слабощелочную реакцию (pH $\approx$ 7), не мешающую титрованию.

4. Растворимость иода в воде мала, поэтому при иодометрических определениях окислителей необходимо применять значительный избыток KI. Это способствует растворению выделенного при реакции иода, который с KI образует нестойкий комплексный ион $[I_3]^-$:

$$I^- + I_2 \rightleftarrows [I_3]^-$$

Образование этого соединения не мешает титрованию иода тиосульфатом, так как раствор его, вследствие обратимости написанной выше реакции, содержит достаточное количество иода. В дальнейшем, по мере восстановления свободного иода реакцией с тиосульфатом, равновесие между I_2 и $[I_3]^-$ нарушается и новые количества I_2 поступают в раствор *.

Кроме того, избыток KI способствует ускорению реакции между I^- и определяемым окислителем и более полному течению ее в нужном направлении.

Так же действует и повышение кислотности раствора, когда H^+ потребляется при реакции.

5. Скорость реакции между определяемым окислителем и I^--ионами оказывается обычно недостаточной. Поэтому к титрованию выделившегося иода приступают лишь через некоторое время после прибавления окислителя.

6. Реакционную смесь сохраняют в темноте, так как свет ускоряет в кислых растворах побочную реакцию окисления I^--ионов до I_2 кислородом воздуха:

$$4I^- + 4H^+ + O_2 \rightleftarrows 2I_2 + 2H_2O$$

* $E^0_{I_3^-/3I^-} = +0{,}545$ *в*.

§ 102. Приготовление рабочих растворов

Раствор тиосульфата. Высокая чувствительность иод-крахмальной реакции обусловливает вполне отчетливое посинение 50 *мл* раствора от одной капли 0,01 н. раствора иода. Исходя из этого, титрованные растворы иода и тиосульфата можно готовить не 0,1 н., а 0,02 и 0,05 н. Как известно, при понижении концентрации титрованных растворов уменьшается капельная ошибка титрования. Кроме того, в данном случае имеет значение и уменьшение расхода таких сравнительно дорогостоящих реактивов, как KI и I_2.

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ представляет собой кристаллическое вещество. Хотя при надлежащих условиях он может быть получен химически чистым, приготовлять титрованный раствор тиосульфата по точной навеске нельзя, так как тиосульфат не удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к исходным веществам. Он является соединением сравнительно неустойчивым: например, реагирует с угольной кислотой, растворенной в воде:

$$S_2O_3^{2-} + H_2O + CO_2 \longrightarrow HCO_3^- + HSO_3^- + S\downarrow$$

Вследствие этого нормальность раствора тиосульфата сначала несколько возрастает. Действительно, при взаимодействии с I_2 грамм-эквивалент $Na_2S_2O_3$ равен 1 *моль*, а грамм-эквивалент $NaHSO_3$ равен $^1/_2$ *моль*. Следовательно, из 1 грамм-эквивалента $Na_2S_2O_3$ (по приведенной выше реакции) получается 2 грамм-эквивалента $NaHSO_3$.

Отсюда ясно, что: а) не имеет смысла брать точную навеску $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$; б) к установке титра раствора его следует приступать не сразу, а через 10 дней после приготовления. Впрочем, если применять дистиллированную воду, свежепрокипяченную и охлажденную, и прибавлять для увеличения устойчивости титра 0,1 *г* Na_2CO_3 на 1 *л* раствора *, то устанавливать титр можно через 1 день после приготовления раствора.

Хранить раствор $Na_2S_2O_3$ нужно в бутылях, защищенных от двуокиси углерода трубкой с натронной известью или аскаритом, как растворы NaOH (см., например, рис. 31, *а* и рис. 54).

В дальнейшем титр раствора $Na_2S_2O_3$ начинает медленно уменьшаться, поэтому его необходимо периодически проверять.

Уменьшение титра происходит вследствие: а) окисления $Na_2S_2O_3$ кислородом воздуха **:

$$2Na_2S_2O_3 + O_2 \longrightarrow 2Na_2SO_4 + 2S\downarrow$$

* CO_3^{2-}-ионы связывают H^+-ионы угольной кислоты:

$$H^+ + CO_3^{2-} \rightleftarrows HCO_3^-$$

** Эта реакция каталитически ускоряется следами Cu^{2+}.

б) разложения его микроорганизмами (тиобактериями), являющегося наиболее важной причиной нестойкости растворов тиосульфата. Для предупреждения этого разложения рекомендуют в качестве антисептика прибавлять на 1 *л* раствора около 10 *мг* иодида ртути HgI_2. Следует также хорошо защищать раствор от света, благоприятствующего размножению в нем тиобактерий.

При приготовлении раствора тиосульфата исходят из величины его грамм-эквивалента, равной 248,2 *г*, и нормальности раствора (около 0,02) и учитывают все сделанные выше указания.

Установка титра тиосульфата описана в § 103.

Раствор иода. Титрованный раствор иода можно приготовить либо исходя из точной навески химически чистого кристаллического иода, либо пользуясь иодом, имеющимся в продаже. В последнем случае титр раствора устанавливают обычно по титрованному раствору тиосульфата.

Рассмотрим оба указанных способа.

Приготовление раствора иода по точной навеске химически чистого иода. Иод обычно содержит примеси хлора, различных соединений иода с другими галогенами, например ICl, IBr, ICl_3, а также гигроскопическую воду. Для очистки его пользуются тем, что давление паров твердого иода, равное атмосферному давлению, достигается при температуре более низкой, чем температура плавления иода. Поэтому, если нагревать твердый иод, он, не плавясь, обращается в пар, который конденсируется, образуя кристаллы на более холодных частях сосуда. Этот процесс испарения твердого тела, происходящего без образования жидкой фазы, называется *возгонкой* или *сублимацией*.

Для того чтобы путем сублимации очистить иод от примесей, нужно предварительно превратить их в нелетучие вещества. Для этого иод растирают в яшмовой или агатовой ступке* с KI и CaO. Окись кальция поглощает воду, образуя $Ca(OH)_2$, тогда как KI образует с примесями галогенидов свободный иод и нелетучие соли, например:

$$ICl + KI \longrightarrow KCl + I_2$$
$$IBr + KI \longrightarrow KBr + I_2$$

Смесь иода с KI и CaO помещают в совершенно сухой стакан, накрывают его круглодонной колбой, наполненной холодной водой, и осторожно нагревают на плитке. Время от времени оседающие на холодной поверхности колбы кристаллы иода переносят стеклянной палочкой на предварительно тарированное часовое стекло и взвешивают на технических весах. Процесс сублимации продолжают до тех пор, пока не будет получено столько иода,

* Фарфоровые ступки для этой цели неудобны, так как на их шероховатых стенках остается много иода.

сколько необходимо для приготовления раствора его. В данном случае достаточно приготовить 250 *мл* 0,02 н. раствора иода. Грамм-эквивалент его равен грамм-атому, т. е. 126,9 *г*, поэтому потребуется навеска иода:

$$\frac{126{,}9 \cdot 0{,}02 \cdot 250}{1000} \approx 0{,}6\ г$$

Приступая к приготовлению раствора, нужно помнить, что иод летуч и что пары его отравляют воздух лаборатории и вызывают коррозию металлических частей приборов. Поэтому пересыпание иода, возгонку и другие операции необходимо проводить под тягой. Особенно следует защищать от воздействия паров иода аналитические весы. *Вносить иод в весовую комнату, а тем более взвешивать его на аналитических весах в открытых сосудах ни в коем случае не разрешается.*

Как уже указывалось, иод очень плохо растворим в воде, поэтому его растворяют в концентрированном растворе KI, с которым он образует растворимый комплексный ион красно-бурого цвета $[I_3]^-$.

Чтобы растворение произошло достаточно легко и быстро, нужно брать по крайней мере тройное (в сравнении с массой иода) количество KI. Кроме того, при взвешивании нужно учитывать летучесть иода. Поэтому лучше взвешивать иод, предварительно растворив его, так как иод в растворе KI менее летуч вследствие уменьшения давления паров I_2.

При этом поступают следующим образом. Прежде всего взвешивают в бюксе на технических весах около 2—3 *г* кристаллического KI и растворяют его в возможно меньшем количестве воды. После того как раствор примет температуру окружающей среды (при растворении KI происходит поглощение тепла), закрыв бюкс крышкой, точно взвешивают его на аналитических весах. После этого в вытяжном шкафу пересыпают с часового стекла в бюкс с раствором необходимое количество (~0,6 *г*) возогнанного иода и снова, сейчас же закрыв крышку, точно взвешивают бюкс. Разность между результатами обоих взвешиваний дает величину навески иода. Осторожным перемешиванием раствора в закрытом бюксе добиваются полного растворения кристаллов иода*, после чего переливают раствор через воронку в мерную колбу емкостью 250 *мл*. Тщательно смывают туда же остатки раствора из бюкса и с воронки, разбавляют раствор водой до метки и, закрыв колбу стеклянной пробкой, хорошо перемешивают его.

Обычным способом вычисляют титр и нормальность приготовленного раствора иода.

* Если полного растворения не происходит, можно после окончания взвешивания прибавить еще немного KI.

Приготовление рабочего раствора иода. Раствор готовят так же, с той только разницей, что взвешивают ~0,6—0,7 *г* иода на технических весах. Одновременно ~2—3 *г* KI растворяют в возможно меньшем объеме воды. В полученный раствор вносят навеску иода и после его растворения разбавляют водой до 250 *мл*. Титр устанавливают по тиосульфату, как описано ниже. Можно установить титр и по As_2O_3.

Раствор крахмала. Для приготовления раствора крахмала взвешивают 0,5 *г* так называемого «растворимого крахмала» и тщательно растирают его с несколькими миллилитрами холодной воды. Полученную пасту вливают в 100 *мл* кипящей воды, кипятят еще около 2 *мин* (пока раствор не станет прозрачным) и фильтруют горячим. Вместо фильтрования можно дать крахмалу осесть на дно сосуда и при титровании пользоваться только верхним слоем совершенно отстоявшейся жидкости.

Нужно иметь в виду, что растворы крахмала являются хорошим питательным субстратом для микроорганизмов и потому скоро портятся. Более устойчивый раствор крахмала можно получить, прибавляя к нему (в момент приготовления) несколько миллиграммов HgI_2.

С каплей 0,02 н. раствора иода, прибавленной к 50 *мл* воды, 2—3 *мл* раствора крахмала должны давать синюю окраску. Если она получается не синей, а фиолетовой или буроватой, это указывает на непригодность крахмала в качестве индикатора.

§ 103. Установка титра рабочего раствора $Na_2S_2O_3$

Для установки титра раствора $Na_2S_2O_3$ предложено много различных стандартных веществ, например твердый химически чистый иод, иодат калия KIO_3, бромат калия $KBrO_3$, феррицианид калия $K_3[Fe(CN)_6]$, бихромат калия $K_2Cr_2O_7$ и др. Можно также устанавливать титр раствора $Na_2S_2O_3$, пользуясь титрованным раствором $KMnO_4$. Этот метод интересен тем, что связывает иодометрию с перманганатометрией. Однако он менее точен. На практике чаще всего пользуются бихроматом калия $K_2Cr_2O_7$.

Выше было указано, что путем перекристаллизации из воды и высушивания при 200 °С бихромат калия может быть получен химически чистым, точно соответствующим своей формуле. В то же время он очень устойчив как в твердом состоянии, так и в растворе. Недостатками бихромата являются только сравнительно малая величина грамм-эквивалента и образование в результате реакции Cr^{3+}-ионов, затрудняющих своей зеленой окраской фиксирование точки эквивалентности. Чтобы ослабить эту окраску, раствор перед титрованием сильно разбавляют водой.

Хотя система $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ соответственно более высокому стандартному потенциалу ($E^0 = +1{,}33$ *в*) и способна непосредственно окислять $Na_2S_2O_3$ ($E^0 = +0{,}08$ *в*), но реакция протекает сложно, нестехиометрично и не может быть выражена одним уравнением. Поэтому титр $Na_2S_2O_3$ устанавливают на основании общего принципа иодометрического определения окислителей, т. е. сначала действуют на смесь KI и H_2SO_4 точно измеренным объемом титрованного раствора $K_2Cr_2O_7$. При этом бихромат замещается эквивалентным количеством иода, который далее оттитровывают исследуемым раствором тиосульфата. Уравнения этих реакций см. выше.

Приготовление титрованного раствора $K_2Cr_2O_7$. Так как при реакции с KI молекула $K_2Cr_2O_7$ получает 6 электронов, 1 грамм-эквивалент бихромата калия равен:

$$Э_{K_2Cr_2O_7} = \frac{M}{6} = 49{,}03\ г$$

Нетрудно вычислить, исходя из величины грамм-эквивалента, какую навеску бихромата калия нужно взять для получения 250 *мл* приблизительно 0,02 н. раствора его.

Пользуясь обычной методикой, берут на аналитических весах точную навеску $K_2Cr_2O_7$, количественно переносят ее в мерную колбу емкостью 250 *мл*, растворяют в воде, разбавляют раствор до метки и тщательно перемешивают, затем вычисляют нормальность полученного раствора.

Титрование. Приступая к титрованию, наполняют бюретку раствором $Na_2S_2O_3$ и устанавливают уровень жидкости в ней на нуле.

В большую коническую колбу берут мензуркой 5—7 *мл* 20%-ного раствора KI и 10—15 *мл* 2 н. раствора H_2SO_4 *. К полученной смеси прибавляют пипеткой аликвотную часть (25,00 *мл*) раствора $K_2Cr_2O_7$ и, накрыв колбу часовым стеклом, чтобы предупредить потери от улетучивания иода, для завершения реакции оставляют смесь на 5 *мин* в темноте. Затем снимают часовое стекло и ополаскивают его над колбой дистиллированной водой. Прибавляют в колбу еще около 200 *мл* воды и приступают к титрованию раствора тиосульфатом. Сначала титруют без индикатора. Когда же окраска раствора из темно-бурой превратится в бледно-желтую (цвет соломы), прибавляют около 5 *мл* раствора крахмала и продолжают титровать до перехода синей окраски

* Предварительным опытом необходимо убедиться, что при смешении растворов KI и H_2SO_4 не выделяется иод. Выделение его происходит в тех случаях, когда KI содержит примесь KIO_3, и обнаруживается по побурению (или пожелтению) раствора. Если это наблюдается, необходимо, смешав в отдельном стакане или колбе нужные количества KI и H_2SO_4, восстановить выделенный иод, очень осторожно прибавляя раствор $Na_2S_2O_3$ до тех пор, пока от последней капли иода окраска не исчезнет. Малейшего избытка $Na_2S_2O_3$ необходимо избегать, иначе последующее титрование даст неправильный (пониженный) результат. Понятно, что затраченный на эту операцию объем $Na_2S_2O_3$ при вычислении во внимание не принимается.

в бледно-зеленую от одной капли раствора $Na_2S_2O_3$. Последние капли прибавляют медленно, каждый раз хорошо перемешивая раствор. Сделав отсчет, проверяют точность титрования, прибавив к оттитрованному раствору одну каплю (*не больше*!) титрованного раствора $K_2Cr_2O_7$. Если раствор не перетитрован, должна появиться устойчивая синяя окраска.

Точное титрование повторяют еще 2—3 раза. Из сходящихся результатов (разность не больше 0,1 *мл*) берут среднее.

Вычисление. Хотя $Na_2S_2O_3$ и $K_2Cr_2O_7$ при данном определении непосредственно друг с другом не реагируют, количества их тем не менее эквивалентны.

Пользуясь формулой $N_1V_1 = N_2V_2$, по известной нормальности раствора бихромата и по израсходованным объемам растворов вычисляют искомую нормальность раствора тиосульфата.

Если в лаборатории имеется титрованный раствор иода, приготовленный по точной навеске химически чистого иода, полезно проверить правильность титра раствора тиосульфата натрия. Для этого измеренный объем раствора иода титруют раствором тиосульфата. Можно было бы, конечно, устанавливать титр $Na_2S_2O_3$, исходя из стандартизированного раствора I_2, но это менее удобно, так как ошибки при установке обоих титров будут суммироваться.

Имея титрованный раствор тиосульфата, можно решить и обратную задачу, например определить содержание хрома в данном растворе бихромата. Кроме того, так как CrO_4^{2-} образует осадки с Ba^{2+} и Pb^{2+}, рассмотренный метод можно применить и для определения этих ионов. Для определения содержания свинца иодометрический метод наиболее удобен. Для определения к раствору соли свинца прибавляют в присутствии буферного раствора $CH_3COOH + CH_3COONa$ измеренный избыток титрованного раствора $K_2Cr_2O_7$ и, отфильтровав осадок $PbCrO_4$, определяют в растворе избыток не вошедшего в реакцию $K_2Cr_2O_7$ (метод обратного титрования, или титрования по остатку).

§ 104. Определение активного хлора в белильной извести

Белильная известь представляет собой смесь, наиболее важной составной частью которой является двойная соль состава $Ca(OCl)_2 \cdot CaCl_2$. Формулу ее удобнее представить в виде $CaCl(OCl)$ или $CaOCl_2$. Кроме этой соли, белильная известь содержит значительное количество $CaCO_3$ (известь), а также немного $Ca(ClO)_3$ и $CaCl_2$.

Если на $CaCl(OCl)$ подействовать кислотой, то выделяется хлор:

$$CaCl(OCl) + 2H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + H_2O + Cl_2\uparrow$$

По количеству этого «активного хлора» и судят о качестве белильной извести.

Определение содержания активного хлора основано на следующей реакции:

$$OCl^- + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + Cl^- + H_2O$$

Выделяющийся иод (количество которого эквивалентно количеству активного хлора в белильной извести) титруют тиосульфатом в присутствии крахмала. Активный хлор определяют в суспензии белильной извести; при использовании водной вытяжки из белильной извести нельзя получить точных результатов, так как известь сильно адсорбирует некоторые соединения хлора.

Ход определения. Взвешивают на аналитических весах около 2,5 *г* белильной извести в бюксе с закрытой крышкой. Навеску тщательно растирают с небольшой порцией воды в ступке с носиком, после чего количественно переносят через воронку в мерную колбу емкостью 250 *мл*. Тщательно смывают туда же остаток вещества с пестика, ступки и воронки. Содержимое колбы разбавляют водой до метки и хорошо взбалтывают. Сразу же, пока частицы извести не успели осесть, отбирают пипеткой 25,00 *мл* полученной суспензии в колбу для титрования, прибавляют 10 *мл* 20%-ного раствора KI и 20 *мл* 4 н. раствора HCl. Выделившийся иод оттитровывают, как обычно, раствором тиосульфата, прибавляя раствор крахмала (5 *мл*) в самом конце титрования. Определение повторяют еще 2—3 раза, не забывая хорошо взбалтывать суспензию перед взятием аликвотной части для анализа.

Из полученных при определении сходящихся отсчетов берут среднее.

Вычисление. При вычислении прежде всего находят титр раствора тиосульфата по хлору. Если, например, нормальность $Na_2S_2O_3$ равна 0,02106, то в 1 *мл* раствора его содержится 0,02106 : 1000 грамм-эквивалентов этой соли, что соответствует такому же количеству грамм-эквивалентов I_2 и Cl_2. Поскольку же грамм-эквивалент хлора равен его грамм-атому, т. е. 35,45 *г*, можно вычислить:

$$T_{Na_2S_2O_3/Cl} = \frac{0{,}02106 \cdot 35{,}45}{1000} = 0{,}0007464$$

т. е. 1 *мл* раствора тиосульфата соответствует 0,0007464 *г* хлора.

Рассчитав далее, сколько миллилитров раствора тиосульфата идет на титрование всей навески (т. е. 250 *мл* суспензии) исследуемой белильной извести, и умножив полученный объем $Na_2S_2O_3$ на титр его по хлору, находят содержание хлора в навеске в граммах, а затем в процентах.

§ 105. Определение меди

Одной из важнейших областей применения иодометрии является титриметрическое определение меди, широко используемое при анализе сплавов, руд и т. п. Это определение основано на реакции:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \longrightarrow 2CuI\downarrow + I_2$$

При восстановлении Cu^{2+} иодидом образуется малорастворимый иодид меди (I) CuI (ПР $\approx 10^{-12}$). Грамм-эквиваленты меди и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ равны здесь соответственно грамм-атому (63,54 *г* Cu) и грамм-молекуле (249,7 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

Судя по величинам стандартных потенциалов пар Cu^{2+}/Cu (+0,15 *в*) и $I_2/2I^-$ (+0,54 *в*), следовало бы ожидать течения рассматриваемой реакции в обратном направлении. Причина расхождения между направлением реакции, предполагаемым на основании величины стандартных потенциалов, и действительным заключается в малой растворимости CuI (см. § 88). Концентрация восстановленной формы, т. е. Cu^+-ионов, в растворе сильно понижается в результате выпадения в осадок CuI, а стандартный потенциал пары Cu^{2+}/Cu^+ (фактически пары Cu^{2+}/CuI) больше стандартного потенциала пары $I_2/2I^-$.

Для того чтобы эта обратимая реакция протекала достаточно полно в нужном направлении, необходим большой избыток KI; чем он больше, тем меньше будет потенциал пары $I_2/2I^-$.

Несмотря на то что ионы H^+ в этой реакции не участвуют, для подавления гидролиза солей меди(II), уменьшающего потенциал пары Cu^{2+}/CuI и замедляющего реакцию, полезно создать слабокислую среду.

Ход определения. В колбу для титрования наливают из мерного цилиндра 15 *мл* 20%-ного раствора KI, 2 *мл* 2 н. раствора H_2SO_4 и аликвотную часть (25,00 *мл*) исследуемого раствора. Накрыв колбу часовым стеклом, оставляют смесь (для завершения реакции) в темноте на 5 *мин*. После этого оттитровывают раствор $Na_2S_2O_3$, прибавляя по-прежнему раствор крахмала (5 *мл*) в самом конце титрования, когда раствор со взмученным в нем осадком будет иметь светло-желтую окраску. Синяя окраска жидкости должна исчезнуть от одной капли раствора $Na_2S_2O_3$ и вновь не появляться несколько минут (взмученный осадок CuI после окончания титрования должен иметь цвет слоновой кости*). Точное титрование повторяют 2—3 раза и из сходящихся результатов берут среднее.

* Убедиться в том, что раствор не перетитрован, можно, если, записав отсчет по бюретке, добавить в него каплю исследуемого раствора $CuSO_4$. При этом должна появиться устойчивая синяя окраска.

Вычисление. Найдя нормальность раствора, вычисляют, сколько грамм-эквивалентов меди содержится в исследуемом растворе.

§ 106. Определение мышьяка в растворе арсенита натрия

Иодометрическое определение мышьяка в растворе арсенита натрия $NaAsO_2$ основано на реакции:

$$AsO_2^- + I_2 + 2H_2O \rightleftharpoons HAsO_4^{2-} + 2I^- + 3H^+$$

Выше указывалось, что, судя по величинам стандартных потенциалов пар AsO_4^{3-}/AsO_2^- (+0,56*в*) и $I_2/2I^-$ (+0,54 *в*), эта реакция имеет тенденцию протекать в противоположном направлении. Для того чтобы она протекала достаточно полно в нужном направлении, необходимо связывать образующиеся H^+-ионы. Поскольку прибавлять щелочь или Na_2CO_3 здесь недопустимо, реакцию ведут в присутствии избытка $NaHCO_3$, создающего в растворе pH ≈ 7.

Кроме того, следует иметь в виду, что раствор $NaAsO_2$ приготовляется обычно растворением As_2O_3 в NaOH:

$$As_2O_3 + 2NaOH \longrightarrow 2NaAsO_2 + H_2O$$

и потому содержит свободную щелочь, которую перед определением необходимо нейтрализовать кислотой.

Приготовление рабочего раствора иода; установка титра его. Для проведения определения готовят 250 *мл* приблизительно 0,02 н. раствора иода. Если раствор был приготовлен не по точной навеске, прежде всего устанавливают титр его. Для этого наполняют приготовленным раствором иода бюретку со стеклянным краном*. В коническую колбу вносят пипеткой (или бюреткой) 25,00 *мл* титрованного раствора $Na_2S_2O_3$, прибавляют к нему 1—2 *мл* раствора крахмала и содержимое колбы оттитровывают раствором иода до появления устойчивой синей окраски при добавлении одной лишней капли.

Титрование повторяют еще 1—2 раза и из полученных сходящихся отсчетов берут среднее. По известной нормальности $Na_2S_2O_3$ вычисляют нормальность раствора иода.

Ход определения. Исследуемый раствор $NaAsO_2$ помещают в мерную колбу емкостью 250 *мл*, разбавляют его приблизительно 70—100 *мл* дистиллированной воды и в присутствии 2—3 капель фенолфталеина нейтрализуют 2 н. раствором H_2SO_4. Прибавляют

* Можно пользоваться и бюретками без кранов, но это хуже, так как иод разрушает резину. Во всяком случае раствор иода тотчас же после титрования следует вылить из бюретки.

кислоту по каплям до исчезновения розовой окраски. Далее вносят в колбу 4—5 *г* твердого $NaHCO_3$ и растворяют его, перемешивая раствор, но не нагревая его. Если раствор при этом снова покраснеет вследствие присутствия в $NaHCO_3$ примеси Na_2CO_3, то, прибавляя по каплям H_2SO_4, добиваются исчезновения окраски. После этого разбавляют жидкость в колбе водой до метки и тщательно перемешивают.

Приступая к титрованию, берут пипеткой, снабженной предохранительным шаром ($NaAsO_2$ *ядовит*!), в коническую колбу аликвотную часть (25,00 *мл*) приготовленного раствора арсенита и 1—2 *мл* раствора крахмала. Оттитровывают раствор иодом до устойчивой синей окраски, образующейся от прибавления одной лишней капли. Точное титрование повторяют еще 2—3 раза; из сходящихся результатов берут среднее.

Примечание. Следует иметь в виду, что порядок титрования можно изменить на обратный. Другими словами, можно помещать в бюретку не раствор иода, а раствор $NaAsO_2$, подготовленный, как описано выше; измеренный объем раствора иода помещается в колбу. Крахмал в этом случае нужно, конечно, приливать, как обычно, в самом конце титрования. Такой порядок титрования более удобен, если в лаборатории нет пипеток с предохранительным шаром, который препятствует попаданию раствора $NaAsO_2$ в рот, или бюреток со стеклянным краном. Конечно, и титр рабочего раствора иода нужно устанавливать так же, т. е. титруя его раствором $Na_2S_2O_3$.

Вычисление. Обычным способом находят нормальность раствора $NaAsO_2$ и содержание мышьяка в растворе в граммах. При реакции мышьяк(III) окисляется до мышьяка(V), отдавая 2 электрона, поэтому 1 грамм-эквивалент его равен:

$$Э_{As} = \frac{74{,}92}{2} = 37{,}46\ г$$

§ 107. Определение сульфитов

Это определение основано на реакции:

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$$

Казалось бы, что раствор сульфита следует титровать раствором иода. Однако опыт показывает, что такое прямое титрование дает (как и в ряде аналогичных случаев) весьма неточные результаты. Причина этого заключается в том, что реакция между иодом и большинством восстановителей идет сравнительно медленно, особенно в конце титрования, когда концентрация восстановителя становится незначительной. В результате не успевший прореагировать с восстановителем иод вызывает окрашивание крахмала, прежде чем будет достигнута точка эквивалентности, и результат

определения оказывается заниженным. Этому способствует и частичное окисление титруемого восстановителя кислородом воздуха во время титрования, а также возможность потерь SO_2 вследствие повышения $[H^+]$ в процессе титрования (см. выше). Чтобы избежать таких осложнений, используют метод обратного титрования. При этом определяемый восстановитель (в данном случае сульфит) сначала обрабатывают точно измеренным, заведомо избыточным объемом титрованного раствора иода, избыток которого затем оттитровывают тиосульфатом.

Ход определения. Берут точную навеску анализируемого образца такой величины, чтобы при растворении ее получить 250 *мл* приблизительно 0,02 н. раствора. Следует учесть, что при этой реакции SO_3^{2-} окисляется согласно схеме:

$$SO_3^{2-} + H_2O - 2e \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$$

Навеску количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 *мл*, растворяют ее, разбавляют раствор водой до метки и тщательно перемешивают. Пипеткой 25,00 *мл* полученного раствора вносят в коническую колбу и прибавляют точно измеренный бюреткой (или пипеткой) объем (40—50 *мл*) титрованного раствора иода. Колбу закрывают часовым стеклом и оставляют в темноте. Через несколько минут избыток иода оттитровывают раствором тиосульфата. Точное титрование повторяют несколько раз.

Вычисление. Допустим, что после прибавления к 25,00 *мл* исследуемого раствора 40,00 *мл* 0,1986 н. раствора иода на обратное титрование израсходовано в среднем 15,80 *мл* 0,02115 н. раствора $Na_2S_2O_3$. Прежде всего вычисляют, какому объему раствора иода (V) соответствует израсходованный на титрование объем (15,80 *мл*) раствора $Na_2S_2O_3$:

$$V \cdot 0{,}01986 = 15{,}80 \cdot 0{,}02115$$

откуда

$$V = \frac{15{,}80 \cdot 0{,}02115}{0{,}01986} = 16{,}83\ мл$$

Следовательно, на реакцию с сульфитом потребовалось $40{,}00 - 16{,}83 = 23{,}17$ *мл* раствора иода. Отсюда вычисляют нормальность раствора сульфита, количество его в навеске и процентное содержание в анализируемом образце.

Совершенно так же можно определять и другие восстановители, например различные сульфиды, и т. п. В случае определения сульфидов или H_2S при добавлении к их растворам иода S^{2-}-ионы окисляются до свободной серы, выделяющейся в виде тонкой суспензии. Ее присутствие на результате определения не отражается.

БРОМАТОМЕТРИЯ

§ 108. Общая характеристика метода

Броматометрия является одним из методов редоксиметрии, в котором используются реакции окисления бромат-ионом BrO_3^-. В этих реакциях бромат восстанавливается до бромида:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \longrightarrow Br^- + 3H_2O$$

Отсюда грамм-эквивалент $KBrO_3$ равен $^1/_6$ его грамм-молекулы, т. е.

$$Э_{KBrO_3} = \frac{167{,}01}{6} = 27{,}84\ г$$

Восстановление BrO_3^- до Br^- происходит при участии H^+-ионов, поэтому для проведения реакции требуется создать кислую среду.

Как показывает сравнительно высокое значение стандартного потенциала пары BrO_3^-/Br^- ($E^0 = +1{,}45\ в$), бромат калия является сильным окислителем, тем не менее скорость реакции окисления им недостаточно велика. Для ускорения реакции титрование ведут в нагретом и сильнокислом растворе.

При титровании BrO_3^--ионы восстанавливаются до Br^--ионов, которые в тот момент, когда в растворе появляется небольшой избыток бромата, сейчас же реагируют с ним:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

Образовавшийся при этом свободный бром окрашивает раствор в бледно-желтый цвет. Окраска эта весьма слаба, и точку эквивалентности по ней точно фиксировать нельзя. Существуют, однако, органические красители, которые необратимо окисляются свободным бромом, и окрашенный ими раствор обесцвечивается. В броматометрии чаще всего применяют кислотно-основные индикаторы: метиловый оранжевый и метиловый красный.

Следует обратить внимание на то, что указанные вещества нельзя отнести к окислительно-восстановительным индикаторам. Действительно, окисление окислительно-восстановительных индикаторов является процессом обратимым, приводящим к равновесию между обеими его различно окрашенными формами:

$$Ind_{Ок} + ne \rightleftarrows Ind_{Вос}$$

Наоборот, окисление метилового оранжевого и метилового красного является процессом необратимым. С необратимостью процесса приходится считаться и при работе с этими индикаторами, так как окраска может исчезнуть (особенно при быстром введении $KBrO_3$) до достижения точки эквивалентности. Поэтому к концу титрования необходимо прибавить еще несколько капель индикатора. При повторных же титрованиях индикатор вводят в раствор лишь после того, как прибавлен почти весь требуемый объем раствора $KBrO_3$.

Броматометрический метод особенно удобен для определения мышьяка(III) и сурьмы(III). Броматометрическое определение сурьмы применяют при анализах баббитов. Этим методом пользуются также при анализе некоторых органических соединений, так как многие органические соединения способны к реакциям бромирования, протекающим при действии свободного брома, например:

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \longrightarrow C_6H_2Br_3OH + 3HBr$$

Поскольку бром образуется при взаимодействии $KBrO_3$ и KBr в кислой среде, по израсходованному на титрование объему раствора бромата калия в присутствии избытка KBr можно судить о количестве прореагировавшего органического вещества. Этот тип реакций широко применяется для определения катионов, осаждаемых *о*-оксихинолином. Полученный осадок оксихинолината промывают и растворяют в HCl, выделившийся *о*-оксихинолин оттитровывают раствором бромата в присутствии KBr. Этот метод подробно рассмотрен в § 110 на примере определения магния.

Рабочим раствором в броматометрии является 0,1 н. раствор $KBrO_3$, который может быть приготовлен из точной навески перекристаллизованной и высушенной при 150—180 °С соли. Для получения 1 *л* точно 0,1 н. раствора требуется 2,7835 *г* соли. Взвесив приблизительно такое количество перекристаллизованной из воды соли на аналитических весах, навеску количественно переносят в мерную колбу емкостью 1 *л*, растворяют в воде и доводят объем раствора до метки *.

§ 109. Определение сурьмы

Если раствор, содержащий сурьму (III), титровать раствором $KBrO_3$ в присутствии HCl, то происходит реакция:

$$3[SbCl_5]^{2-} + BrO_3^- + 6H^+ + 3Cl^- \longrightarrow 3[SbCl_6]^- + Br^- + 3H_2O$$

Поскольку один атом сурьмы(III) теряет при этой реакции 2 электрона, окисляясь до сурьмы(V), 1 грамм-эквивалент сурьмы равен:

$$Э_{Sb} = \frac{121{,}75}{2} = 60{,}88\ г$$

* Нормальность полученного раствора $KBrO_3$ можно проверить по титрованному 0,1 н. раствору $Na_2S_2O_3$. Для этого к смеси 10—15 *мл* 2 н. HCl и 5—7 *мл* 20%-ного раствора KI прибавляют точно измеренный объем (20—25 *мл*) раствора $KBrO_3$ и через 5 *мин* титруют выделившийся иод тиосульфатом, прибавляя крахмал в конце титрования.

Ход определения. Берут навеску исследуемого вещества, содержащего Sb^{III}, так, чтобы получился 0,1 н. раствор, и растворяют ее в мерной колбе емкостью 250 *мл*. Аликвотную часть (25,00 *мл*) раствора разбавляют в конической колбе водой до 100 *мл*, прибавляют 15 *мл* концентрированной HCl (пл. 1,19 *г/см*^{3}) и нагревают до ~70 °С. Прибавив 2—3 капли метилового оранжевого или метилового красного, оттитровывают рабочим раствором $KBrO_3$. К концу титрования, когда окраска раствора станет бледнее, прибавляют еще несколько капель индикатора и продолжают титрование до резкой перемены окраски.

При повторном титровании приливают из бюретки сначала на 0,5—1 *мл* раствора $KBrO_3$ меньше, чем было израсходовано при первом ориентировочном титровании, снова подогревают раствор до ~70 °С и только после этого прибавляют индикатор. Медленно оттитровывают раствор до обесцвечивания индикатора.

Точное титрование повторяют еще 1—2 раза; из полученных результатов берут среднее.

Вычисление. По данной нормальности раствора $KBrO_3$ вычисляют титр его по сурьме:

$$T_{KBrO_3/Sb} = \frac{N_{KBrO_3} \cdot 60{,}88}{1000}$$

Далее рассчитывают общее количество сурьмы в навеске (т. е. в 250 *мл* раствора) и процентное содержание ее.

§ 110. Определение магния

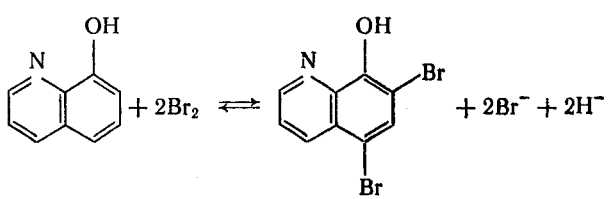
В § 44 был рассмотрен метод определения магния в виде пирофосфата $Mg_2P_2O_7$. Здесь рассматривается оксихинолиновый метод определения магния. Этот метод основан на реакции:

$$Mg^{2+} + 2HC_9H_6NO + 2NH_4OH \longrightarrow Mg(C_9H_6NO)_2\downarrow + 2NH_4^+ + 2H_2O$$

Выпавший осадок оксихинолината магния отфильтровывают, промывают и растворяют в соляной кислоте:

$$Mg(C_9H_6NO)_2 + 2H^+ \rightleftharpoons 2HC_9H_6NO + Mg^{2+}$$

Выделившийся *о*-оксихинолин титруют раствором $KBrO_3$ в присутствии KBr:



о-оксихинолин дибромоксихинолин

Из приведенных уравнений видно, что один атом магния эквивалентен двум молекулам *о*-оксихинолина, каждая из которых эквивалентна четырем атомам брома. Следовательно, атом магния эквивалентен восьми атомам брома. Поэтому 1 грамм-эквивалент магния в этой реакции:

$$Э_{Mg} = \frac{A_{Mg}}{8} = \frac{24{,}31}{8} = 3{,}04\ г$$

Следовательно, 1 *мл* 0,1 н. раствора $KBrO_3$ соответствует 0,1 *мг-экв*, т. е. 0,304 *мг* магния.

Из сказанного следует, что даже если титрование раствором $KBrO_3$ ведется с точностью до 0,1 *мл*, это соответствует определению магния с точностью до 0,03 *мг*, что значительно превосходит точность гравиметрического определения. Кроме того, оксихинолиновый метод определения отнимает меньше времени, чем гравиметрический. Как уже указывалось выше, одним из очень важных преимуществ применения 8-оксихинолина для осаждения каких-либо катионов является почти полное отсутствие соосаждения посторонних примесей. В большинстве случаев здесь легко получить чистый осадок.

Определение магния этим методом можно вести в присутствии Al^{3+} и Fe^{2+}, которые предварительно связывают в виннокислые комплексы. В присутствии Ca^{2+} определение Mg^{2+} тоже возможно, так как оксихинолинат кальция довольно хорошо растворим в горячем аммиачном растворе. Однако здесь необходимо переосаждение, так как при первом осаждении немного Ca^{2+} увлекается в осадок.

Осаждение магния *о*-оксихинолином ведут в присутствии аммиака, т. е. в щелочной среде (pH 9,5—12,7).

Титрование *о*-оксихинолина броматом калия проводят, как обычно, т. е. в присутствии метилового оранжевого или метилового красного до обесцвечивания их. Вместо индикаторов можно прибавить сначала некоторый избыток раствора $KBrO_3$ (до пожелтения раствора от выделившегося брома), после чего в раствор ввести немного KI и выделившийся иод оттитровать раствором тиосульфата в присутствии крахмала.

Ход определения. К 100—150 *мл* раствора, содержащего не более 0,01 *г* магния, прибавляют 1—2 *г* NH_4Cl и 5—10 *мл* NH_4OH. Если образуется аморфный осадок $Mg(OH)_2$, его растворяют, добавляя еще некоторое количество NH_4Cl. Полученный совершенно прозрачный раствор нагревают до 60—70 °С и осаждают магний небольшим избытком спиртового раствора *о*-оксихинолина, прибавляя его, как обычно, небольшими порциями до тех пор, пока раствор над осадком не окрасится в желтый цвет (образуется интенсивно окрашенный оксихинолинат аммония).

Раствор с осадком осторожно нагревают до начала кипения и после того, как осадок осядет на дно стакана, горячий раствор фильтруют через неплотный бумажный фильтр. Осадок на фильтре и в стакане промывают горячей водой до полного удаления избытка *о*-оксихинолина, т. е. до тех пор, пока промывные воды не станут совершенно бесцветными.

Промытый осадок оксихинолината магния растворяют на фильтре 2 н. раствором соляной кислоты, собирая раствор в стакан, в котором осталась часть осадка. Когда весь осадок растворится, промывают фильтр 6—7 раз 2 н. раствором соляной кислоты, собирая промывные воды в тот же стакан, после чего приступают к титрованию.

Для этого прибавляют к раствору 1 *г* KBr и после его растворения 2—3 капли метилового оранжевого (или метилового красного). Раствор титруют раствором ($KBrO_3$, тщательно перемешивая содержимое стакана. Когда раствор обесцветится, прибавление $KBrO_3$ продолжают до появления явственной желтой окраски, свидетельствующей о наличии брома. Сделав отсчет по бюретке, приливают в раствор 5 *мл* 10%-ного раствора KI и через 2—3 *мин* оттитровывают выделившийся иод раствором тиосульфата. Раствор крахмала (5 *мл*) прибавляют, как всегда, перед концом титрования (т. е. когда раствор станет соломенно-желтого цвета).

Вычисление. Предположим, что было прибавлено 27,30 *мл* 0,1032 н. раствора $KBrO_3$ и на обратное титрование выделившегося иода израсходовано 8,18 *мл* 0,02117 н. раствора $Na_2S_2O_3$. Вычислить содержание магния можно различными способами. Например, можно подсчитать число затраченных миллиграмм-эквивалентов $KBrO_3$ и $Na_2S_2O_3$ и по разности найти число миллиграмм-эквивалентов магния. Сделаем это:

$$\text{Число } мг\text{-}экв \quad KBrO_3 = 27{,}30 \cdot 0{,}1032 = 2{,}8174$$

$$\text{„ } мг\text{-}экв \quad Na_2S_2O_3 = 8{,}18 \cdot 0{,}02117 = 0{,}1732$$

Так как 1 *мг-экв* $KBrO_3$ соответствует 1 *мг-экв* $Na_2S_2O_3$, то на реакцию с оксихинолином было затрачено $2{,}8174 - 0{,}1732 = 2{,}6442$ *мг-экв* $KBrO_3$. Столько же было и миллиграмм-эквивалентов магния. Следовательно, количество магния в исследуемом растворе равно:

$$x = 2{,}6442 \cdot 3{,}04 = 8{,}038 \text{ } мг = 0{,}008038 \text{ } г$$

Вопросы и задачи (к § 93—110)

1. Чем отличается течение реакции окисления перманганатом в кислой среде от течения этой реакции в щелочной (или нейтральной) среде и как это различие объясняется? Чему равны грамм-эквиваленты $KMnO_4$ в том и другом случае?

2. Почему нецелесообразно брать точную навеску $KMnO_4$ при приготовлении титрованного раствора его? Почему к установке титра $KMnO_4$ приступают через несколько дней после его приготовления?

3. Почему необходимо отделять раствор перманганата от осадка MnO_2 и защищать его от действия света?

4. В каком отношении оксалат натрия является более удобным исходным веществом для установки титра $KMnO_4$, чем щавелевая кислота?

5. Почему при титровании щавелевой кислоты (или оксалата) первые капли раствора перманганата обесцвечиваются медленно, тогда как в дальнейшем это обесцвечивание происходит практически мгновенно? Что можно сделать для того, чтобы так же мгновенно обесцвечивались и первые капли $KMnO_4$?

6. Нормальность перманганата равна 0,02200. Чему равны титры его по $H_2C_2O_4$, по Fe и по H_2O_2?

Ответ: $T_{KMnO_4/H_2C_2O_4} = 0{,}0009904$ *г/мл*; $T_{KMnO_4/Fe} = 0{,}001228$ *г/мл*; $T_{KMnO_4/H_2O_2} = 0{,}0003741$ *г/мл*.

7. Сколько процентов железа содержится в железной проволоке, если после растворения 0,1400 *г* ее в H_2SO_4 без доступа воздуха на титрование полученного раствора израсходовано 24,85 *мл* 0,1000 н. раствора $KMnO_4$?

Ответ: 99,15%.

8. Сколько процентов железа содержит руда, если на титрование раствора (полученного при растворении навески руды 0,2500 *г* в HCl) по методу, описанному в § 96, израсходовано 28,00 *мл* 0,09950 н. раствора $KMnO_4$?

Ответ: 62,24%.

9. Навеска 0,2000 *г* руды, содержащей MnO_2, обработана избытком смеси $H_2C_2O_4$ и H_2SO_4. Щавелевой кислоты было взято 25,00 *мл* и на титрование не вошедшего в реакцию избытка ее израсходовано 20,00 *мл* 0,02000 н. раствора $KMnO_4$. Найти процентное содержание марганца в руде, если известно, что на 25,00 *мл* раствора $H_2C_2O_4$ расходуется 45,00 *мл* раствора $KMnO_4$.

Ответ: 6,87%.

10. Навеску 2,0000 *г* руды растворили в кислоте, после чего имевшийся в ней хром окислили действием $(NH_4)_2S_2O_8$ до $Cr_2O_7^{2-}$-ионов (уравнение реакции?). После разрушения избытка $(NH_4)_2S_2O_8$ кипячением раствор был перенесен в мерную колбу емкостью 100 *мл* и после охлаждения разбавлен до метки. Для определения взяты 20,00 *мл* полученного раствора и обработаны 25,00 *мл* раствора $FeSO_4$. На титрование избытка $FeSO_4$ израсходовано 15,00 *мл* 0,04500 н. раствора $KMnO_4$. Найти процентное содержание хрома в руде, если известно, что на 25,00 *мл* $FeSO_4$ идет 35,00 *мл* $KMnO_4$.

Ответ: 3,90%.

11. Сколько граммов кальция содержится в 250,0 *мл* раствора $CaCl_2$, если после прибавления к 25,00 *мл* его 40,00 *мл* 0,1000 н. раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ и после отделения образовавшегося осадка CaC_2O_4 на титрование не вошедшего в реакцию $(NH_4)_2C_2O_4$ израсходовано 15,00 *мл* 0,02000 н. раствора $KMnO_4$?

Ответ: 0,7415 *г*.

12. Какую навеску руды, содержащей около 70% Fe_2O_3, надо взять для анализа, чтобы после соответствующей ее обработки на титрование полученной соли железа(II) расходовалось 20—30 *мл* 0,1 н. раствора $KMnO_4$?

Ответ: от 0,23 до 0,34 *г*.

13. Для определения марганца в растворе $MnSO_4$ его оттитровали в нейтральной среде раствором перманганата (уравнение реакции?), нормальность которого (при титровании в кислой среде) равна 0,02500. Сколько было марганца

в данном растворе, если на титрование его израсходовано 42,00 *мл* раствора $KMnO_4$?

Ответ: 0,01730 *г*.

14. Для определения марганца в стали навеска 0,3000 *г* ее растворена в смеси кислот; раствор нагрет с раствором $(NH_4)_2S_2O_8$ в присутствии катализатора $AgNO_3$. Образовавшийся при растворении стали $MnSO_4$ окислялся до марганцовой кислоты $HMnO_4$ (уравнение реакции?). Сколько процентов марганца содержит сталь, если на титрование полученной марганцовой кислоты израсходовано 12,80 *мл* раствора $NaAsO_2$ ($T_{AsO_2^-/Mn} = 0{,}0001510$ *г/мл*)?

Ответ: ~0,64%.

15. Для установки титра арсенита натрия взято 0,3182 *г* стандартного образца стали, содержащего 0,84% марганца. На титрование полученной, как описано в задаче 14, марганцовой кислоты израсходовано 22,27 *мл* раствора арсенита. Чему равен $T_{NaAsO_2/Mn}$?

Ответ: 0,000120 *г/мл*.

16. В чем сущность перманганатометрического метода определения железа(III)? Почему при употреблении в качестве восстановителя $SnCl_2$ избыток его необходимо удалить? Как это делается? Почему недопустимо употребление большого избытка $SnCl_2$?

17. Как объясняется окисление Cl^- при титровании Fe^{2+} перманганатом в солянокислой среде? Как предупредить эту реакцию?

18. Как проводится перманганатометрическое определение окислителей? Иллюстрируйте это на примере определения $KClO_3$.

19. Почему при определении кальция перманганатометрическим методом необходимо тщательно промывать осадок CaC_2O_4?

20. В чем преимущества бихромата как окислителя перед перманганатом? В чем он уступает перманганату?

21. Как проводится бихроматометрическое определение железа? Какой индикатор применяется в этом методе? Зачем прибавляют смесь кислот перед титрованием?

22. Какую навеску руды, содержащей Fe_2O_3, нужно взять, чтобы израсходованный на титрование $FeCl_2$ (образуется после растворения руды в HCl и восстановления цинком) объем 0,02 н. раствора бихромата, выраженный в миллилитрах, был равен процентному содержанию Fe_2O_3 в руде?

Ответ: 0,1597 *г*.

23. В чем преимущества употребления жидких амальгам для восстановления?

24. Какие индикаторы называются внешними? Как проводится титрование Fe^{2+} бихроматом с внешним индикатором?

25. В чем заключается сущность иодометрии? Охарактеризуйте пару $I_2/2I^-$ в соответствии с ее положением в таблице стандартных потенциалов и возможность применения ее в анализе.

26. Как проводятся иодометрические определения восстановителей? Окислителей? Кислот? Иллюстрируйте примерами.

27. Почему в перманганатометрии и бихроматометрии используются лишь окисленные, но не восстановленные формы соответствующих пар? Почему в отличие от этого в иодометрии используются указанные формы?

28. Перечислите условия, которые необходимо соблюдать при иодометрических определениях.

29. Как действуют NaOH и Na_2CO_3 на раствор иода? Уравнения реакций?

30. Как использовать обратимость окислительно-восстановительных реакций? Поясните это на примере иодометрического определения мышьяка.

31. Как изменится нормальность раствора тиосульфата, если под влиянием CO_2 1% от общего количества его разложится с образованием $NaHSO_3$?

Ответ: увеличится на 1%.

32. Можно ли было бы при установке титра тиосульфата по иоду подкисленный раствор тиосульфата титровать иодом?

33. Как объясняется направление реакции, используемой для иодометрического определения меди?

34. Почему при иодометрическом определении окислителей употребляют большой избыток KI?

35. Для установки титра тиосульфата натрия была взята навеска 0,1125 *г* меди х. ч., раствор которой обработали KI, как при иодометрическом определении меди. Выделенный иод оттитрован исследуемым раствором тиосульфата, которого израсходовано 18,99 *мл*. Вычислить: а) титр этого раствора; б) титр его по Cu; в) титр по I_2.

Ответ: а) 0,01473 *г/мл*; б) 0,005923 *г/мл*; в) 0,01182 *г/мл*.

36. Какую навеску $K_2Cr_2O_7$ нужно взять для установки титра 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, если располагают мерной колбой емкостью 200 *мл* и пипеткой емкостью 10 *мл* и стремятся к тому, чтобы при титровании выделенного иода расходовалось 25 *мл* раствора тиосульфата?

Ответ: 2,5 *г*.

37. Сколько граммов хлора содержит 1 *л* хлорной воды, если на титрование иода, выделенного 25,00 *мл* ее из KI, израсходовано 20,10 *мл* 0,1100 н. раствора тиосульфата?

Ответ: 3,135 *г*.

38. Навеска 0,2000 *г* руды, содержащей MnO_2, была обработана избытком концентрированной HCl. Образовавшийся при реакции хлор был отогнан и поглощен раствором KI. Выделившийся при этом иод был оттитрован 0,05200 н. раствором тиосульфата и его израсходовано 42,50 *мл*. Сколько процентов MnO_2 содержит руда?

Ответ: 48,03%.

39. Для определения свинца в руде взята навеска руды 5,0000 *г*. После растворения ее в кислоте Pb^{2+}-ион осажден в виде $PbCrO_4$, осадок отфильтрован, промыт и растворен в смеси HCl и KI (уравнение реакций?). Выделенный при этой реакции иод оттитрован 0,5000 н. раствором $Na_2S_2O_3$ и его израсходовано 42,00 *мл*. Сколько процентов свинца содержит руда?

Ответ: 2,90%.

40. После сожжения навески 2 *г* стали в токе кислорода в электрической печи на титрование образовавшегося при этом SO_2, поглощенного затем водой, израсходовано 3,33 *мл* 0,01125 н. раствора иода. Определить процентное содержание серы в стали.

Ответ: 0,03%.

41. Для определения H_2S к 25,00 *мл* раствора его прибавили 50,00 *мл* 0,01960 н. раствора иода, после чего избыток не вошедшего в реакцию иода оттитровали 0,02040 н. раствором тиосульфата, которого затрачено 11,00 *мл*. Сколько граммов H_2S содержится в 1 *л* исследуемого раствора?

Ответ: 0,5150 *г*.

42. Для определения содержания серы в пробе стали навеска ее 7,00 *г* обработана HCl и выделившийся при этом сероводород поглощен раствором, содержащим смесь ацетатов кадмия и цинка. Затем раствор вместе с осадком ($CdS + ZnS$) обработали 20,00 *мл* раствора иода в присутствии HCl и, наконец, избыток иода оттитровали 15,27 *мл* раствора тиосульфата. Сколько процентов серы содержит сталь, если $T_{I_2/S} = 0{,}0004950$ *г/мл* и на титрование 10,00 *мл* раствора иода расходуется 10,20 *мл* раствора тиосульфата?

Ответ: 0,0363%.

43. Сколько граммов HCl содержится в 250 *мл* раствора соляной кислоты, если на титрование иода, выделенного из 25,00 *мл* раствора смеси $KIO_3 + KI$, затрачено 24,00 *мл* 0,02100 н. раствора тиосульфата?

Ответ: 0,1838 *г*.

44. В чем заключается броматометрический метод титриметрического анализа? На чем основано действие применяемых индикаторов? Почему эти индикаторы нельзя рассматривать как окислительно-восстановительные индикаторы?

45. Сколько было мышьяка в данном растворе арсенита, если на титрование его израсходовано 18,40 *мл* 0,1050 н. раствора $KBrO_3$?

Ответ: 0,07238 *г*.

46. Чему равны для 0,1100 н. раствора $KBrO_3$ титры: а) по As_2O_3; б) по Sb?

Ответ: а) 0,005441; б) 0,006697 *г/мл*.

47. Для анализа баббита навеску его 1,0000 *г* растворили в серной кислоте и в полученном растворе оттитровали Sb^{3+} 0,1100 н. раствором бромата калия, которого затрачено 21,40 *мл*. Затем в этом же растворе металлическим свинцом было восстановлено олово, на титрование которого израсходовано 17,10 *мл* раствора иода. Рассчитать процентное содержание в баббите: а) сурьмы; б) олова ($T_{I_2/Sn} = 0{,}00600$ *г/мл*).

Ответ: а) 14,33%; б) 10,26%.

48. Как проводится броматометрическое определение магния? Как рассчитывается величина грамм-эквивалента магния при этом определении?

49. Какова должна быть величина грамм-эквивалента алюминия, если определение его проводить осаждением *о*-оксихинолином с последующим броматометрическим титрованием раствора, полученного после растворения осадка оксихинолината в соляной кислоте?

Ответ: 2,25 *г*.

ГЛАВА X

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

§ 111. Общая характеристика электрогравиметрического анализа

Из многочисленных методов электрохимического анализа в настоящей книге подробно рассмотрен электрогравиметрический анализ.

Электрогравиметрический анализ относится к физико-химическим методам анализа. В то же время он представляет собой разновидность гравиметрического анализа. Характерной особенностью его является осаждение определяемого элемента путем электролиза на взвешенном электроде. Электрогравиметрический анализ применяется почти исключительно для определения металлов. Обычно они присутствуют в растворах в виде катионов, которые при электролизе перемещаются к катоду и, разряжаясь, осаждаются на нем в виде металлов. О количестве выделенного металла судят по увеличению массы катода.

Только очень немногие металлы осаждаются при электролизе на аноде. К ним относятся, например, марганец и свинец, окисляющиеся в процессе электролиза до MnO_2 и PbO_2.

Полученные на катоде осадки металлов в большинстве случаев вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым и к осаждаемой, и к весовой формам, поэтому электролиз дает возможность очень точно определять содержание некоторых металлов в растворах их солей, а применение соответствующей аппаратуры и проверенных методик позволяет выполнять определения сравнительно быстро. Электрогравиметрический анализ весьма широко применяется на практике, особенно при исследовании цветных металлов и сплавов. Имеется, однако, ряд металлов, которые не дают при электролизе достаточно плотных осадков на электроде*. Кроме того, когда в растворе присутствует не один, а несколько катионов, может происходить одновременное разряжение и осаждение их на катоде или разряжение вместо определяемого каких-либо посторонних ионов (например, H^+-ионов).

Это несколько ограничивает применение электролиза в аналитической практике. В электрогравиметрическом анализе чаще всего

* Получение неплотного осадка металла приводит к потере его в процессе анализа (например, при промывании, высушивании и взвешивании электрода) и потому недопустимо.

применяют платиновые электроды. Они употребляются потому, что платина лучше всего удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалу электродов в электрогравиметрическом анализе.

Эти требования таковы:

1) электроды не должны растворяться ни в процессе электролиза, ни в результате химического взаимодействия с веществами, присутствующими в растворе, в частности с кислотами;

2) образующийся при электролизе осадок должен плотно удерживаться на электроде;

3) электрод не должен изменяться при хранении на воздухе.

Вследствие высокой стоимости платины часто приходится вместо платиновых электродов применять электроды из менее ценных металлов или сплавов. Однако анод всегда делают из платины, так как в процессе электролиза анод из других металлов может растворяться. Следует все же заметить, что найти равноценный платине по свойствам материал для электродов до сих пор не удалось. Электроды из меди сравнительно легко окисляются кислородом воздуха, что сопряжено с изменением их массы и понижением точности определения.

Некоторые металлы, например цинк, образуют при электролизе соединения с платиной. В результате электрод сильно портится, когда с него удаляют осадок. Чтобы избежать этого, необходимо сначала покрыть платиновый электрод металлом, не действующим на платину, например медью, и вести осаждение определяемого элемента на таком омедненном катоде.

Электрод, на котором происходит осаждение определяемых металлов, должен иметь возможно бо́льшую поверхность и возможно меньшую массу, а также не должен препятствовать перемешиванию жидкости. Всем этим требованиям лучше всего удовлетворяют сетчатые электроды. Анодом в большинстве случаев служит платиновая проволока, согнутая спиралью. Обычная установка для электролиза показана на рис. 61, стр. 441.

§ 112. Химические процессы при электролизе

При прохождении тока через электролит, в который погружены два электрода, на электродах происходят процессы восстановления и окисления соответствующих ионов. Например, при электролизе раствора $CuCl_2$ катод, получающий электроны от источника тока, передает их Cu^{2+}-ионам, которые при этом восстанавливаются до металлической меди и отлагаются на поверхности катода. В то же время Cl^--ионы, подходя к аноду, отдают ему свои избыточные электроны, окисляясь до свободного хлора, выделяющегося в виде газа после насыщения раствора.

Описанные процессы электролиза раствора $CuCl_2$ можно изобразить схемой:

На катоде (−)	На аноде (+)
$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu\downarrow$	$2Cl^- - 2e \longrightarrow Cl_2\uparrow$

Итак, *на катоде происходит восстановление катионов, а на аноде — окисление анионов.*

Эта простейшая схема электролиза может усложняться в тех случаях, когда постоянно присутствующие в водных растворах H^+- и OH^--ионы или сами молекулы воды (в зависимости от кислотности раствора) разряжаются (т. е. восстанавливаются или окисляются) легче ионов подвергаемого электролизу электролита.

Например, при электролизе раствора $CuSO_4$ на катоде по-прежнему наблюдается выделение металлической меди. На аноде же разряжаются не SO_4^{2-}-ионы, а молекулы воды.

Схема электролиза здесь такова:

На катоде (−)	На аноде (+)
$2Cu^{2+} + 4e \longrightarrow 2Cu\downarrow$	$2H_2O - 4e \longrightarrow 4H^+ + O_2\uparrow$

На аноде в этом случае выделяется кислород, удаляющийся в виде газа, а в растворе около анода накапливаются H^+-ионы, которые могут присутствовать только вместе с эквивалентным количеством каких-либо анионов. Такими анионами являются SO_4^{2-}, перемещающиеся при электролизе к аноду и накапливающиеся около него вместе с H^+-ионами. Следовательно, у анода кроме кислорода образуется серная кислота (в виде соответствующих ионов), т. е. происходит подкисление раствора.

Подобно этому при электролизе раствора $Cu(NO_3)_2$ вследствие более легкой окисляемости H_2O, чем NO_3^--ионов, на аноде образуются кислород и азотная кислота.

Если подвергнуть электролизу растворы Na_2SO_4, KNO_3 и т. п., то и на катоде вместо катионов Na^+, K^+ и т. п. будут восстанавливаться H^+-ионы (если раствор кислый) или молекулы воды (если раствор щелочной или нейтральный), более энергично присоединяющие электроны, чем K^+- или Na^+-ионы. Следовательно, происходящие при электролизе процессы можно выразить схемой:

На катоде (−)	На аноде (+)
$4H_2O + 4e \longrightarrow 2H_2\uparrow + 4OH^-$	$4OH^- - 4e \longrightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$
$4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2\uparrow$	$2H_2O - 4e \longrightarrow O_2\uparrow + 4H^+$

В этом случае в результате электролиза разлагается вода и выделяются свободные H_2 и O_2, а OH^- и H^+ накапливаются

у электродов (т. е. образуются соответствующие свободные щелочи и кислоты) *.

При электролизе могут происходить и другие окислительно-восстановительные процессы без выделения на электроде твердой фазы; так, ионы Fe^{2+}, I^- окисляются на аноде до Fe^{3+}, I_2, а Fe^{3+}, I_2 восстанавливаются на катоде до Fe^{2+}, I^- и т. д.

Если анод сделан не из платины, а из какого-либо другого металла, то он тоже может принимать участие в окислительно-восстановительных процессах, происходящих при электролизе. Так, выше было указано, что при электролизе раствора $CuSO_4$ с платиновым анодом на нем молекулы воды окисляются до O_2. Если платиновый анод заменить медным, то при электролизе окисляться на нем будут уже не молекулы воды, а материал самого электрода, т. е. металлическая медь, отдающая электроны еще легче, чем молекулы воды. Следовательно, анод будет растворяться с образованием Cu^{2+}-ионов:

$$Cu - 2e \longrightarrow Cu^{2+}$$

В то же время на катоде эквивалентное количество меди будет осаждаться из раствора. Другими словами, будет происходить как бы перенос меди с анода на катод. Этот процесс используют для очистки (рафинирования) меди, а также в гальванопластике.

Точно так же ведут себя электроды из серебра и ртути. При электролизе, например NaCl с серебряным анодом, соответственно меньшей величине стандартного потенциала пары Ag^+/Ag (+0,80 *в*) по сравнению с парой $Cl_2/2Cl^-$ (+1,36 *в*) окисляться на аноде будут не Cl^--ионы, а металлическое серебро. Образовавшиеся же Ag^+-ионы будут осаждаться на аноде в виде AgCl. Эти процессы используют при электрогравиметрическом определении Cl^-, Br^- и I^-.

Из всего сказанного вытекает, что в первом приближении стандартные потенциалы позволяют судить об ожидаемых электрохимических реакциях на катоде и аноде при электролизе с учетом, однако, концентрации ионов, которые способны участвовать в этих реакциях.

---

* Следует заметить, что прежде образование H_2 и O_2 при электролизе рассматривалось как результат «вторичных реакций» между продуктами электролиза и водой. Предполагалось, что такими продуктами при электролизе Na_2SO_4 являются металлический натрий и лишенная заряда группа SO_4, которые не могут существовать в присутствии воды и по мере образования вступают с нею в следующие вторичные реакции:

$$4Na + 4H_2O \longrightarrow 4NaOH + 2H_2\uparrow; \qquad 2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + O_2\uparrow$$

В настоящее время эта точка зрения отвергнута как не подтвержденная опытными данными и не соответствующая современным представлениям о направлении окислительно-восстановительных процессов.

§ 113. Законы электролиза

Между количествами участвующих в электрохимических реакциях, в частности на электродах, веществ и количеством электричества *, прошедшего через цепь, существуют соотношения, выражаемые следующими двумя законами Фарадея.

1. *Количества веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор.*

При прохождении через раствор сульфата меди 10, 100 и т. д. кулонов электричества на катоде выделится соответственно в 10, 100 и т. д. раз больше меди, а на аноде — кислорода, чем при прохождении 1 *к*.

2. *Одно и то же количество электричества выделяет на электродах различные вещества в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам.*

Например, экспериментально установлено, что при пропускании через раствор нитрата серебра 96 500 *к* электричества на катоде выделяется 1 грамм-эквивалент (т. е. 107,87 *г*) серебра. Согласно второму закону Фарадея то же количество электричества выделит при электролизе растворов других электролитов эквивалентное количество, т. е. 1 грамм-эквивалент, любого другого элемента, например 1,008 *г* H_2; 63,54/2 *г* Cu; 65,37/2 *г* Zn; 208,98/3 *г* Bi; 35,453 *г* Cl_2 и т. д.

Количество электричества, требуемое для выделения 1 грамм-эквивалента любого вещества на электроде, называется фарадеем (или числом Фарадея) и обозначается через F. Один фарадей равен 96 500 *к*.

Законы Фарадея легко объяснить с точки зрения современных представлений о сущности процесса электролиза. Как известно, электрический ток в растворах переносится исключительно ионами, которые при электролизе перемещаются к противоположно заряженным электродам и разряжаются на них. Отсюда следует, что чем больше электричества пройдет через раствор, тем бóльшие количества соответствующих веществ выделятся на электродах (первый закон Фарадея).

Грамм-атомы всех элементов содержат одно и то же количество ($6{,}02 \cdot 10^{23}$) атомов. В то же время каждый Ag^+-ион, разряжаясь на катоде, получает по одному электрону. Следовательно, для выделения 1 грамм-атома, т. е. 107,87 *г* серебра на катоде, требуется затратить $6{,}02 \cdot 10^{23}$ электронов. Суммарный заряд их и представляет собой $1F = 96\,500$ *к*.

---

* Единицей измерения количества электричества является кулон — количество электричества, проходящее через проводник при токе силой 1 *а* за время 1 *сек*.

Если то же количество электричества пропустить через раствор $CuSO_4$, то, поскольку каждый Cu^{2+}-ион получает на катоде не 1, а 2 электрона, будет выделено вдвое меньше, чем в случае Ag, атомов ($6{,}02 \cdot 10^{23}/2$) меди, т. е. $^1/_2$ грамм-атома (63,54/2 *г*). Но $^1/_2$ грамм-атома меди и 1 грамм-атом серебра представляют собой грамм-эквиваленты этих элементов. Таким образом, для выделения одинакового количества грамм-эквивалентов различных веществ требуется затратить одинаковое количество электричества (второй закон Фарадея).

Математически оба закона Фарадея можно представить следующей формулой:

$$q = \frac{Э}{F} it \qquad (1)$$

где q — количество выделенного на электроде вещества; $Э/F$ (т. е. частное от деления грамм-эквивалента на 96 500) — так называемый *электрохимический эквивалент* вещества, показывающий, сколько граммов его выделяет на электроде 1 *к* электричества; i — сила тока, *а*; t — время, *сек*.

Пользуясь формулой (1), можно решать различные задачи, связанные с электролизом, например вычислять количество электричества, требуемое для выделения данного количества вещества, продолжительность электролиза при заданной силе тока для выделения определенного количества вещества и т. д. Следует, однако, иметь в виду, что подобные вычисления дают приблизительные результаты.

На практике электролиз требует больше времени, чем это вычисляется по формуле (1). Причина заключается в том, что наряду с главной реакцией на электродах происходят различные побочные процессы. Например, при электролизе раствора $CuSO_4$ часть выделенной на катоде меди может окисляться за счет растворенного в жидкости кислорода и в виде ионов Cu^{2+} снова переходить в раствор. Иногда (особенно в конце электролиза) наряду с Cu^{2+} частично разряжаются также H^+-ионы и т. д. Все эти побочные процессы требуют дополнительной затраты тока. Поэтому коэффициент полезного действия тока (называемый иначе выход по току или эффективность тока) почти всегда ниже 100%, чем и объясняется расхождение между данными опыта и вычислениями по уравнению (1).

§ 114. Напряжение разложения

При прохождении через раствор электрического тока на электродах выделяются продукты электролиза. Эти продукты, присутствуя совместно с ионами, из которых они образовались, представляют собой окислительно-восстановительные пары. Например, при электролизе раствора $CuCl_2$ у катода образуется пара Cu^{2+}/Cu, а у анода $Cl_2/2Cl^-$. Точно так же при электролизе $CuSO_4$ у катода образуется пара Cu^{2+}/Cu, а у анода $O_2 + 4H^+/2H_2O$; при электролизе серной кислоты возникают пары $2H^+/H_2$ (у катода) и $O_2 + 4H^+/2H_2O$ (у анода) и т. д.

Каждая пара имеет определенный окислительно-восстановительный потенциал и представляет собой полуэлемент. Когда два полуэлемента соединяют проводником первого рода, образуется гальванический элемент, имеющий собственную электродвижущую силу (э. д. с.). Направление этой э. д. с. противоположно той внешней э. д. с., которую прилагают при электролизе. Действительно, например при электролизе 1 *М* раствора $CuCl_2$ потенциал образующейся у катода пары Cu^{2+}/Cu равен стандартному потенциалу ее, т. е. +0,34 *в* (поскольку концентрация Cu^{2+}-ионов равна 1 *г-ион/л*, а концентрация твердой фазы Cu постоянна), потенциал пары $Cl_2/2Cl^-$ равняется +1,36 *в*, когда раствор становится насыщенным относительно Cl_2 при давлении его в 1 *атм*. Как известно, пара с меньшим потенциалом (Cu^{2+}/Cu) отдает в цепь электроны. Следовательно, при работе возникающего в результате электролиза гальванического элемента на электроде происходит процесс $Cu - 2e \rightarrow Cu^{2+}$. При этом медь растворяется, окисляясь до Cu^{2+}.

Как этот процесс, так и направление тока в цепи обратны тем, которые возникают под влиянием внешней э. д. с. при электролизе. Так как при электролизе катионы движутся и разряжаются на электроде, присоединенном к отрицательному полюсу внешнего источника тока (с определенной э. д. с.), от которого электрод получает электроны, этот электрод называется катодом; второй электрод, на котором разряжаются анионы (окисляются, т. е. отдают ему электроны), носит название анода.

Итак, *в результате выделения на электродах продуктов электролиза в системе возникает э. д. с., обратная внешней э. д. с. источника тока.* Это явление называется *электрохимической поляризацией*, а возникающая обратная э. д. с. — *электродвижущей силой поляризации*. В существовании ее нетрудно убедиться, если, выключив во время электролиза источник тока, соединить проводником электроды с клеммами гальванометра. При этом стрелка гальванометра отклонится в сторону, противоположную той, в которую она отклонялась под влиянием внешней э. д. с. при электролизе.

Электрохимическая поляризация не зависит от плотности тока * и возникает, когда на электродах выделяются продукты электролиза, отличные от материала самого электрода. Ее можно заметно уменьшить, прибавляя так называемые *деполяризаторы*, т. е. вещества, разряжающиеся прежде, чем те ионы, которые разряжались бы в их отсутствие. Например, если на электроде выделяется кислород или хлор, в качестве деполяризатора употребляется

* Плотностью тока называется сила тока, приходящаяся на единицу поверхности электрода.

солянокислый гидроксиламин $NH_2OH \cdot HCl$, окисляющийся на аноде при менее положительном потенциале, чем Cl^- или молекулы H_2O. Если на электроде выделяется водород, то в качестве деполяризаторов применяют окислители, например HNO_3, $(NH_4)_2S_2O_8$ и т. п.

Причиной поляризации может являться не только возникновение на электродах новых окислительно-восстановительных пар, но и изменение концентраций ионов при электролизе. Например, при электролизе раствора $CuSO_4$ с медными электродами на аноде растворяется, а на катоде медь осаждается. Следовательно, на обоих электродах присутствует одна и та же пара Cu^{2+}/Cu, потенциал которой связан с концентрацией Cu^{2+} уравнением Нернста:

$$E = 0{,}34 + \frac{0{,}058}{2} \lg [Cu^{2+}]$$

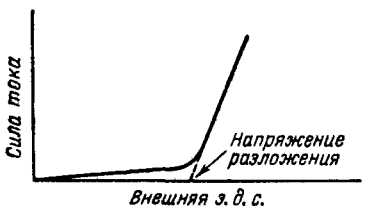


Рис. 60. Изменение силы тока с увеличением напряжения при электролизе.

В процессе электролиза, несмотря на диффузию ионов в растворе из более концентрированных областей в менее, эта концентрация у анода несколько увеличивается, а у катода — уменьшается и в результате возникает э. д. с. поляризации (концентрационная поляризация).

Таким образом, чтобы электролиз мог происходить, необходимо приложить к электродам напряжение, превышающее э. д. с. поляризации. Опыт вполне подтверждает это заключение. Например, если подвергать электролизу раствор $CdSO_4$, подкисленный серной кислотой, при напряжениях меньше 2,03 *в*, то хотя в первый момент электролиз и начинается, но сейчас же сила тока в цепи снова понижается почти до нуля, и дальнейшее выделение продуктов электролиза прекращается. Наоборот, при напряжениях больше 2,03 *в* электролиз идет непрерывно, причем сила тока в цепи быстро увеличивается с увеличением напряжения сверх указанной величины (рис. 60).

Наименьшее напряжение, которое необходимо приложить к электродам для того, чтобы вызвать непрерывный электролиз данного электролита, называется его напряжением разложения ($E_р$).

Оно должно быть больше, чем разность потенциалов между анодом и катодом, иначе говоря, возникающей э. д. с. гальванического элемента (т. е. больше величины электрохимической поляризации).

Величины напряжения разложения различных электролитов приведены в табл. 23.

Значения приведенных в табл. 23 величин зависят и от катиона и от аниона, входящих в состав электролита. Например, напряжение разложения для сульфатов различных металлов имеет разные значения (влияние природы катиона). Точно так же различны напряжения разложения сульфатов и хлоридов одного и того же металла (влияние природы аниона). Исключением являются такие кислородные кислоты, как H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$, H_3PO_4, а также едкие щелочи (KOH, NaOH), имеющие, несмотря на различие состава, практически одну и ту же величину напряжения разложения, равную приблизительно 1,7 *в*. Это зависит от того, что при электролизе растворов указанных соединений на электродах выделяются одни и те же продукты: H_2 (на катоде) и O_2 (на аноде) *.

Таблица 23. **Напряжение разложения 1 н. растворов некоторых электролитов**

Электролит	Напряжение разложения, *в*	Электролит	Напряжение разложения, *в*	Электролит	Напряжение разложения, *в*
$ZnSO_4$	2,35	$Pb(NO_3)_2$	1,52	HCl	1,31
$ZnBr_2$	1,80	$AgNO_3$	0,70	HBr	0,94
$CdSO_4$	2,03	$CuSO_4$	1,36	HI	0,52
$CdCl_2$	1,88	H_2SO_4	1,67	NaOH	1,69
$Cd(NO_3)_2$	1,98	HNO_3	1,69	KOH	1,67
$NiSO_4$	2,09	$HClO_4$	1,65	NH_4OH	1,74
$NiCl_2$	1,85	H_3PO_4	1,70		

Выше уже говорилось, что напряжение разложения должно превышать э. д. с. поляризации, которая представляет собой разность потенциалов, возникающих на электродах окислительно-восстановительных пар. Эти потенциалы вычисляют по уравнению Нернста. Например, при электролизе 1 *М* раствора $CdSO_4$, подкисленного до pH = 0 (т. е. до $[H^+] = 1$), потенциал пары Cd^{2+}/Cd равен стандартному потенциалу $E_к = E^0 = -0{,}40$ *в*. Точно так же и потенциал пары $O_2 + 4H^+/2H_2O$ при $[H^+] = 1$ равен стандартному потенциалу этой пары, т. е. $E_а = +1{,}23$ *в*. Поэтому следовало бы ожидать, что напряжение разложения 1 *М* раствора $CdSO_4$ должно равняться э. д. с. элемента, образующегося из данных пар, т. е. $E_р = E_а - E_к = 1{,}23 - (-0{,}40) = 1{,}63$ *в*.

Полученная величина $E_р$, однако, меньше величины, найденной экспериментально (2,03 *в*). Причина этого заключается в том, что при вычислении $E_р$ не было учтено так называемое перенапряжение

* Одинаковые значения напряжений разложения являются экспериментальным доказательством справедливости представлений о том, что здесь разряжаются именно молекулы воды, а не SO_4^{2-}-, NO_3^--, ClO_4^-- или Na^+- и K^+-ионы, так как иначе величины напряжений разложения всех указанных кислот и щелочей были бы различными.

на электродах. Дело в том, что получающиеся при электролизе газовые полуэлементы, например $2H^+/H_2$, $O_2 + 4H^+/2H_2O$, $Cl_2/2Cl^-$ и т. д., находятся в условиях, отличных от тех, которые создаются при определении их стандартных потенциалов. Действительно, при определении стандартных потенциалов электродом всегда служит платинированная (т. е. покрытая слоем платиновой черни) платиновая пластинка, при электролизе выделение газа происходит на поверхности гладкой (блестящей) платиновой пластинки (или проволоки).

Опыт показывает, что это изменение условий перехода H^+ в элементарный водород или воды в элементарный кислород и H^+ приводит к изменению потенциалов соответствующих пар. Например, в то время как стандартный потенциал пары $2H^+/H_2$ на платинированной платине равен (по водородной шкале) нулю, при той же концентрации H^+-ионов и давлении газообразного водорода на гладком платиновом электроде он равен —0,07 *в*. Точно так же потенциал этой пары изменяется и при употреблении электродов из других металлов, например из меди, свинца, ртути и т. д.

Подобное *изменение потенциала данной пары при замене платинированного электрода каким-либо другим электродом называется перенапряжением соответствующего элемента (водорода, кислорода, хлора и т. д.) на данном электроде.*

Ниже приведены величины перенапряжения водорода на электродах из разных металлов при комнатной температуре и плотности тока 0,01 *а/см*^{2}:

Металл катода . .	Pt (блестящая)	Au	Fe	Cu	Zn	Hg	Sn	Pb
Перенапряжение, *в*	—0,07	—0,39	—0,56	—0,58	—0,75	—1,04	—1,08	—1,09

Как видно из приведенных данных, перенапряжение водорода может достигать на некоторых электродах (особенно на электродах из ртути, свинца и олова) весьма большой величины. На ртутном электроде потенциал пары $2H^+/H_2$ на 1,04 *в* более отрицателен, чем на электроде из платинированной платины. Величина перенапряжения водорода имеет очень большое значение для электроанализа; благодаря перенапряжению водорода на катоде можно выделять такие металлы, которые, судя по их окислительным потенциалам, выделяться не должны.

Кроме природы металла и состояния его поверхности перенапряжение зависит также от плотности тока и температуры. Повышение температуры уменьшает перенапряжение. Наоборот, с увеличением плотности тока оно увеличивается. Так, при плотности тока 0,1 *а/см*^{2} перенапряжение водорода на меди составляет —0,85 *в*, тогда как при 0,01 *а/см*^{2} оно равно —0,58 *в*.

Перенапряжение наблюдается также и в случае других газовых полуэлементов. Например, перенапряжение кислорода на гладком платиновом аноде при плотности тока, равной 0,01 *а/см*^{2}, составляет в кислой среде около +0,4 *в*. Другими словами, потенциал пары $O_2 + 4H^+/2H_2O$ при определении его на гладком электроде на 0,40 *в* более положителен, чем при определении на платинированном платиновом электроде, т. е. равен $1,23 + 0,40 = 1,63$ *в*. В щелочной среде перенапряжение кислорода равно +1,4 *в* (приблизительно).

Перенапряжение наблюдается и при выделении металлов. Однако при небольших плотностях тока оно обычно так мало, что его можно во внимание не принимать.

Для объяснения явления перенапряжения предложен ряд теорий. Так, перенапряжение водорода может быть объяснено запаздыванием процессов соединения электронейтральных атомов водорода, образующихся при разряде H^+-ионов, в молекулы H_2 и последующего отрыва пузырьков газа от поверхности электрода. Согласно более новой теории, разработанной академиком А. Н. Фрумкиным, детально исследовавшим явления перенапряжения, оно объясняется запаздыванием процесса разряда ионов водорода *.

Принимая во внимание существование перенапряжения, при вычислении потенциала разложения надо учитывать не только величины окислительно-восстановительных потенциалов пар, образующихся на аноде (E_a) и на катоде ($E_к$), но и соответствующие перенапряжения на указанных электродах (η_a и $\eta_к$). Формула для вычисления потенциала разложения принимает вид:

$$E_р = (E_a + \eta_a) - (E_к + \eta_к) \qquad (1)$$

В качестве примера вычислим по этой формуле напряжение разложения для 1 *М* раствора H_2SO_4. При электролизе его на катоде образуется пара $2H^+/H_2$ и на аноде — пара $O_2 + 4H^+/2H_2O$. Следовательно, $E_a = 1,23$ *в*, а $E_к = 0$. Если электролиз проводится с гладкими платиновыми электродами, то $\eta_a = 0,40$ *в* и $\eta_к = -0,07$ *в*; отсюда

$$E_р = (1,23 + 0,40) - (0 - 0,07) = 1,70 \text{ в}$$

Полученный результат достаточно точно совпадает с найденным экспериментально (1,67 *в*). Для рассмотренного выше электролиза кислого 1 *М* раствора $CdSO_4$ в полном согласии с опытом получим:

$$E_р = (1,23 + 0,40) - (-0,40 + 0) = 2,03 \text{ в}$$

Если концентрация электролита не равна 1 *М*, то величины E_a и $E_к$ в формуле (1) находят по уравнению Нернста. Особенно

* Более подробно теория перенапряжения изложена в учебниках физической химии.

большой интерес представляет вычисление напряжения разложения, отвечающего практически полному выделению соответствующего металла на катоде. Как известно, полным выделение можно считать тогда, когда концентрация определяемого иона в растворе понижается до величины 10^{-6} *г-ион/л*. При электролизе $CdSO_4$ указанной концентрации Cd^{2+}-иона отвечает величина:

$$E_к = -0{,}40 + \frac{0{,}058}{2} \lg 10^{-6} \approx -0{,}57 \text{ в}$$

С другой стороны, потенциал пары $O_2 + 4H^+/2H_2O$ при электролизе изменяется настолько незначительно, что его изменением можно пренебречь.

Это подтверждается следующим расчетом. Так как растворимость кислорода мала, раствор у анода насыщен им. Следовательно, концентрация O_2 постоянна и как величина постоянная в уравнение Нернста не входит, так же как и практически постоянная величина концентрации H_2O. Следовательно, уравнение Нернста для данной пары имеет вид

$$E = 1{,}23 + \frac{0{,}058}{4} \lg [H^+]^4 \quad \text{или} \quad E = 1{,}23 + 0{,}058 \lg [H^+]$$

Если первоначальная кислотность раствора равнялась $[H^+] = 1$, а концентрация подвергаемой электролизу соли $CdSO_4$ равнялась 0,1 *М*, то при выделении на катоде 0,1 *г-ион/л* Cd^{2+} у анода образуется эквивалентное количество, т. е. 0,2 *г-иона* H^+. Концентрация H^+-ионов увеличивается таким образом с 1 до 1,2 *г-ион/л*. Учитывая это, получим:

$$E_a = 1{,}23 + 0{,}058 \lg 1{,}2 = 1{,}23 + 0{,}005 \approx 1{,}23 \text{ в}$$

Таким образом

$$E_р = (1{,}23 + 0{,}40) - (-0{,}57 + 0) = 2{,}20 \text{ в}$$

Полученный результат показывает, что полное осаждение Cd^{2+} на катоде может быть достигнуто лишь при условии, если к электродам будет приложена разность потенциалов не менее 2,20 *в*. Подобным же путем можно рассчитать нужное напряжение и для других растворов.

§ 115. Электролитическое разделение металлов

Для выделения каждого металла на катоде требуется приложить э. д. с., превышающую напряжение разложения подвергаемой электролизу соли. Поэтому, если анализируемый раствор содержит соли разных металлов, а значения напряжения разложения их отличаются достаточно сильно (на 0,2—0,4 *в* или более), то соответствующие металлы можно выделять из раствора и количественно определять один за другим. Поясним сказанное примером. Допустим, что электролизу подвергают смесь растворов Ag_2SO_4 и $CdSO_4$, концентрация каждого из них равна 0,1 *М*. Для

полного выделения серебра ($E^0 = 0{,}80$ *в*) необходимо напряжение:

$$E_к = 0{,}80 + 0{,}058 \lg 10^{-6} = 0{,}45 \text{ в}$$

$$E_р = (1{,}23 + 0{,}40) - (0{,}45 + 0) = 1{,}18 \text{ в}$$

Сравним это напряжение с тем, которое требуется для начала осаждения кадмия ($E_р = -0{,}40$ *в*):

$$E_к = -0{,}40 + \frac{0{,}058}{2} \lg 0{,}1 \approx -0{,}43 \text{ в}$$

$$E_р = (1{,}23 + 0{,}40) - (-0{,}43 + 0) = 2{,}06 \text{ в}$$

Из найденных величин $E_р$ видно, что, подобрав соответствующим образом напряжение, можно сначала выделить на катоде и определить серебро, а затем кадмий. Для выделения серебра э. д. с. должна быть в пределах от 1,18 до 2,06 *в*, а для выделения кадмия — превышать 2,2 *в*. На практике обычно серебро осаждают при напряжениях не выше 1,35—1,38 *в*, а кадмий при 2,6—2,7 *в*. Если бы исследуемый раствор кроме указанных солей содержал сульфат меди ($E_р \approx 1{,}36$ *в*), то можно было бы выделить из раствора сначала серебро, затем медь и, наконец, кадмий.

Из приведенных примеров видно, что *металлы выделяются при электролизе в порядке убывания величин их стандартных потенциалов, если их начальные концентрации равны.* Причину этого понять нетрудно. Действительно, металлы, принадлежащие к окислительно-восстановительным парам с большими стандартными потенциалами, являются, как известно, более «благородными», т. е. труднее окисляются. Наоборот, образуемые ими катионы обладают более сильными окислительными свойствами, и потому восстановление их при электролизе происходит легче, требуется меньшее напряжение и, следовательно, меньшая затрата энергии.

Известно, однако, что потенциалы отдельных пар зависят не только от природы металлов, но и от концентраций их ионов в растворе. Поэтому, изменяя концентрации путем связывания соответствующих ионов в те или иные комплексы, иногда удается изменить и порядок их выделения при электролизе. Например, выше было указано, что медь из смеси растворов $CuSO_4$ и $CdSO_4$ выделяется в первую очередь. Если же прибавить к раствору достаточное количество KCN, то можно при напряжении $\sim 2{,}5$ *в* количественно выделить на катоде кадмий, тогда как медь целиком останется в растворе. Причина этого заключается в образовании катионами обоих металлов комплексных ионов $[Cd(CN)_4]^{2-}$ ($K_{нест} = 7{,}8 \cdot 10^{-18}$) и $[Cu(CN)_4]^{3-}$ ($K_{нест} = 5{,}0 \cdot 10^{-31}$). Соответственно меньшей величине $K_{нест}$ медного комплекса * концентрация

* При действии KCN ионы Cu^{2+} восстанавливаются сначала до Cu^+-ионов, которые и образуют далее комплекс $[Cu(CN)_4]^{3-}$.

Cu^+ в растворе понижается гораздо сильнее, чем концентрация Cd^{2+}. Соответственно и потенциал пары $Cu(CN)_4^{3-}/CN^-, Cu\downarrow$ становится меньше, чем потенциал пары $Cd(CN)_4^{2-}/CN^-, Cd\downarrow$. Таким образом, медь в этих условиях ведет себя как менее благородный металл и выделяется при более высоком напряжении, чем кадмий.

Из рассмотренного примера ясно значение комплексообразования при электролитическом разделении металлов.

§ 116. Влияние pH среды

Соображениями, аналогичными рассмотренным выше, приходится руководствоваться и при обсуждении вопроса о роли pH среды при электролизе. Не следует забывать, что водные растворы электролитов, подвергаемые электролизу, всегда содержат H^+-ионы, которые могут разряжаться на катоде вместо катионов определяемого металла. Это, однако, происходит только при условии, если для выделения данного металла требуется большее напряжение, чем для выделения водорода. Следовательно, зная окислительно-восстановительные потенциалы металла и водорода при заданных концентрациях их ионов в растворе и учитывая перенапряжение водорода на металле, нетрудно предвидеть теоретически, что именно будет выделяться на катоде.

В качестве примера установим, можно ли проводить электролиз 0,1 *М* раствора $CuSO_4$ при pH = 0, т. е. при $[H^+] = 1$ *г-ион/л*. Для этого прежде всего найдем потенциал пары $Cu^{2+}/Cu\downarrow$ при $[Cu^{2+}] = 0{,}1$ *г-ион/л*. Он равен:

$$E = 0{,}34 + \frac{0{,}058}{2} \lg 0{,}1 \approx 0{,}31 \text{ в}$$

Потенциал пары $2H^+/H_2$ при $[H^+] = 1$ равен нулю. Но поскольку в процессе электролиза катод окажется покрытым слоем меди, нужно учесть перенапряжение водорода на меди. Это перенапряжение равно —0,58 *в* (при плотности тока 0,01 *а/см*^{2}). Таким образом, выделению водорода соответствует потенциал катода, равный —0,58 *в*, а выделению меди потенциал +0,31 *в*. Следовательно, кислая среда не будет мешать выделению меди на катоде. Водород может начать выделяться только тогда, когда концентрация Cu^{2+}-ионов понизится до величины, соответствующей потенциалу —0,58 *в*. Величину этой концентрации легко найти из уравнения:

$$-0{,}58 = 0{,}34 + \frac{0{,}58}{2} \lg [Cu^{2+}]$$

откуда

$$\lg [Cu^{2+}] = -\frac{(0{,}34 + 0{,}58)\,2}{0{,}058} = -31{,}7$$

и

$$[Cu^{2+}] = 10^{-31{,}7} = 2 \cdot 10^{-32} \text{ г-ион/л}$$

Следовательно, выделение водорода начнется только после практически полного осаждения Cu^{2+}-ионов.

Если вместо раствора $CuSO_4$ взять раствор $CdSO_4$, то, поскольку стандартный потенциал пары $Cd^{2+}/Cd\downarrow$ отрицателен ($E^0 = -0{,}40$ *в*), на первый взгляд может показаться, что при электролизе должен выделяться водород. Но необходимо учитывать перенапряжение водорода на кадмии, которое составляет около —0,7 *в*. Поэтому, несмотря на отрицательный потенциал кадмия, выделение его из кислых растворов все же возможно, что и оправдывается на опыте.

Из кислых растворов возможно даже выделение цинка ($E^0 = -0{,}76$ *в*) вследствие высокого перенапряжения на нем водорода (—0,75 *в*). Однако при значительной концентрации H^+-ионов осаждение цинка не будет полным. Осаждение становится более полным при уменьшении концентрации кислоты или, еще лучше, при замене сильной кислоты слабой. Например, хорошие результаты получают при определении цинка в присутствии ацетатной буферной смеси $CH_3COOH + CH_3COONa$, создающей в растворе pH ≈ 6, т. е. концентрацию H^+-ионов порядка 10^{-6} *г-ион/л*. В этих условиях окислительно-восстановительный потенциал пары $2H^+/H_2$ понижается до величины:

$$E = 0 + 0{,}058 \lg 10^{-6} \approx -0{,}35 \text{ в}$$

Часто цинк определяют также в щелочном или аммиачном растворе. Вызываемое присутствием щелочи понижение концентрации H^+-ионов в растворе сильно уменьшает окислительно-восстановительный потенциал пары $2H^+/H_2$. Так, при pH 14 он равен

$$E = 0 + \frac{0{,}058}{1} \lg 10^{-14} = -0{,}81 \text{ в}$$

Кроме того, в щелочной среде увеличивается перенапряжение водорода. Однако наряду с этим понижается окислительно-восстановительный потенциал пары Zn^{2+}/Zn, так как в указанных условиях большая часть Zn^{2+}-ионов оказывается превращенной в анионы ZnO_2^{2-} (при избытке сильной щелочи) или в катионы $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ (в аммиачной среде).

Количественный учет всех противоположных влияний здесь довольно сложен и требует знания констант устойчивости комплексов, а также величин перенапряжения водорода при разных значениях pH. Однако на опыте установлено, что электролитическое определение многих металлов (цинка, никеля и т. д.) из растворов, содержащих аммиачные, цианистые, оксалатные и другие комплексы, вполне возможно, и обычно дает хорошие результаты. К нему приходится прибегать всегда, когда хотят вести в щелочной среде электролитическое осаждение металла, гидроокись которого малорастворима. Кроме понижения концентрации H^+-ионов

и связанного с этим уменьшения потенциала пары $2H^+/H_2$ предупредить выделение водорода при электролизе можно также, проводя электролиз с ртутным катодом. Перенапряжение водорода на ртути особенно велико (около —1 *в*), поэтому применение ртутного катода дает возможность количественно выделять многие металлы, которые нельзя осадить на платине вследствие выделения водорода. Другое преимущество ртутного катода заключается в том, что выделяющиеся металлы образуют с ртутью амальгамы — разбавленные растворы этих металлов в ртути, и значительно меньше переходят в раствор (т. е. окисляются), чем эти же металлы в чистом виде. Вследствие этого на ртутном катоде можно выделить (при низкой концентрации H^+-ионов) даже щелочные металлы. Большое значение имеет применение ртутного катода для отделения Fe^{3+} и ряда других катионов от Al^{3+}, Ti^{3+} и т. д.

§ 117. Значение плотности тока при электролизе. Ускоренный электролиз

Кроме напряжения при электролизе нужно учитывать силу тока в цепи. По закону Ома в проводниках первого рода сила тока (I) прямо пропорциональна приложенному напряжению (E) и обратно пропорциональна сопротивлению (R). В случае растворов электролитов (в проводниках второго рода) следует принимать во внимание возникновение э. д. с. поляризации, которая противодействует прохождению тока, и потому при вычислении силы тока должна вычитаться из величины приложенного напряжения.

Но поскольку э. д. с. поляризации численно равна напряжению разложения ($E_р$) данного электролита, закон Ома будет выражаться формулой:

$$I = \frac{E - E_р}{R} \qquad (1)$$

Нужно отметить, что при электролизе интересна не абсолютная величина силы тока, а *плотность тока*. Она представляет собой отношение силы тока (в *а*) к поверхности электрода (в $см^2$), на котором происходит выделение данного элемента. Так, если сила тока 1,0 *а*, а поверхность катода 100 $см^2$, то катодная плотность тока равняется $1{,}0 : 100 = 0{,}01$ $а/см^2$.

Таким образом, для определения плотности тока нужно знать величину поверхности электрода. Если электрод имеет форму прямоугольной пластинки или сплошного цилиндра, поверхность его, очевидно, будет равна удвоенной площади прямоугольника или удвоенной боковой поверхности цилиндра. Поверхность сетчатых электродов с достаточной для практических целей точностью можно вычислить, принимая электроды за сплошные.

Обычно применяемые сетчатые электроды имеют длину 10 *см* и ширину 5 *см*. Поверхность такого электрода можно принять равной 100 $см^2$.

Более точно площадь поверхности сетчатых электродов вычисляют по формуле:

$$S = 2\pi\, dlb\sqrt{n}$$

где d — толщина проволоки; l — длина сетки; b — ширина сетки; n — число переплетений сетки на 1 $см^2$.

Чем больше плотность тока, тем больше в единицу времени отлагается на поверхности электрода определяемого металла и тем быстрее закончится электролиз.

Нужно, однако, иметь в виду, что при слишком большой плотности тока осадок получается рыхлым (губчатым) и плохо держится на электроде, и потому часть его легко потерять. Кроме того, такие осадки, имея огромную поверхность, легче окисляются кислородом воздуха, что также является источником погрешности анализа.

Губчатая структура осадков металлов объясняется тем, что при большей плотности тока на катоде в единицу времени разряжается больше ионов металла, чем их успевает подходить к катоду из раствора. Поэтому раствор около катода обедняется определяемыми ионами настолько, что начинают разряжаться * также H^+-ионы. Образующийся при этом газообразный водород покрывает поверхность катода пузырьками, которые при дальнейшем осаждении металла разрыхляют его слой. Металл оказывается при этом пронизанным огромным количеством мелких пор, и связь его с электродом становится непрочной.

При меньших плотностях тока убыль определяемых ионов у катода успевает пополняться в результате диффузии их из других частей раствора. Вследствие этого потенциал, образующийся на катоде окислительно-восстановительной пары, например Cu^{2+}/Cu, все время поддерживается на необходимом уровне вплоть до практически полного осаждения Cu^{2+}-ионов. Таким образом выделение водорода предотвращается, и на катоде образуется плотный блестящий слой меди, который держится на нем очень прочно и имеет меньшую поверхность. Ошибки, зависящие от потери части осадка и его окисления, при этом устраняются, и определение дает точный результат.

Итак, вследствие медленности процесса диффузии ионов для получения хороших осадков приходится проводить электролиз при малых плотностях тока, что значительно замедляет электро-

* Выше было показано, что если концентрация Cu^{2+} у катода уменьшится до величины $2 \cdot 10^{-32}$ *г-ион/л*, то потенциал пары Cu^{2+}/Cu станет равным тому потенциалу (—0,58 *в*), при котором на покрытом слоем меди электроде разряжаются также и H^+-ионы и образуется газообразный водород.

лиз. При перемешивании можно работать со значительно большими плотностями тока, поэтому перемешивание весьма заметно ускоряет процесс электролиза.

Перемешивать растворы можно различными способами. Например, можно пропускать через раствор по стеклянной трубке струю какого-либо индифферентного газа. Некоторое перемешивание происходит также при неравномерном нагревании раствора, достигаемом при смещении пламени горелки от центра дна стакана к его краю и вызывающем возникновение в жидкости конвекционных токов. С повышением температуры раствора увеличивается скорость диффузии и, кроме того, вследствие понижающейся при нагревании вязкости жидкости уменьшается сопротивление ее движению ионов через раствор, что улучшает условия электролиза.

Более эффективное перемешивание достигается применением различных автоматических мешалок, приводимых в движение при помощи электромоторов. Часто роль мешалки играет один из электродов. Так, Н. Клобуков применял при электролизе вращающийся анод, имевший форму волнисто изогнутого диска. Часто применяют также вращающийся катод, обычно имеющий форму цилиндра из платиновой сетки, натянутой на каркас из толстой платиновой проволоки. Электролиз проводят в стакане, причем анодом служит такой же платиновый цилиндр, но большего диаметра, который концентрически окружает катод.

Для перемешивания удобно применять магнитные мешалки.

Насколько ускоряется электролиз в результате автоматического перемешивания раствора, показывают данные табл. 24.

Таблица 24. **Ускорение электрогравиметрических определений при перемешивании раствора**

Определяемый металл	Среда	Неподвижный электрод		Интенсивно движущийся электрод	
		осаждаемое количество металла, *г*	минимальное время осаждения, *мин*	осаждаемое количество металла, *г*	минимальное время осаждения, *мин*
Cu	Кислая	0,25	80	0,3	10
Ni	Аммиачная	0,25	45	0,2	20
Zn	Щелочная (NaOH)	0,25	180	0,4	15

Говоря о получении осадков металлов, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к электроанализу, следует отметить значение в электролизе комплексных соединений металлов. Опыт показывает, что при электролизе растворов комплексных соединений металлов удается получить более равномерный и плотный осадок металла на катоде, чем при электролизе простых солей. Причина этого заключается в следующем. Ток всегда проходит кратчайшим путем, т. е. тем путем, на котором сопротивление оказывается наименьшим. Когда подвергают электролизу раствор простой соли, в котором концентрация ионов металла велика и в приэлектродном слое хорошо поддерживается переносом ионов, часто наблюдается следующее явление. Первые кристаллы металла, осев на поверхности катода, образуют на нем возвышения, на которых в дальнейшем преимущественно и отлагаются новые количества выделяющегося металла, так как здесь расстояние до анода (а следовательно, и сопротивление) оказывается наименьшим. В результате получаются длинные сростки кристаллов, тянущиеся по направлению к аноду. Такие сростки держатся на катоде непрочно и легко осыпаются с него.

При электролизе комплексных солей концентрации ионов металла несравненно меньше. Убыль их пополняется обычно только за счет диффузии, тогда как основная масса металла в виде комплексных анионов перемещается к аноду. Вследствие этого около тех точек поверхности катода, где происходит выделение кристаллов металла, раствор весьма быстро обедняется ионами металла и катионы начинают разряжаться и у других точек поверхности катода, где их концентрация больше. Таким образом, осаждение происходит равномерно по всему катоду, и осадок получается более ровным и плотным. Поэтому комплексные соединения металлов применяются в электрогравиметрическом анализе очень часто.

Ранее было показано, что при определенном значении налагаемого напряжения на электроды можно практически завершить выделение металла в процессе электролиза. Различные значения потенциалов разложения у разных ионов металлов позволяют при соответствующем выборе налагаемого напряжения определять их в смеси. Однако в процессе электролиза, как было показано ранее, э. д. с. образуемой системы постепенно возрастает, и по мере уменьшения потенциала катода может наступить момент, когда потенциал катода станет настолько низким, что начнется выделение второго компонента смеси. Для того чтобы избежать этого явления, необходимо строго контролировать потенциал катода и поддерживать его значение, отвечающим количественному выделению более электроположительного катиона. При этом в конце процесса электролиза ток падает практически до нуля, что и является критерием завершения электролиза данного катиона. Далее, изменяя потенциал электрода до значения, необходимого для количественного выделения второго, более электроотрицательного компонента, можно осуществить и это определение и т. д. Для проведения электролиза с контролируемым потенциалом служат так называемые потенциостаты — приборы, поддерживающие строго заданные потенциалы катода или анода. Электролиз с контролируемым потенциалом обеспечивает большую селективность электрогравиметрического метода анализа, позволяет проводить разделение и последовательное определение ионов с близкими потенциалами разложения. Метод этот пригоден и для определения весьма малых количеств веществ.

§ 118. Определение меди в растворе сульфата меди

Электролитически определять медь можно как в кислом, так и в аммиачном растворе. Особенно точные результаты получаются при осаждении меди из азотнокислого раствора, так как HNO_3 препятствует выделению на катоде водорода, действуя как деполяризатор. В ее присутствии на катоде происходит восстановлениеNO_3^- до NH_4^+. Реакция, протекающая по схеме:

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e \longrightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$

требует меньшего напряжения, чем реакция восстановления H^+ до H_2.

Однако электролиз в этом случае продолжается очень долго (6—8 *ч*). Поэтому, если не требуется особенно большая точность, предпочитают вести его в сернокислом растворе, прибавляя к нему в качестве деполяризатора некоторое количество HNO_3. Азотная кислота не должна содержать примеси азотистой кислоты, замедляющей выделение меди и вызывающей образование осадка CuO. Удалить HNO_2 можно предварительным кипячением азотной кислоты или прибавлением к ней небольшого количества мочевины $CO(NH_2)_2$, восстанавливающей азотистую кислоту до азота.

При осаждении меди весьма важное значение имеет кислотность раствора. Наилучшие результаты получаются при концентрации H_2SO_4 около 0,2 н. При меньшей кислотности осадок получается темным вследствие частичного окисления меди кислородом, образующимся у анода, поэтому результат определения оказывается завышенным. Наоборот, при слишком большой кислотности осаждение меди замедляется.

Для ускорения электролиза его проводят при нагревании до 50—70 °С.

Прежде чем приступать к выполнению определения, необходимо подготовить прибор для электролиза.

Подготовка прибора. Установка для электролиза показана на рис. 61. Катодом служит платиновая сетка *1*, натянутая на каркас из толстой платиновой проволоки, а анодом — платиновая спираль *2*.

Приступая к подготовке прибора, нужно помнить, что *с электродами необходимо обращаться очень бережно и осторожно.* Ни в коем случае не разрешается касаться рабочей части электродов руками, так как при этом электроды обязательно загрязняются жиром, а на загрязненной поверхности катода медь не осаждается. Вследствие этого плотность тока на других участках поверхности может возрасти выше допустимой величины. Брать электроды следует за самый верх их стержней. Нельзя также при закреплении стержней в клеммах слишком сильно завинчивать винты.

Прежде чем приступать к сборке прибора, необходимо тщательно очистить электроды от металла, который может частично остаться от предыдущего определения и от других загрязнений. Для этого электроды погружают на некоторое время в горячую разбавленную (1 : 1) азотную кислоту. После окончания этой операции электроды вынимают из раствора HNO_3, и, когда последние капли стекут, тщательно промывают сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой. Раствор HNO_3 выливать не следует, так как им можно пользоваться для работы много раз.

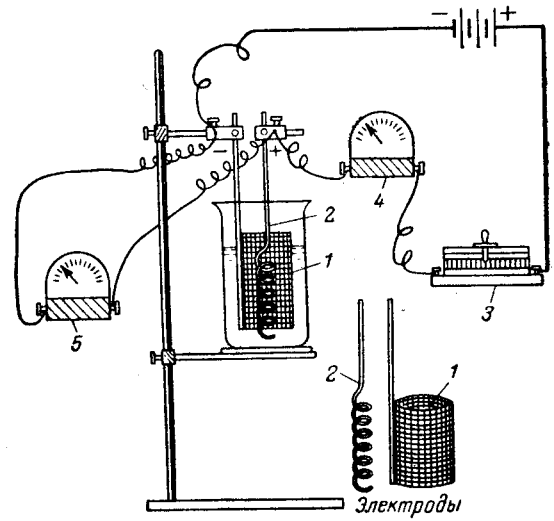


Рис. 61. Установка для электрогравиметрического анализа и отдельные части ее:
1 — платиновая сетка (катод); *2* — платиновая спираль (анод); *3* — реостат; *4* — амперметр; *5* — вольтметр.

Подготовка анода на этом заканчивается. Что касается катода, то его необходимо перед взвешиванием тщательно высушить. Для ускорения высушивания катод погружают в этиловый спирт, а затем для удаления спирта — в диэтиловый эфир (*очень огнеопасен, поблизости не должно быть зажженных горелок*!). Диэтиловый эфир — весьма летучая жидкость (темп. кип. 35 °С), для удаления его следует подержать электрод несколько минут достаточно высоко над электроплиткой или над нагретой асбестовой сеткой*. После этого катод переносят в весовую комнату и, выдержав его 2—3 *мин* около весов, точно взвешивают.

* Можно после промывания дистиллированной водой промыть катод только спиртом, но в таком случае для его высушивания потребуется несколько более длительное нагревание, которое лучше всего проводить в сушильном шкафу. Спирт и эфир после употребления следует перелить в герметически закрывающиеся склянки; эти вещества можно применять много раз.

В качестве источника тока лучше пользоваться свинцовым аккумулятором с напряжением около 2 *в*. Пользуются и другими источниками тока, например щелочными аккумуляторами, сухими батареями или сетью постоянного тока, но тогда нужное напряжение 2 *в* устанавливают по вольтметру *5* с помощью включенного в цепь реостата *3* (см. рис. 61). Можно также пользоваться переменным током, но в этом случае применяют выпрямители (например, селеновые или купроксные). При обычной площади катода (около 100 $см^2$) и указанных ниже количествах реактивов при напряжении $\sim$2,0 *в* создается необходимая для нормального течения процесса плотность тока.

Ход определения. Подготовив электроды и отрегулировав напряжение источника тока, как описано выше, помещают в чисто вымытый стакан емкостью около 150 *мл* раствор $CuSO_4$, содержащий не более 0,1 *г* меди, приливают 7—8 *мл* 2 н. раствора HNO_3 и 3 *мл* разбавленного (1 : 4) раствора H_2SO_4. Стакан с раствором помещают на кольцо штатива.

В стакан опускают взвешенный сетчатый электрод и закрепляют его в одной из клемм штатива так, чтобы он не соприкасался ни с дном, ни со стенками стакана и находился везде на одинаковом расстоянии от них. Платиновую спираль (анод) закрепляют в другой клемме так, чтобы анод находился в центре сетчатого катода. Это важно потому, что иначе медь будет оседать преимущественно в тех точках поверхности катода, которые находятся ближе всего к аноду, плотность тока в этих точках будет значительно больше, чем в других; следовательно, здесь может образоваться губчатый, легко осыпающийся осадок меди. Кончик спирали должен немного выступать из-под сетки и на несколько миллиметров не доходить до дна стакана.

Укрепив электроды, разбавляют исследуемый раствор таким количеством дистиллированной воды, чтобы уровень жидкости в стакане приблизительно на 1 *см* не доходил до верхнего края сетки.

Стакан накрывают двумя половинками разрезанного часового стекла, после чего соединяют проводами сетчатый катод с отрицательным, а спираль (анод) — с положительным полюсом источника тока, еще раз проверяют напряжение и регулируют его при помощи реостата. Концы проводов, соединяющих электроды с источником тока, должны быть хорошо зачищены и закреплены так, чтобы был хороший контакт.

Для ускорения электролиза слабо (до 50—70 °С) нагревают анализируемый раствор на маленьком пламени специальной газовой микрогорелки или спиртовки. Пламя выгодно располагать не в середине, а ближе к одной стенке стакана, так как это способствует лучшему перемешиванию жидкости вследствие конвекции.

Электролиз продолжают до полного обесцвечивания раствора (на что требуется около 1 *ч*), после чего делают пробу на полноту осаждения меди. Для этого добавляют в стакан столько дистиллированной воды (ополоснув ею часовые стекла), чтобы уровень жидкости поднялся на 2—3 *мм*, и снова приблизительно 10 *мин* продолжают электролиз. Если при этом на вновь погруженной части электрода не появляется золотистый налет меди, берут каплю исследуемого раствора на капельную пластинку (или на часовое стекло) и, добавив к ней 2—3 капли раствора ацетата натрия, действуют каплей раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Если красновато-бурая муть $Cu_2[Fe(CN)_6]$ не появляется, осаждение меди можно считать практически полным. Наоборот, если образовался налет меди на вновь погруженной части катода, добавляют еще воды и продолжают электролиз до тех пор, пока проба на полноту осаждения меди не даст отрицательного результата, после чего повторяют описанную выше реакцию на Cu^{2+} с $K_4[Fe(CN)_6]$ в присутствии * CH_3COONa.

Добившись полного осаждения меди, гасят горелку и приступают к промыванию электродов. При этом *выключать источник тока нельзя*, так как иначе выделенная на катоде медь сейчас же начнет снова растворяться в горячей смеси кислот, содержащей HNO_3.

Промывать электроды можно следующими способами.

1. Поднимают кверху горизонтальный стержень штатива, несущий клеммы с укрепленными в них электродами **, вынимают из штатива стакан с раствором и быстро заменяют его другим, наполненным дистиллированной водой. Этот стакан поднимают настолько, чтобы вся сетка была погружена в жидкость. Через 1 *мин* стакан убирают и заменяют его новым стаканом со свежей порцией дистиллированной воды. Смену воды повторяют 4 раза, пока на аноде не прекратится выделение пузырьков кислорода. При смене стаканов нужно следить, чтобы электроды оставались на воздухе не более нескольких секунд.

2. Вынимают электроды, как описано выше, быстро подставляют под них пустой стакан и сейчас же тщательно промывают струей воды из промывалки.

3. Осторожно, стараясь не касаться катода, вводят в стакан с раствором почти до дна трубку сифона, заполненного водой, и сливают им раствор в подставленный стакан или в банку. По мере удаления раствора в стакан подливают дистиллированную воду так, чтобы электроды были все время до верха сетки погружены

---

* CH_3COONa прибавляют для связывания H^+-ионов сильных кислот в уксусную кислоту.

** Если конструкция штатива позволяет, опускают стакан с раствором настолько, чтобы его можно было заменить другим.

в жидкость. Воду прибавляют до полного прекращения выделения кислорода на аноде.

Только после того как промывание закончено, выключают ток и вынимают электроды из клемм. Катод помещают на листок фильтровальной бумаги, чтобы с него стекла вода, затем промывают катод спиртом и эфиром, высушивают и взвешивают. Все эти операции проводят так же, как при подготовке катода к определению (см. выше). Разность масс катода после электролиза и до него равна массе выделенной меди.

При правильном определении осадок меди на катоде должен получиться плотным, золотистого цвета, без темных пятен, указывающих на частичное окисление меди с образованием CuO. Если осадок получился губчатым или темным, определение следует считать неудавшимся и повторить его снова.

Окончив определение, очищают электроды, подержав их в нагретом разбавленном (1 : 1) растворе HNO_3 до полного растворения меди, после чего хорошо промывают их сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой.

§ 119. Разделение и определение меди и никеля в растворе

Разделение и последовательное определение меди и никеля в растворе основано на различии напряжений разложения солей. Так, медь, стандартный потенциал которой (в паре Cu^{2+}/Cu) равен $+0{,}34$ *в*, восстанавливается на катоде значительно легче, чем никель, стандартный потенциал которого (в паре Ni^{2+}/Ni) отрицателен ($E^0 = -0{,}23$ *в*). При напряжении ~ 2 *в* медь полностью осаждается на катоде даже из сильнокислых растворов, осаждение никеля в этих условиях не происходит. Для полного выделения никеля из раствора, оставшегося после выделения меди, необходимо не только повысить напряжение до 3—4 *в*, но и сильно понизить концентрацию H^+-ионов в растворе путем создания аммиачной среды. При этом Ni^{2+}-ионы превращаются в комплексные катионы $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, остающиеся в растворе, а Fe^{3+}-ионы и некоторые другие катионы (если они присутствуют в растворе), не способные к образованию аммиачных комплексов, осаждаются в виде соответствующих гидроокисей и могут быть отделены фильтрованием.

Если же электролиз соли никеля проводить даже в очень слабокислой среде, то из-за отрицательной величины стандартного потенциала пары Ni^{2+}/Ni и небольшого перенапряжения водорода на никеле полное осаждение никеля не достигается, так как задолго до окончания осаждения Ni^{2+}-ионов на катоде начинают разряжаться H^+-ионы. Наоборот, при электролизе в аммиачной среде окислительно-восстановительный потенциал пары $2H^+/H_2$ понижается приблизительно до $-0{,}7$ *в* и становится меньше потенциала пары Ni^{2+}/Ni, несмотря на то что концентрация Ni^{2+}-ионов в растворе уменьшается в результате связывания их в комплекс $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$.

Осаждение в аммиачной среде выгодно также и в том отношении, что главная масса никеля в этом случае присутствует в растворе в виде комплексных ионов, и потому он оседает на катоде более плотным и ровным слоем.

Ход определения. Поместив раствор, содержащий не более чем по 0,1 *г* меди и никеля, в стакан емкостью 150 *мл*, определяют в нем содержание меди (см. § 118). Оставшийся после выделения меди раствор вместе с первой порцией промывных вод (первый стакан с водой при способе, описанном на стр. 443, п. 1) выпаривают для удаления HNO_3 (мешающей полному осаждению никеля) на песочной бане в вытяжном шкафу до появления густого белого «дыма» * SO_3. Раствор переливают в фарфоровую чашку и нагревают так, чтобы он испарялся, но не кипел, так как при кипении неизбежно разбрызгивание.

После выпаривания содержимое чашки охлаждают, осторожно разбавляют 25 *мл* дистиллированной воды и нагревают до полного растворения всех солей. Если нужно, добавляют немного разбавленного (1 : 4) раствора H_2SO_4.

После растворения нейтрализуют имеющуюся в растворе серную кислоту чистым 25%-ным раствором аммиака **, прибавляя его до перехода зеленой окраски раствора в синеватую (цвет ионов $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$) или до появления слабого запаха NH_3. Затем к почти нейтральному раствору добавляют еще 20 *мл* аммиака и разбавляют раствор до 100 *мл* дистиллированной водой.

Приступая к электролизу, прежде всего удаляют действием горячей разбавленной (1 : 1) HNO_3 выделенную медь с катода и подготавливают электроды (как при определении меди). Собрав прибор и установив напряжение равным 3,5—4 *в* (если пользуются свинцовыми аккумуляторами, нужно два аккумулятора соединить последовательно), проводят электролиз, как обычно. Оставлять часть катода вне жидкости не следует, так как выделяющийся никель мало отличается по виду от платины, и проверять полноту осаждения, подливая воду и увеличивая таким путем глубину погружения катода, как это делалось при определении меди, здесь нельзя.

Электролиз следует проводить при температуре около 60 °С, так как на холоду никель может поглощать значительные

---

* «Дым» SO_3 (который правильнее было бы назвать туманом) представляет собой мельчайшие капельки H_2SO_4, образующиеся при взаимодействии SO_3 с водяными парами воздуха. Появление его свидетельствует о полном удалении из раствора воды и азотной кислоты.

** Раствор аммиака не должен содержать примеси органических соединений.

количества водорода, причем получается местами легко отслаивающийся от платины осадок.

После полного обесцвечивания раствора электролиз продолжают еще 5 *мин*, затем берут на капельную пластинку или часовое стекло каплю раствора и действуют на нее каплей раствора $(NH_4)_2S$. Если побурения, вызванного образованием NiS, не происходит, продолжают электролиз еще 5 *мин*, после чего приступают к промыванию электродов, высушиванию и взвешиванию катода.

Продолжать электролиз лишнее время не следует, так как при этом начинает растворяться платиновый анод, а перешедшая в раствор платина осаждается на катоде, вследствие чего результат анализа окажется завышенным.

Окончив определение, растворяют осажденный на катоде никель кипячением в течение 15 *мин* с разбавленной (1 : 1) азотной кислотой. Растворение ускоряется, если в HNO_3 присутствуют Cu^{2+}-ионы. Еще лучше растворение проводить электролитически. Для этого сетчатый электрод, на котором осажден никель, делают анодом (т. е. соединяют его с положительным полюсом источника тока), а катодом служит медная проволока. В качестве электролита берут разбавленную азотную кислоту.

По окончании растворения электрод внимательно осматривают: на поверхности его не должно быть заметно остатков никеля.

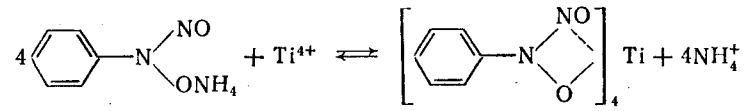
Если при растворении осажденного на катоде металла в HNO_3 появляются черные хлопья, это указывает на выделение вместе с никелем платины в результате частичного растворения платинового анода (см. выше). В таком случае определение приходится считать неудавшимся и повторять его, следя за тем, чтобы электролиз не продолжался дольше, чем следует.

§ 120. Разделение ионов на ртутном катоде. Определение титана в стали

Вследствие высокого перенапряжения водорода на ртути (около 1 *в*) и способности ее к образованию амальгам, обладающих меньшими потенциалами, чем сами выделяющиеся при электролизе металлы, электролиз с применением ртутного катода дает возможность проводить ряд разделений, имеющих большое практическое значение. В качестве примера такого разделения рассмотрим определение содержания титана в стали (или чугуне).

Навеску стали (или чугуна) растворяют в кислотах, после чего раствор подвергают электролизу со ртутным катодом в слабокислой среде. В результате железо, хром, марганец и другие металлы осаждаются на ртутном катоде, образуя амальгамы, а титан, алюминий и ванадий в виде соответствующих ионов остаются в растворе.

Для определения в этом растворе титана его осаждают в слабокислой среде купфероном. Реакция протекает по уравнению:



При прокаливании осадка образуется весовая форма титана TiO_2.

Ход определения. Навеску (1—2 *г*) стали (или чугуна) растворяют при нагревании (под тягой) на электрической или песочной бане в разбавленной (1 : 5) H_2SO_4. Когда прекратится выделение водорода, окисляют раствор концентрированной HNO_3, прибавляя ее по каплям до прекращения вспенивания. Избыток HNO_3 удаляют осторожным выпариванием раствора до появления белого «дыма» SO_3. После охлаждения осторожно наливают в стакан 70—80 *мл* холодной воды и нагревают смесь до полного растворения солей.

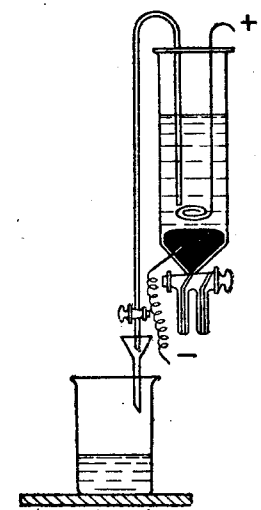


Рис. 62. Прибор для электролиза с ртутным катодом.

Нерастворившийся осадок кремневой кислоты и графита отфильтровывают, промывают 2—3 раза подкисленной горячей водой и 2—3 раза горячей водой (без кислоты) *. Раствор вместе с промывными водами нейтрализуют раствором Na_2CO_3 или аммиака до появления не исчезающей при перемешивании мути (осадка), которую растворяют в небольшом (не больше 1—2 *мл*) избытке H_2SO_4. Общий объем полученного раствора не должен превышать 100 *мл*.

Подготовив, как описано выше, исследуемый раствор, приступают к электролизу. Для этого количественно переносят раствор в сосуд для электролиза (рис. 62), предварительно поместив в него 150—200 *г* ртути.

При работах со ртутью необходимо тщательно следить за тем, чтобы не была пролита ни одна капля, так как пары ртути ядовиты; пролитая ртуть, постепенно испаряясь, будет в течение долгого времени отравлять воздух в помещении.

Ртуть соединяют с отрицательным, а платиновую спираль — с положительным полюсом источника тока. Электролиз проводят током силой 3—4 *а* при напряжении 5—7 *в*.

* При особо точных определениях отфильтрованный и промытый осадок нужно сплавить с 2—3 *г* $K_2S_2O_7$, после чего, выщелочив сплав 2%-ной серной кислотой и отделив осадок фильтрованием, соединить фильтраты.

Через 15—30 *мин* после обесцвечивания раствора каплю его испытывают раствором $K_3[Fe(CN)_6]$ на присутствие Fe^{2+}-ионов. Если окраска раствора получается не синей (или зеленой), а бледно-желтой, электролиз заканчивают. Далее, не прерывая ни на минуту ток, сливают через кран почти всю ртуть в предназначенный для этого сосуд, сифоном переливают раствор в большой стакан через фильтр (для отделения капелек амальгамы). Тщательно следя, чтобы ток не прерывался, промывают сосуд для электролиза 2—3 раза водой. Общий объем раствора вместе с промывными водами должен составлять около 300 *мл*.

После окончания промывания, выключив ток, прибавляют к полученному раствору 15 *мл* H_2SO_4 (пл. 1,84 *г/см*²) и охлаждают раствор до 5—10 °С. Затем осаждают титан 3%-ным раствором купферона, прибавляя его по каплям при постоянном перемешивании, пока не начнет появляться белая (легко исчезающая) муть, свидетельствующая об избытке реактива.

Выпавшему осадку (желтого цвета) дают отстояться в течение 40—50 *мин*, после чего отфильтровывают раствор через фильтр, содержащий немного бумажной массы, и тщательно промывают осадок сначала 5%-ной (по объему) H_2SO_4, а под конец 2—3 раза чистой водой.

После промывания дают жидкости как можно полнее стечь с осадка и помещают его вместе с фильтром в доведенный до постоянной массы тигель. Осторожно высушивают фильтр, затем медленно озоляют, не давая загораться, и, наконец, прокаливают в электрической муфельной печи (или на полном пламени горелки) при 1100 °С до постоянной массы.

По массе полученного осадка двуокиси титана TiO_2 рассчитывают количество титана во взятой навеске и процентное содержание его в стали.

В фильтрате после отделения титана содержится весь алюминий, который может быть осажден 8-оксихинолином и определен, как описано в § 41.

§ 121. Внутренний электролиз

Выше был рассмотрен процесс электролиза, вызываемый внешней э. д. с. источника тока. Наличие источника тока не является, однако, обязательным. Можно провести электролиз так, чтобы анализируемый раствор с погруженными в него электродами представлял собой гальванический элемент с собственным током, за счет которого и происходит электролитическое осаждение определяемого металла на взвешенном катоде.

Такой метод, называемый *внутренним электролизом*, можно иллюстрировать следующим примером. Поместим в стакан с раствором $CuSO_4$ электроды из платиновой сетки и цинковой пластинки

и соединим их медным проводом или клеммой (рис. 63). Полученная таким образом система представляет собой, очевидно, гальванический элемент, в котором металл, имеющий меньший окислительный потенциал (Zn), отдает электроны и переходит в раствор в виде Zn^{2+}-ионов:

$$Zn - 2e \longrightarrow Zn^{2+}$$

Высвобождающиеся при этом электроны переходят по проводу к платиновому электроду, который передает их Cu^{2+}-ионам, восстанавливая Cu^{2+} до металлической меди, оседающей на поверхности электрода:

$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu\downarrow$$

Суммируя оба написанных уравнения, получим:

$$Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Cu\downarrow + Zn^{2+}$$

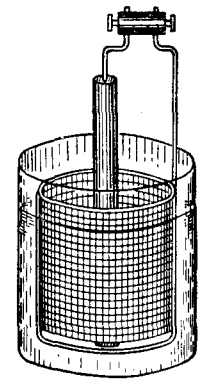


Рис. 63. Установка для внутреннего электролиза без диафрагмы.

Таким образом, при работе элемента происходит реакция восстановления Cu^{2+} металлическим цинком. Вместо цинка в качестве анода можно употреблять и другие металлы, например Al, Fe, Pb и др. Но они должны обязательно иметь меньший (более отрицательный) потенциал, чем выделяемый металл (Cu).

Другими словами, *выделяются на катоде лишь те металлы, потенциалы которых больше, чем потенциал анода. Все металлы, потенциалы которых меньше, остаются в растворе.*

Это дает возможность, надлежащим образом выбирая аноды, а также употребляя различные соли (простые и комплексные) и регулируя реакцию среды, добиться весьма четкого разделения металлов даже тогда, когда потенциалы их близки друг к другу.

В табл. 25 указано, с какими анодами и в какой среде проводится определение различных катионов по методу внутреннего электролиза.

Слабый и очень равномерный ток при внутреннем электролизе дает возможность выделять даже чрезвычайно малые количества металла, металл при этом покрывает катод очень ровным и плотным слоем.

При внутреннем электролизе единственным окислительным процессом на аноде является растворение анода, т. е. превращение его в соответствующие ионы. Между тем при обычном электролизе у анода происходят различные окислительные процессы, которые иногда препятствуют выделению определяемого элемента и вообще вносят осложнения в процесс.

Главной опасностью при внутреннем электролизе является цементация, т. е. разряжение части ионов определяемого металла непосредственно на самой анодной пластинке. Для предотвращения цементации катод отделяют от анода перегородкой (диафрагмой), чаще всего из коллодия. При некоторых исследованиях пользовались довольно сложными установками, содержащими два электролита: католит, которым служил анализируемый раствор, и анолит — раствор какой-либо соли, в который погружали анод. Один или даже оба раствора перемешивали при помощи специальных электрических мешалок.

Таблица 25. **Среда и анод при работе по методу внутреннего электролиза**

Определяемый элемент	Среда	Анод
Медь	Солянокислая	Свинцовый
	Уксуснокислая	Железный
	Сернокислая	Цинковый
		Алюминиевый
Свинец	Солянокислая	Кадмиевый
Кадмий	Уксуснокислая	Цинковый
Никель	Сернокислая	Цинковый
Висмут	Солянокислая	Свинцовый
	Уксуснокислая	Алюминиевый
Сурьма	Солянокислая	Железный
Ртуть	Солянокислая	Медный
Серебро	Азотнокислая	Медный
Олово	Солянокислая	Цинковый
	Щавелевокислая	Алюминиевый

Советские химики упростили эту довольно сложную методику. Так, Ю. А. Чернихов с сотр. нашли, что нет надобности в применении двух растворов. Для предупреждения цементации вполне достаточно покрыть анод полупроницаемой пленкой из коллодия. Точно так же механическое перемешивание раствора оказалось возможным заменить пропусканием через него струи индифферентного газа. На такой значительно более простой установке получены очень хорошие результаты при определении даже сравнительно больших количеств (порядка 0,2 *г*) различных металлов, например Cu, Bi и др.

Еще большее упрощение в методику внутреннего электролиза внесено Ю. Ю. Лурье, который нашел, что при малых количествах (не более 20 *мг*) определяемого металла и при соблюдении некоторых условий и применение диафрагм является излишним. Разработанный им метод внутреннего электролиза особенно прост и удобен.

В этом методе соединенные между собой электроды (см. рис. 63) погружают в анализируемый раствор. Не прибегая к перемешиванию, прибор оставляют до окончания электролиза, после чего вынимают электроды из стакана, обмывают платиновую сетку, отделяют ее от анодной пластинки, высушивают и взвешивают. Можно также осевший на катоде металл растворить в кислоте и закончить определение фотометрическим или каким-нибудь другим методом.

Во избежание цементации необходимо, чтобы течение тока во время электролиза ни на минуту не прерывалось. Поэтому все точки соприкосновения металлов тщательно зачищают наждачной бумагой перед каждым опытом. Требуется также возможно бо́льшая химическая чистота металла анода. Поверхность его должна быть невелика и хорошо отшлифована тонкой наждачной бумагой. Раствор не должен содержать веществ, вызывающих значительное разрушение анода, например сильных кислот в большой концентрации, некоторых комплексообразующих веществ и т. д. При соблюдении указанных условий метод дает хорошие результаты.

В качестве примера внутреннего электролиза рассмотрим определение содержания меди в магниевом сплаве.

Ход определения. Навеску сплава (1 г) растворяют в смеси 100 *мл* разбавленной (1 : 4) H_2SO_4 с 1 *мл* разбавленной (1 : 1) HNO_3. По окончании растворения навески к раствору прибавляют несколько миллилитров 10%-ного раствора сульфата гидразина ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$) для восстановления азотистой кислоты и окислов азота, мешающих осаждению меди на катоде. Разбавляют раствор до 150 *мл*, нагревают до 60—65° С и подвергают внутреннему электролизу. Для этого опускают в раствор электродную пару, состоящую из цинкового анода и платинового сетчатого катода *, собранную, как показано на рис. 63. Предварительно тщательно зачищают контакты анода и катода, поверхность цинкового анода и хорошо закрепляют их в соответствующих клеммах.

Поддерживая раствор в горячем состоянии, оставляют в нем электроды приблизительно на 1—1,5 *ч*. Затем испытывают полноту осаждения меди, для этого прибавляют в раствор столько воды, чтобы уровень жидкости повысился примерно на 1 *см*. Если в течение 10—15 *мин* на вновь погруженной части катода выделения меди не заметно, берут каплю раствора и проводят реакцию с $K_4[Fe(CN_6)]$.

Добившись полного выделения меди, не разъединяя электродов, вынимают их из раствора и тщательно промывают. Под конец промывают катод, как обычно, спиртом и эфиром (или только спиртом) и, высушив его, взвешивают. По увеличению массы

* Катод должен быть промыт, высушен и взвешен, как описано ранее.

катода вычисляют процентное содержание меди в исследуемом сплаве.

Вместо описанного способа можно применять также способ внутреннего электролиза с диафрагмой по Ю. А. Чернихову. В этом случае анод предварительно 2—3 раза погружают в раствор коллодия и оставляют на воздухе до тех пор, пока образующаяся коллодиевая пленка не высохнет. Электролиз проводят на холоду в течение 50—70 *мин*.

§ 122. Сущность полярографического метода анализа

При полярографическом методе анализа, введенном в науку в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским, исследуемый раствор подвергают электролизу с капающим ртутным катодом при непрерывно возрастающем напряжении. Электролиз проводится в особом приборе — полярографе, автоматически записывающем так называемую *вольт-амперную кривую* или *полярограмму*, показывающую ход изменения силы тока, проходящего через раствор, с изменением напряжения. Эта кривая позволяет не только качественно, но и количественно определять присутствующие в растворе катионы.

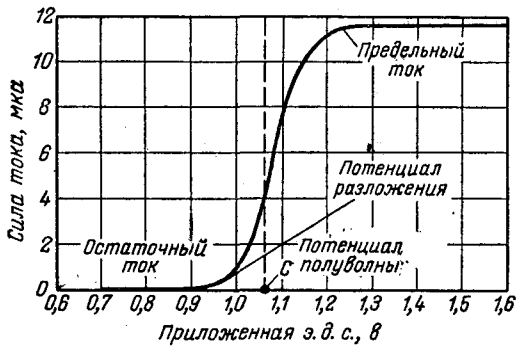


Рис. 64. Полярограмма раствора, содержащего один катион.

Если раствор содержит в достаточно большом количестве электролит, катионы которого способны восстанавливаться при значительно более отрицательном потенциале, чем подлежащий определению катион, содержащийся в малой концентрации, то в процессе электролиза в переносе электричества в растворе участвуют в основном катионы электролита, а определяемые катионы подходят к электроду практически за счет диффузии. В этом случае полярограмма имеет вид S-образной кривой (рис. 64).

Кривая показывает, что до тех пор, пока приложенное напряжение не достигло некоторой определенной величины (см. стр. 428), сила тока остается постоянной, весьма близкой к нулю (остаточный ток). Но как только напряжение превысит эту величину, сила тока очень быстро возрастает с увеличением напряжения, и кривая круто поднимается вверх. Однако очень скоро возрастание силы тока снова прекращается и кривая переходит в прямую, параллельную оси абсцисс (предельный или диффузионный ток). Таким образом, вольтамперная кривая имеет ступенчатый характер и называется «полярографической волной».

Потенциал, при котором начинается крутой подъем кривой, зависит от концентрации восстанавливаемого иона и от способов измерения, поэтому для характеристики анализируемого вещества она не может быть использована. Если, однако, из средней точки этой части кривой опустить перпендикуляр на ось абсцисс, а затем измерить соответствующее ей напряжение (точка *C* на рис. 64), то получают величину, называемую *потенциалом полуволны*. Эта величина не зависит от концентрации и способов измерения и вполне однозначно характеризует природу восстанавливаемых ионов. Следовательно, *по величине потенциала полуволны можно провести качественное обнаружение присутствующего в растворе катиона.*

Количественное определение основано на измерении высоты полярографической волны, т. е. значении предельного тока. По мере увеличения напряжения скорость восстановления ионов определяемого металла на катоде непрерывно возрастает и непосредственно прилегающий к катоду слой раствора все более и более обедняется этими ионами. В конце концов система достигнет такого состояния, при котором количество ионов, разряжающихся в единицу времени на катоде, равно количеству ионов, которые подходят к катоду в результате диффузии из более отдаленных частей раствора. Начиная с этого момента дальнейшее увеличение силы тока с возрастанием напряжения происходить уже не может. Получаемый предельный ток, именно вследствие его связи со скоростью диффузии, называют также диффузионным.

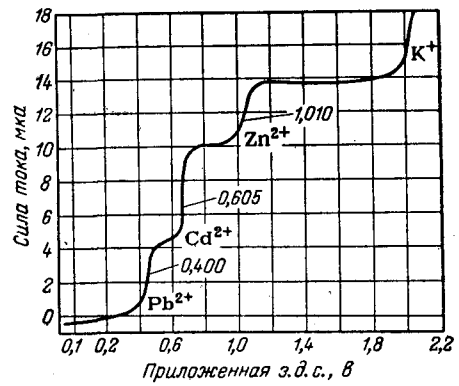


Рис. 65. Полярограмма раствора, содержащего смесь катионов.

Но скорость диффузии пропорциональна разности концентраций иона в растворе и в прилегающем к катоду слое, где эта концентрация в случае предельного тока практически равна нулю.

Отсюда следует, что *высота полярографической волны прямо пропорциональна концентрации восстанавливающегося на катоде* (т. е. *определяемого*) *иона в растворе.*

Следовательно, если получить в совершенно одинаковых условиях полярограммы для исследуемого раствора и для стандартного раствора, содержащего определяемый ион в точно известной концентрации ($C_{ст}$), то, обозначив высоты полярографических волн через h_x и $h_{ст}$, можно написать пропорцию:

$$\frac{C_x}{C_{ст}} = \frac{h_x}{h_{ст}}$$

из которой нетрудно найти искомую концентрацию определяемого иона в исследуемом растворе (C_x):

$$C_x = C_{ст}\frac{h_x}{h_{ст}} \qquad (1)$$

При массовых определениях удобнее по серии стандартных растворов построить калибровочную кривую, показывающую, какие высоты полярографической волны отвечают различным концентрациям определяемого иона, и по этой кривой находить соответствующие концентрации при анализе.

Выше указывалось, что при достижении определенного напряжения сила тока перестает изменяться, как бы ни повышалось напряжение. Это справедливо, однако, только при условии, если раствор не содержит каких-либо других ионов, способных восстанавливаться на ртутном катоде. Если такие ионы присутствуют, то при дальнейшем повышении напряжения после достижения предельного тока для данного иона в конце концов будет достигнут потенциал, при котором начинают восстанавливаться катионы другого металла. Следовательно, вольтамперная кривая после горизонтального участка начнет снова круто подниматься кверху. Другими словами, за одной полярографической волной последует другая, за нею — третья (если присутствует третий катион) и т. д. Если потенциалы восстановления этих ионов различаются достаточно сильно (больше чем

на 0,2 *в*), то ионы могут быть открыты качественно и определены количественно по полученной полярограмме. На рис. 65 показана полярограмма для раствора, содержащего катионы Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} и K^+.

Схема полярографа приведена на рис. 66. Катодом здесь служит капля ртути, вытекающая из капиллярной стеклянной трубки с оттянутым концом, соединенной резиновой трубкой с резервуаром для ртути *2*. Анодом является слой ртути, находящейся на дне сосуда *1*, над этим слоем ртути находится исследуемый раствор. Поверхность катода (капля ртути) очень мала в сравнении с поверхностью анода, поэтому потенциал анода остается во время электролиза практически постоянным и изменение напряжения сказывается только на потенциале катода.

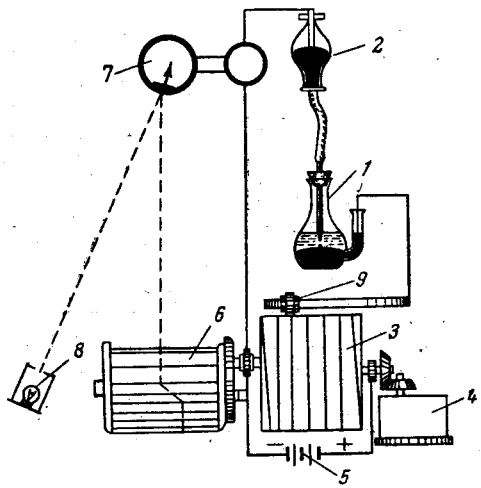


Рис. 66. Схема полярографа с фотозаписью: *1* — сосуд для электролиза; *2* — резервуар для ртути; *3* — вращающийся барабан; *4* — электромотор; *5* — аккумулятор; *6* — цилиндр с фотобумагой; *7* — гальванометр; *8* — лампа осветителя; *9* — скользящий контакт.

Характерная особенность капельного электрода заключается в том, что его поверхность непрерывно обновляется. Вследствие этого он постоянно обладает одними и теми же свойствами, так как на каждой новой капле повторяются те же явления, что и на предыдущей. Свойства анода постепенно (хотя и очень медленно) изменяются по мере накопления в нем капель ртути с выделившимся на них из раствора металлом.

Источником тока служит аккумулятор *5* с напряжением 2 *в* (или на 4 *в*). Так как в цепь включена потенциометрическая проволока с большим сопротивлением, в начале опыта напряжение тока, проходящего через раствор, близко к нулю. Но во время анализа длину этой проволоки уменьшают при помощи электромотора *4*, вращающего барабан *3*, на который наматывается проволока. Вследствие этого сопротивление в цепи уменьшается и напряжение непрерывно возрастает от 0 до 2 (или до 4) *в*.

Каждому полному повороту барабана *3* соответствует повышение напряжения на $^1/_{20}$ часть всей э. д. с. аккумулятора, т. е. на 0,1 *в* (или 0,2 *в*).

С вращающимся барабаном *3* связан зубчатой передачей цилиндр *6*, покрытый прочно закрепленной на нем светочувствительной (фотографической) бумагой, заключенной в футляр с продольной узкой щелью. За один полный оборот барабана *3* фотобумага смещается на 1 *см*. Зеркальце чувствительного гальванометра *7*, освещаемое лампой осветителя *8*, отражает луч света, который через продольную щель в футляре попадает на фотобумагу.

Проходящий через гальванометр *7* ток отклоняет зеркальце тем сильнее, чем больше сила тока. Отраженный зеркальцем луч света оставляет на фотобумаге тонкую линию, видимую после проявления. Таким образом прибор автоматически записывает вольт-амперную кривую вместе с рядом параллельно расположенных вертикальных линий, расстояние между которыми равно 1 *см*, т. е. соответствует увеличению напряжения на 0,1 (или на 0,2) *в*. На рис. 67 изображена полученная полярограмма и показан способ измерения высоты полярографической волны (отрезок *h*), по величине которой определяют концентрацию соответствующего иона в растворе.

При проведении полярографического анализа необходимо соблюдать следующие условия.

1. Анализируемый раствор не должен реагировать со ртутью.

2. Перемешивание раствора недопустимо, так как оно вызывает разрушение диффузионных слоев, окружающих электрод.

3. Капилляр должен быть погружен в раствор; скорость вытекания капель ртути из него регулируется изменением высоты резервуара *2* (см. рис. 66) таким образом, чтобы в 1 *мин* вытекало 20—30 капель. При полярографировании исследуемого и стандартного растворов эта скорость должна быть, конечно, одинаковой.

4. Кислород, содержащийся в анализируемом растворе, удаляют из него продуванием азота или водорода в течение 10—20 *мин* (или же добавлением сульфита, если раствор имеет нейтральную или щелочную реакцию) *.

5. Необходимо изменять pH раствора или прибавлять вещества, связывающие те или иные ионы в комплексы, для того, чтобы не происходило одновременного восстановления двух (и более) катионов с близкими потенциалами.

Влияние существующего в растворе электрического поля на определяемые катионы исключают, добавляя к раствору концентрированный раствор какого-либо электролита, содержащего катион с высоким потенциалом восстановления (обычно раствор соли щелочного или щелочноземельного металла). При этом перенос тока будет происходить практически только за счет движения ионов этого электролита. Определяемые же ионы, поскольку концентрация их гораздо меньше, будут играть в этом переносе такую ничтожно малую роль, что без заметной ошибки можно считать их появление у катода обусловленным исключительно процессом диффузии из более отдаленных частей раствора. Только при этом условии можно считать, что высота полярографической волны пропорциональна концентрации восстанавливающихся на катоде (определяемых) ионов. Такие растворы электролитов, с помощью которых устраняется влияние электрического поля, называются *основными растворами* или *фоном*.

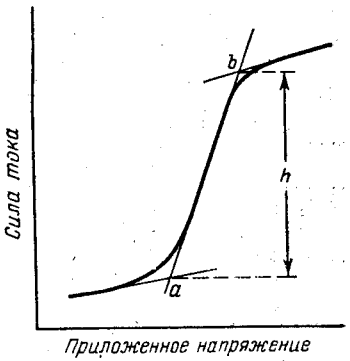


Рис. 67. Схема измерения высоты полярографической волны

7. Получение более точных и воспроизводимых результатов возможно только при тщательном соблюдении одинаковых условий как при химической подготовке анализируемого и стандартного растворов, так и при самом полярографировании (отбор равных объемов обоих растворов, одинаковая температура их, одинаковая скорость падения капель ртути и т. д.).

Полярографический метод все шире применяется в научно-исследовательских и заводских лабораториях. Ниже приведены основные его достоинства.

1. Высокая чувствительность, т. е. пригодность для определения в тех или иных объектах весьма малых количеств примесей, неопределимых обычными химическими методами.

2. Возможность в одном и том же растворе качественно и количественно определять несколько различных элементов, не прибегая к их химическому разделению (высокая селективность метода).

* Содержащийся в растворе кислород весьма сильно мешает полярографическому определению, так как, восстанавливаясь на катоде, он дает две полярографические волны. Первая из них соответствует восстановлению O_2 до H_2O_2, а вторая — до H_2O или до OH^--ионов. В зависимости от pH раствора первая волна проявляется при потенциалах от +0,15 до —0,15 *в*, а вторая — от —0,5 до —1,2 *в*.

3. Возможность проводить в одном и том же растворе ряд повторных определений, так как концентрация раствора после каждого электролиза практически не изменяется, поскольку возникающие при полярографировании токи очень слабы.

4. Возможность проведения определений в небольшом объеме раствора (~1 *мл* и даже менее) или из небольшой навески (0,1—0,05 *г*). Следовательно, полярографические определения можно выполнить полумикро- и микрометодами.

5. Использование автоматического (с фотозаписью) полярографирования дает возможность устранить субъективные ошибки; определение проводится *очень быстро* (2—3 определения за 10—15 *мин*).

Точность полярографического анализа составляет около 5—10% (относительных). При определении очень малых количеств примесей, которые обычными химическими методами определить нельзя, такая точность в большинстве случаев оказывается достаточной для практических целей *.

Вопросы и задачи (к § 111—122)

1. В чем заключается сущность электрогравиметрического анализа? Каковы его преимущества и недостатки?

2. Какими свойствами должны обладать электроды, применяемые в электрогравиметрическом анализе?

3. Какие химические процессы происходят на аноде и катоде при электролизе растворов HCl, $Ni(NO_3)_2$, K_2SO_4 и NaOH?

4. Какие металлы выделяются при электролизе на аноде и почему?

5. Сформулируйте законы Фарадея и рассчитайте электрохимические эквиваленты: а) серебра; б) меди.

Ответ: а) 0,00119 *г/к*; б) 0,0003293 *г/к*.

6. Сколько никеля выделит на катоде ток силой 3,85 *а* за 15 *мин* с учетом, что все электричество затрачивается на разложение этого катиона?

Ответ: 1,054 *г*.

7. Сколько сульфата кадмия может быть разложено током силой 2,5 *а* за 12 *мин* с учетом, что все электричество затрачивается на разложение этого катиона?

Ответ: 1,944 *г*.

8. Сколько миллилитров водорода выделится при электролизе раствора Na_2SO_4 током силой 2,3 *а* за 6 *мин* при нормальных условиях?

Ответ: ~96 *мл*.

9. Сколько минут нужно пропускать через раствор хлорида цинка ток силой 5 *а* для разложения 2,456 *г* $ZnCl_2$?

Ответ: ~11,5 *мин*.

10. Что такое электрохимическая поляризация? Концентрационная поляризация? Что является причиной существования определенного напряжения разложения?

11. Как можно теоретически вычислить напряжение разложения? Что такое перенапряжение?

12. Чему равно напряжение разложения $CuSO_4$ в 1 *М* растворе при pH 0? Как изменится это напряжение к моменту практически полного осаждения меди (т. е. понижения концентрации ее ионов в растворе до 10^{-6} *г-ион/л*)?

Ответ: 1,29 *в*; повысится до 1,46 *в*.

13. В какой последовательности выделяются металлы при повышении напряжения?

* Более подробное изложение полярографического и других физико-химических методов анализа см. в книгах Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В., Полярографический анализ, Госхимиздат, 1959; Ляликов Ю. С., Физико-химические методы анализа, Госхимиздат, 1964; Шарло Г., Методы аналитической химии, Изд. «Химия», 1969; Гейровский Я., Куша Я., Основы полярографии, Изд. «Мир», 1965; Крешков А. П., Основы аналитической химии, т. III, Изд. «Химия», 1971; Физико-химические методы анализа, изд. 2-е, под ред. В. Б. Алесковского и К. Б. Яцимирского, Изд. «Химия», 1971.

14. Стандартный потенциал пары Co^{2+}/Co равен —0,28 *в*, а пары Cd^{2+}/Cd равен —0,40 *в*. Учитывая это, вычислите, можно ли, подвергнув электролизу смесь, содержащую по 0,1 *М* $CoSO_4$ и $CdSO_4$ в 1 *л*, количественно разделить кобальт и кадмий (при pH 0).

Ответ: выделение Co начинается при напряжении 1,929 *в* и становится практичееки полным при напряжении 2,074 *в*; выделение Cd начинается при 2,059 *в*, т. е. прежде чем будет достигнуто полное выделение Co. Следовательно, электролитическое разделение этих металлов в указанных условиях невозможно.

15. К 1 *М* раствору соли цинка прибавили твердый KCN до концентрации свободных CN^--ионов, равной 1 *г-ион/л*. Чему равен потенциал цинкового электрода, погруженного в полученный раствор, если $K_{нест}$ комплекса $[Zn(CN)_4]^{2-}$ равна 10^{-19}?

Ответ: 1,314 *в*.

16. Какую пользу при электролитических разделениях металлов может принести связывание образуемых ими ионов в комплексы?

17. Какую роль играет концентрация H^+-ионов в растворе при электролизе?

18. Почему, несмотря на отрицательную величину стандартного потенциала пары Cd^{2+}/Cd, электролитическое осаждение кадмия из кислых растворов оказывается все же возможным?

19. Вычислить величину потенциала пары $2H^+/H_2$: а) при pH 4; б) при pH 7; в) при pH 14.

Ответ: а) —0,232 *в*; б) —0,406 *в*; в) —0,812 *в*.

20. Какие требования предъявляются к осадкам металлов при электролизе? Чем неудобны крупнокристаллические и губчатые осадки?

21. Что такое плотность тока? Какую роль она играет при электролизе? В чем заключаются преимущества и недостатки применения электролиза при сравнительно большой плотности тока?

22. Какие выгоды дает перемешивание раствора при электролизе? Что такое ускоренный электролиз? Какими способами достигается его ускорение?

23. Для чего к раствору, подвергаемому электролизу, иногда прибавляют окислители или восстановители?

24. Почему после окончания электролиза раствора $CuSO_4$ не выключают ток до тех пор, пока не закончено промывание электродов?

25. Какую роль преследует промывание электродов спиртом и эфиром?

26. Почему электролитическое осаждение никеля ведут из аммиачного раствора? На чем основано отделение меди от никеля?

27. Какие преимущества дает электролиз с ртутным катодом? Почему на нем возможно выделение даже щелочных и щелочноземельных металлов и при каких условиях оно происходит?

28. Как отделяют титан от железа, марганца, хрома и других элементов при анализе стали? Какие из ионов остаются при этом разделении вместе с Ti^{VI}? Как проводится дальнейшее определение титана?

29. В чем сущность внутреннего электролиза и каковы преимущества его перед внешним электролизом?

30. Какой анод можно выбрать для разделения цинка и никеля методом внутреннего электролиза?

31. В чем заключается явление цементации при внутреннем электролизе? Как оно может быть предотвращено?

32. Каковы достоинства и недостатки метода внутреннего электролиза с диафрагмой и без диафрагмы?

33. В чем заключается сущность полярографического метода анализа? Как при этом методе проводится открытие и определение катионов в растворе?

34. Почему высота полярографической волны пропорциональна концентрации восстанавливающегося на катоде (определенного) иона?

35. Какую роль играет при полярографических определениях «фон»?

36. Перечислите условия проведения полярографических определений.

37. В чем заключаются преимущества полярографического метода? Какова его точность? Скорость выполнения определений?

ГЛАВА XI

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

§ 123. Общая характеристика метода

Фотометрический метод анализа основан на избирательном поглощении электромагнитных излучений различных участков спектра однородной системой*. Поэтому данный метод при условии использования монохроматических излучений называют *методом абсорбционной спектроскопии* или *спектрофотометрии*.

Благодаря простоте эксперимента, экспрессности, чувствительности и достаточной селективности фотометрический метод широко применяется в практике аналитических лабораторий.

Применение метода абсорбционной спектроскопии не ограничивается только определением концентраций веществ. В результате поглощения излучения энергия системы меняется настолько незначительно, что это не приводит обычно к нарушению целостности молекул поглощающего вещества. Однако в результате смещения химического равновесия в растворе под влиянием различных факторов его поглощающие свойства могут изменяться весьма значительно. На этом основано применение метода абсорбционной спектроскопии для изучения равновесий в растворах, реакций гидролиза и полимеризации, определения состава комплексных соединений, их констант устойчивости и т. п.**. В данной главе рассматривается только метод абсорбционной спектроскопии как один из методов количественного анализа.

Основной характеристикой электромагнитного излучения является длина волны λ или частота ν (чаще вместо частоты используется волновое число $\bar{\nu}$). Электромагнитные излучения различных длин волн (частот) составляют электромагнитный спектр. В спектрофотометрии используются ультрафиолетовый (УФ), видимый и инфракрасный (ИК) участки электромагнитного спектра.

* Если система неоднородна, то при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом помимо процесса поглощения будет происходить также рассеяние лучистой энергии. На этом основаны такие методы количественного анализа, как нефелометрия (измерение в отраженном потоке) и турбидиметрия (измерение в проходящем потоке), которые в настоящей главе рассматриваться не будут.

** Бабко А. К., Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Изд. АН УССР, Киев, 1955. Сб. «Спектроскопические методы в химии комплексных соединений», под ред. В. М. Вдовенко, Изд. «Химия», 1964.

Ниже приведены длины волн и волновые числа этих участков спектра:

	УФ	Видимый	ИК
λ, *нм* (10^{-9} *м*)	200—400	400—700	>700
$\bar{\nu}$, $см^{-1}$	50 000—25 000	25 000—15 000	<15 000

Поглощение излучений низких энергий (ИК) приводит к изменению лишь вращательной или колебательной энергии молекул, поглощение излучений УФ и видимого участков спектра вызывает изменение также энергии электронов, в результате чего происходит переход электронов главным образом внешних энергетических уровней в возбужденное состояние.

Излучение короче 200 *нм* используется для проведения специальных работ в вакууме, так как различные компоненты воздуха поглощают в этой области длин волн. Далекая инфракрасная область используется главным образом для изучения химического строения различных соединений.

Каждая однородная система обладает способностью избирательно поглощать излучения определенных длин волн. Наиболее это заметно на системах, избирательно поглощающих в области видимого участка спектра. Цвет любого окрашенного раствора является дополнительным к цвету поглощенного излучения.

Поскольку первоначально анализ был основан на оценке интенсивности окраски раствора различных концентраций данного вещества, метод получил название *колориметрия*. Окрашенный раствор поглощает сплошное излучение немонохроматического видимого участка спектра, поэтому колориметрия, основанная на исследовании интенсивности окраски раствора, является частным случаем спектрофотометрического анализа.

Спектрофотометрия основана главным образом на измерении поглощения монохроматических излучений*, что дает ряд существенных преимуществ по сравнению с использованием источников сплошных излучений. Об этих преимуществах, а также о способах получения монохроматических потоков излучений будет сказано ниже.

К спектрофотометрическим методам относят также методы, основанные на использовании приборов с упрощенным способом монохроматизации при помощи светофильтров (упрощенные спектрофотометры — фотоэлектроколориметры ФЭК-Н-57, ФЭК-56, ФЭК-60 и др.).

* Степень монохроматичности потока излучения определяется минимальным интервалом длин волн, который выделяется данным монохроматором (светофильтром, призмой или дифракционной решеткой) из сплошного потока электромагнитного излучения.

Измеряя поглощение данной системой монохроматических излучений различных длин волн, можно получить спектр поглощения, т. е. зависимость поглощения от длины волны.

Спектрофотометрическому анализу обычно подвергают растворы различных окрашенных веществ. Поглощение излучений связано с изменением энергии электронов, на которые в значительной степени влияет среда (соседние молекулы данного вещества, а также растворителя), поэтому большинство веществ в растворах имеют в спектрах широкие полосы поглощения.

Однако собственным поглощением в растворах в видимой части спектра обладает лишь ограниченное число веществ. Поэтому в спектрофотометрии используют различные химические реакции образования соединений, которые поглощают излучение. Чаще всего используются реакции комплексообразования. Определяя оптимальные условия проведения фотометрических реакций, химик-аналитик прежде всего вынужден изучить процессы комплексообразования. С этой целью может быть использован тот же метод спектрофотометрии. Таким образом, любое спектрофотометрическое определение состоит в основном из двух этапов: а) проведения химических реакций для получения систем, удобных для фотометрирования (фотометрическая реакция); б) измерения поглощения приготовленного раствора.

Каждый из этих этапов имеет одинаково важное значение в спектрометрии, так как от правильности выполнения всех операций на каждом этапе и от учета всех факторов, влияющих на точность спектрофотометрического определения, зависит конечный результат.

§ 124. Основные законы поглощения излучения

При прохождении монохроматического потока излучений с интенсивностью I_0 через слой l гомогенного раствора вещества часть его отражается (I_r), часть поглощается (I_a) и часть проходит через этот слой (I_l):

$$I_0 = I_r + I_a + I_l$$

Нахождение абсолютных значений каждой из указанных величин затруднительно, поэтому I_a обычно оценивают, сравнивая величину I_l потока, прошедшего через испытуемый раствор, с величиной I_0 потока, прошедшего через раствор сравнения, поглощение которого условно принято равным нулю (нулевой раствор). В качестве раствора сравнения чаще всего используется растворитель или раствор, содержащий все реагенты, кроме определяемого компонента, а также один из эталонных растворов, как это делается в дифференциальном спектрофотометрическом методе.

Так как кюветы, используемые для исследования испытуемого раствора и раствора сравнения, одинаковы, то величиной I_r можно пренебречь, и, следовательно, I_a может быть найдена как разность:

$$I_a = I_0 - I_l$$

Предположим, что слой вещества l состоит из бесконечно тонких слоев dl. Интенсивность потока лучистой энергии (I) после прохождения через слой dl уменьшается на величину dI:

$$-\frac{dI}{dl} = \alpha I$$

или

$$\frac{dI}{I} = -\alpha\, dl$$

где α — коэффициент поглощения среды.

Интегрируя уравнение от I_0 до I_l по всей толщине слоя, получим:

$$\int_{I_0}^{I_l} \frac{dI}{I} = -\alpha \int_0^l dl$$

$$\ln I_l - \ln I_0 = -\alpha l$$

или в экспоненциальной форме:

$$I_l = I_0 e^{-\alpha l}$$

Переходя от натуральных к десятичным логарифмам, получим:

$$I_l = I_0 \cdot 10^{-kl}$$

где $k = 0{,}4343\alpha$ называется коэффициентом пропорциональности и отвечает обратной толщине слоя, необходимой для ослабления интенсивности излучения в 10 раз.

Отсюда, если $\frac{I_l}{I_0} = \frac{1}{10}$, то:

$$k = \frac{1}{l}$$

Первый закон поглощения излучения, выражающий связь между интенсивностями I_0 и I_l, установлен в 1729 г. Бугером и подтвержден в 1760 г. Ламбертом. Этот закон можно сформулировать следующим образом: *относительное количество поглощенного пропускающей средой излучения не зависит от интенсивности падающего излучения. Каждый слой равной толщины поглощает равную долю проходящего монохроматического потока лучистой энергии.*

Второй закон поглощения, выражающий связь между интенсивностью монохроматического потока излучений и концентрацией поглощающего вещества в растворе, установлен Бером в 1852 г.

Этот закон формулируется так: *величина поглощения потока лучистой энергии прямо пропорциональна числу частиц поглощающего вещества.*

Таким образом, закон Бера фактически выражает зависимость коэффициента k от концентрации поглощающего вещества:

$$k = \varepsilon C$$

где ε — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом поглощения.

Объединенный закон Бугера — Ламберта — Бера, который лежит в основе большинства фотометрических методов анализа, выражается уравнением:

$$I_l = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon lC}$$

или в логарифмической форме:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_l} = \varepsilon lC$$

Величину $\lg(I_0/I_l)$ называют *оптической плотностью* поглощающего вещества и обозначают буквой D. Отношение интенсивности монохроматического потока излучения, прошедшего через исследуемый объект, к интенсивности первоначального потока излучения называется *прозрачностью* или *пропусканием* раствора (T):

$$T = \frac{I_l}{I_0} = 10^{-\varepsilon lC}$$

Оптическая плотность D и пропускание T связаны между собой следующим образом:

$$D = -\lg T$$

Если T выразить в процентах, то

$$D = \lg \frac{1}{T} 100$$

или

$$D = 2 - \lg T$$

Если концентрация поглощающего вещества выражена в молях на 1 *л* и толщина слоя l в сантиметрах, то величина ε, являющаяся коэффициентом пропорциональности между оптической плотностью и концентрацией вещества в растворе или толщиной поглощающего слоя, называется *молярным коэффициентом светопоглощения.* При $C = 1$ *М* и $l = 1$ *см* ε представляет собой D одномолярного раствора, помещенного в кювету с $l = 1$ *см* ($\varepsilon = D$).

Молярный коэффициент поглощения является основной характеристикой поглощения данной системы при данной длине волны. Поскольку поглощение при различных длинах волн различно, то и ε изменяется с изменением длины волны.

Следовательно, зависимость D и T от λ определяется зависимостью ε от λ.

Рассмотрим графические зависимости между этими величинами, характеризующими поглощение. На кривых зависимости ε от λ (рис. 68) и D от λ (рис. 69,*а*) наблюдается максимум при определенной длине волны $\lambda_{макс}$, а на кривой зависимости T от λ (рис. 70, *а*) этой длине волны $\lambda_{макс}$ соответствует минимальное значение T.

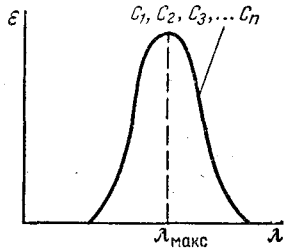


Рис. 68. Зависимость молярного коэффициента поглощения ε от длины волны излучения λ.

В случае соблюдения законов поглощения излучений (ε = const) для любой концентрации поглощающего вещества (C) и толщины поглощающего слоя (l) получим одну кривую $\varepsilon = f(\lambda)$. Зависимости же $D = f(\lambda)$ и $T = f(\lambda)$ для каждого значения C и l выразятся соответствующими кривыми (рис. 69, *а*, 70, *а*). При этом должна существовать экспоненциальная зависимость T от C и l (рис. 70, *б*) и прямолинейная зависимость D от C и l (рис. 69, *б*), т. е. $D = \varepsilon Cl$ является уравнением прямой линии при постоянстве ε и одной из величин — C или l. Таким образом, основным критерием соблюдения закона Бугера — Лемберта — Бера является постоянство величины ε^{λ}, т. е. молярного коэффициента поглощения при данной длине волны.

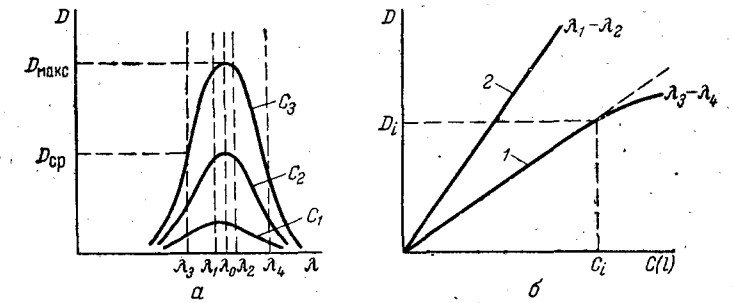


Рис. 69. Зависимость оптической плотности D от длины волны излучения λ (*а*) и концентрации поглощающего вещества в растворе C ($C_1 < C_2 < C_3$) или толщины поглощающего слоя l (*б*) при различной степени монохроматизации потока излучения.

Представление об абсолютном значении ε^{λ} может быть получено расчетным путем на основании формул математического выражения законов поглощения излучений. Прямое измерение величины $\varepsilon = D$ практически невозможно, так как, во-первых, приготовить растворы с концентрацией, равной 1 *М*, в большинстве

случаев затруднительно, а во-вторых, измерить с достаточной степенью точности величину $D > 2$ невозможно. Для получения истинного значения ε^{λ} расчетным путем по формуле:

$$\varepsilon^{\lambda} = \frac{D^{\lambda}}{Cl}$$

необходимо выполнить ряд условий:

1) при данной длине волны должны поглощать частицы только одного вида;

2) излучение, падающее на исследуемый объект, должно быть идеально монохроматичным;

3) истинная концентрация поглощающих частиц в растворе должна быть известна.

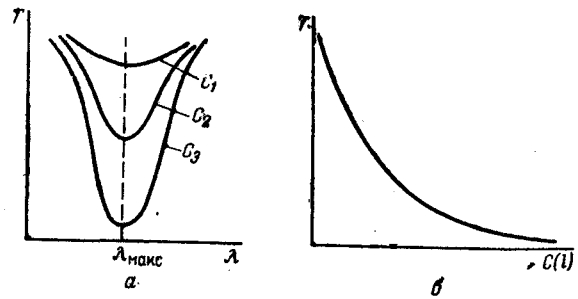


Рис. 70. Зависимость пропускания раствора T от длины волны излучения λ ($а$) и концентрации поглощающего вещества в растворе C или толщины поглощающего слоя l ($б$).

Невыполнение каждого из этих условий приводит к получению средней (или кажущейся) величины $\bar{\varepsilon}^{\lambda}$. Наиболее трудно выполняется третье из указанных условий, так как чаще всего известно и используется при расчетах лишь общее содержание вещества во всех его видах и неизвестно истинное число поглощающих частиц данного вида, которое изменяется, если смещается химическое равновесие. Под влиянием изменения ионной силы (μ) раствора изменяется энергетическое состояние поглощающих частиц и, следовательно, их способность к поглощению излучений различных длин волн.

Таким образом, идеальное выполнение закона поглощения возможно лишь, если отсутствует какое-либо взаимодействие между поглощающими частицами в растворе, т. е. при ионной силе, равной нулю ($\mu \to 0$), и не происходит изменения концентрации вследствие каких-либо химических процессов. Однако на практике такие условия могут быть созданы чрезвычайно редко. С изменением концентрации реагирующих веществ в широких пределах,

а также с изменением концентрации посторонних веществ в растворе ($\mu \neq \text{const}$) наблюдаются отклонения от законов поглощения (см. стр. 461) и $\bar{\varepsilon}^{\lambda}$ не сохраняется постоянным.

При количественном анализе очень существенно, чтобы $\bar{\varepsilon}^{\lambda}$ был постоянным хотя бы в определенном интервале концентрации, т. е. чтобы зависимость $D = f(C)$ оставалась прямолинейной.

С другой стороны, непостоянство значений $\bar{\varepsilon}^{\lambda}$ служит основой спектрофотометрических методов изучения состояния веществ и равновесий в растворах.

Абсолютная величина ε^{λ} имеет существенное значение для сравнительной оценки чувствительности фотометрической реакции. Из уравнения $D^{\lambda} = \varepsilon^{\lambda} Cl$ видно, что чем больше величины ε^{λ} и l, тем меньшие концентрации C могут быть использованы для получения значений D^{λ} в оптимальном интервале измерения (см. стр. 467). Бесконечное увеличение l практически невозможно из-за аппаратурных ограничений, поэтому повышение чувствительности определения возможно, главным образом, за счет выбора таких химических реакций, для которых значения ε^{λ} достаточно велики. Обычно значения ε^{λ} для реакций, используемых в спектрофотометрии, имеют порядок $n \cdot 10^2 - m \cdot 10^4$.

Возможность непосредственного измерения величин D и T при условии соблюдения законов поглощения позволяет использовать следующие пути расчета концентрации определяемого вещества.

1. По калибровочному графику $D = f(C)$, построенному на основании измерений значений оптических плотностей ряда эталонных растворов ($D_{a,i}$) с известной концентрацией ($C_{a,i}$) определяемого вещества (см. рис. 69, $б$). Для получения более точных результатов при построении калибровочного графика используют метод наименьших квадратов. Определив значение оптической плотности исследуемого раствора D_x в аналогичных условиях, можно найти C_x определяемого вещества по калибровочному графику. Следует иметь в виду, что и в случае несоблюдения закона Бугера — Ламберта — Бера можно пользоваться криволинейным калибровочным графиком, если значения D воспроизводимы.

2. По прямо пропорциональной зависимости между D и C:

$$\frac{D_x}{D_{a,i}} = \frac{C_x}{C_{a,i}}$$

3. По формуле:

$$C_x = \frac{D_x}{\varepsilon l}$$

если известен ε определяемого вещества.

В спектрофотометрии большое значение имеет закон аддитивности оптических плотностей. Если закон поглощения излучения строго выполняется, то оптическая плотность смеси $(D^{\lambda}_{см})$

нескольких веществ в растворе аддитивно складывается из оптических плотностей каждого компонента смеси:

$$D^{\lambda}_{см} = D^{\lambda}_1 + D^{\lambda}_2 + D^{\lambda}_3 + \ldots + D^{\lambda}_n$$

где D_1, D_2, D_3, ..., D_n — оптические плотности компонентов.

Однако для этого необходимо, чтобы отсутствовало какое-либо взаимодействие между отдельными компонентами смеси, в результате которого возможно изменение их индивидуальных поглощающих свойств. Аддитивность оптических плотностей дает возможность проводить анализ многокомпонентных систем без предварительного разделения компонентов. Для определения концентрации n компонентов составляют систему из n уравнений и измеряют оптические плотности раствора при n длинах волн. Решить эту систему можно, зная ε каждого компонента при всех этих длинах волн.

§ 125. Причины несоблюдения законов поглощения излучений

Несоблюдение законов поглощения может быть вызвано физическими и химическими причинами. Недостаточная монохроматичность потока лучистой энергии вызывает обычно отрицательное отклонение. Предположим, что оптическая характеристика поглощающего вещества имеет вид, представленный на рис. 69. Рассмотрим два потока лучистой энергии, охватывающие интервалы длин волн $\lambda_1 - \lambda_2$ и $\lambda_3 - \lambda_4$. Измерения в интервале длин волн $\lambda_1 - \lambda_2$, когда поток лучистой энергии приближается к идеально монохроматическому излучению, дают величину D, приблизительно равную $D_{макс}$, а в интервале длин волн λ_3—λ_4 — величину $D_{ср}$, равную сумме плотностей D_i, полученных при измерениях с n идеально монохроматическими излучениями определенных длин волн, входящими в этот интервал:

$$\frac{\sum_1^n D_i}{n} = D_{ср}$$

Очевидно, что $D_{макс} > D_{ср}$, так как каждая величина D_i во всех точках в пределах $\lambda_3 - \lambda_1$ и $\lambda_2 - \lambda_4$ имеет меньшее значение, чем в области длин волн $\lambda_1 - \lambda_2$, что выражается в отклонении от прямолинейности $D = f(C)$, начиная с некоторой величины C_i. Для C_1 кривая спектра поглощения (см. рис. 69, *а*) имеет менее крутой подъем, чем кривые спектров поглощения более концентрированных растворов — C_2, C_3. Следовательно, при малых концентрациях разность $D_{макс} - D_{ср}$ будет мала, а при больших — велика, вследствие чего могут наблюдаться отрицательные отклонения от прямолинейности $D = f(C)$ в области высоких концентраций (большее C_i, см. кривую *1* на рис. 69). Кроме того, эта зависимость при измерениях длин волн в интервале λ_1—λ_2 имеет более крутой наклон, чем при измерениях волн в интервале λ_3—λ_4 (см. кривые *1* и *2* на рис. 69, *б*).

Наиболее часто встречаются отклонения, связанные с протеканием различных процессов в исследуемых растворах. Как уже упоминалось ранее, поглощение прямо пропорционально числу поглощающих частиц. Однако в результате различных процессов, таких, как гидролиз и сольватация, ионная сила раствора при сохранении постоянства общей массы веществ, число поглощающих частиц данного вида и их энергетическое состояние могут изменяться, что является основной причиной, вызывающей отклонение от закона Бугера — Ламберта — Бера. Известно, например, что многие химические процессы, протекающие в растворах, связаны с концентрацией H^+-ионов. Кроме того, изменение pH раствора приводит к различной степени связанности иона металла в комплексное соединение, к изменению его состава или даже к его разрушению.

С другой стороны, с изменением общей концентрации вещества может изменяться число поглощающих частиц данного вида в результате полимеризации или диссоциации.

Чтобы обеспечить условия соблюдения законов поглощения, важно правильно выбрать реагент для определения веществ и способы приготовления растворов. Если в результате реакции образуется устойчивое комплексное соединение, то разбавление раствора практически не влияет на энергетическое состояние определяемого вещества в растворе. При использовании малоустойчивых комплексных соединений необходимо особое внимание уделять способу приготовления растворов.

§ 126. Точность измерений в спектрофотометрическом методе

В фотометрическом анализе может быть две группы ошибок:

1) ошибки, связанные с получением химического соединения, поглощающего излучения определенной длины волны;

2) ошибки, связанные с процессом измерения оптической плотности раствора.

Источники первой группы ошибок многочисленны. В первую очередь эти ошибки зависят от правильности выбора оптимальных условий и четкости проведения фотометрической реакции.

Ошибка измерения оптической плотности существенно зависит от значения D.

Из формулы $D = \lg I_0/I_l$ следует, что оптическая плотность может принимать значения от 0 ($I_l = I_0$) до ∞ ($I_l = 0$). Однако из графической зависимости D от I_l (рис. 71) видно, что область оптических плотностей, имеющих практическое значение,

ограничена участком, в пределах которого изменение I_t вызывает примерно одинаковое изменение D.

Относительная ошибка фотометрического измерения Δ описывается уравнением:

$$\Delta = \frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta C}{C} = \frac{0{,}43\,\Delta T}{DT}$$

где ΔD — наименьшая ошибка в измерении D, являющаяся функцией самой измеряемой величины; ΔC — ошибка определения концентрации; ΔT — наименьшее доступное измерению на данном приборе изменение пропускания (T).

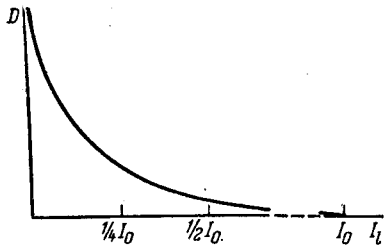


Рис. 71. Зависимость оптической плотности D от интенсивности потока излучения, прошедшего через раствор I_t.

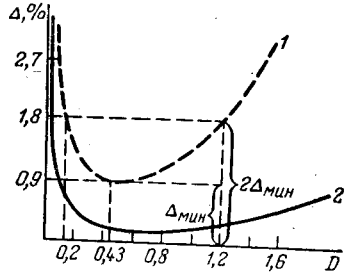


Рис. 72. Зависимость относительной ошибки фотометрического измерения Δ от величины оптической плотности:

1 — кривая Шмидта (рассчитана теоретически); *2* — кривая Комаря и Самойлова получена экспериментально по данным измерения D на спектрофотометре (СФ-4).

Эта зависимость изображена графически на рис. 72, откуда видно, что Δ имеет минимум при $D = 0{,}43$ ($T = 36{,}8\%$) и возрастает незначительно в интервале, равном $2\Delta_{мин}$, что соответствует примерно интервалу D от 0,12 до 1,2 или T — от 76 до 16%. Однако данная зависимость была получена при двух основных допущениях: закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается при любых значениях D (от 0 до ∞), т. е. при любых концентрациях, и ошибка измерения пропускания ΔT не зависит от величины T. Оба эти предположения не могут быть справедливыми для всех значений D, так как закон часто не соблюдается при больших значениях D и ошибка в отсчете T неодинакова при различных значениях этой величины.

В работах Комаря с сотр. на основании экспериментальной проверки закономерности было показано, что интервал D может быть расширен главным образом в сторону больших значений D вплоть до $D \sim 2{,}0$ (см. рис. 72, кривая *2*) без значительного снижения точности определения.

Оптимальные пределы D, рассмотренные выше, относятся к абсолютному методу фотометрического анализа, когда D испытуемого раствора измеряется по отношению к растворителю. Чтобы иметь возможность использовать спектрофотометрические методы для определения с достаточной точностью больших количеств веществ, необходимо измерять значения $D > 2$ с достаточно большой точностью. В таких случаях можно применить так называемый дифференциальный (сравнительный) метод фотометрии, где в качестве нулевого раствора используется один из эталонных растворов. Величина измеренной $D_{отн}$ представляет собой разность между абсолютными значениями оптических плотностей исследуемого раствора ($D_{иссл}$) и эталоннного раствора (D_0). Тогда уравнение относительной ошибки измерения D можно записать следующим образом:

$$\Delta\% = \frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta D}{D_{иссл}} = \frac{0{,}43\,\Delta T \cdot 100}{T\,(D_0 - D_{отн})}$$

С наименьшей ошибкой измеряются величины $D_{отн} < 0{,}2$—$0{,}3$. Установлено, что в дифференциальной спектрофотометрии точность измерения возрастает с возрастанием концентрации эталонного раствора. Однако при этом необходимо либо увеличить интенсивность источника освещения, либо повысить чувствительность фотоэлектрической системы. Возможности приборов в этом отношении ограничены. Кроме того, с возрастанием концентрации раствора, как было показано, чаще встречаются отклонения от закона поглощения. Поэтому большое внимание уделяется выбору концентрации нулевого раствора.

Когда зависимость D от C криволинейная, к каждой точке этой кривой, соответствующей определенной концентрации C_i, можно провести касательную, наклон которой будет характеризовать величину ε_i. Доказано, что в интервале концентраций, где наблюдаются лишь незначительные отклонения от закона Бугера — Ламберта — Бера, оптимальным нулевым раствором C_0 является тот, для которого величина произведения $\varepsilon_i C_{0,\,i}$ имеет максимальное значение ($\varepsilon_i = dD/dC$ — тангенс угла наклона касательной к кривой $D = f(C)$ в точке, соответствующей концентрации $C_{0,\,i}$ раствора, который в данном измерении служит нулевым).

Для расширения диапазона концентраций при дифференциальной фотометрии Барковским * и Ганопольским предложен вариант двусторонней дифференциации. Сущность его заключается в том, что D исследуемого раствора может быть как больше, так и меньше оптической плотности нулевого раствора.

§ 127. Аппаратура

В данном разделе будут рассмотрены некоторые приборы, выпускаемые отечественной промышленностью, главным образом с точки зрения возможности и целесообразности их использования в тех или иных случаях.

---

* Барковский В. Ф., Ганопольский В. И., Дифференциальный спектрофотометрический анализ, Изд. «Химия», 1969.

Диапазон использования прибора определяется следующими факторами:

1) характером источника излучения;
2) оптикой;
3) характером приемника потока излучений;
4) степенью монохроматизации потока излучений.

В качестве источников излучений в различных приборах используются:

1) вольфрамовая лампа накаливания, дающая сплошной спектр испускания в видимой и ближней инфракрасной областях (350—3500 *нм*);

2) ртутно-кварцевая лампа, дающая линейчатый спектр испускания в ультрафиолетовой и видимой областях (315—630 *нм*);

3) водородная лампа со сплошным спектром испускания в области 220—350 *нм*;

4) специальные тепловые источники для измерения в далекой инфракрасной области.

Все оптические детали в приборах, используемых для измерений в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, сделаны из стекла. При работе в ультрафиолетовой области применяется кварцевая оптика. Соответствующий материал используется и при изготовлении кювет.

В фотоэлектроколориметрах и спектрофотометрах в качестве приемника потока излучений служит фотоэлемент.

В фотоэлектроколориметрии обычно употребляются два типа фотоэлементов.

Элементы с запирающим слоем (вентильные), из которых наибольшее распространение получил селеновый фотоэлемент, и фотоэлементы с внешним фотоэффектом (вакуумные и газонаполненные баллоны), из которых наиболее известны сурьмяно-цезиевые и кислородно-цезиевые. Первые используются для работы в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, вторые — в инфракрасной.

Для получения монохроматических излучений с определенной длиной волны используются следующие устройства: светофильтры; призмы; дифракционные решетки.

Светофильтры представляют собой твердые (стеклянные, желатиновые и т. д.) или жидкие среды, обладающие избирательным пропусканием излучения в достаточно узком интервале длин волн. Ширина пропускания определенного спектрального участка колеблется от 100 до 20—40 *нм*.

Все светофильтры характеризуются величиной $\lambda_{макс}$, а в приборах с визуальным контролем — эффективной длиной волны $\lambda_{эф}$, вычисляемой по специальным формулам, в которых учитываются чувствительность глаза.

Более высокую степень монохроматизации, чем светофильтры, обеспечивают диспергирующая призма и дифракционная решетка;

в качестве решетки может служить стеклянная или кварцевая пластинка с нанесенными на нее штрихами.

В призменных приборах линейная дисперсия различна для различных длин волн. Она зависит от материала призмы (стекло, кварц) и колеблется от 0,5 до 2 *нм*.

Для дифракционных приборов линейная дисперсия имеет примерно такой же порядок, как и для призменных, но одинакова по всему участку видимых длин волн. Чем больше штрихов на 1 *см* дифракционной решетки, тем выше монохроматизация.

Принципиальная оптическая схема двухлучевых фотоэлектроколориметров (ФЭК-М, ФЭК-Н-57, ФЭК-56) приведена на рис. 73.

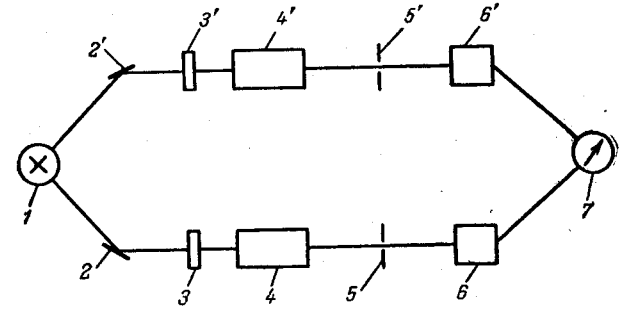


Рис. 73. Принципиальная оптическая схема фотоэлектроколориметров (ФЭК-М, ФЭК-Н-57, ФЭК-56):
1 — источник излучения; *2*, *2′* — зеркала; *3*, *3′* — светофильтры; *4*, *4′* — кюветы; *5*, *5′* — диафрагмы или клинья; *6*, *6′* — фотоэлементы; *7* — прибор-индикатор (гальванометр или индикаторная лампа).

Световые пучки, идущие от одного и того же источника *1*, отразившись от двух зеркал *2*, *2′*, проходят через светофильтры *3*, *3′*, кюветы *4*, *4′*, диафрагмы *5*, *5′*, барабаны, которые калиброваны в значениях D или $T\%$, и попадают на два фотоэлемента *6*, *6′*. В качестве прибора-индикатора *7* обычно служат стрелочный гальванометр (в ФЭК-М и ФЭК-Н-57) или индикаторная лампа (в ФЭК-56). Световые потоки в случае необходимости могут перекрываться шторками. Фотоэлементы соединены между собой по дифференциальной схеме, при которой равенству фототоков соответствует нулевое положение прибора-индикатора.

В приборах, имеющих две диафрагмы, одна всегда является компенсирующей при установке прибора на нуль отсчета. Она может быть заменена нейтральными оптическими клиньями. Вторая является отсчетной.

Рассмотрим общий принцип измерения поглощения излучений на фотоэлектроколориметрах.

Прежде всего следует установить начало отсчета по шкале. Для этого устанавливают барабан отсчетной диафрагмы на нулевое значение D (или 100% T) и вводят в оба потока излучения

кюветы с нулевыми растворами. Меняя ширину щели компенсационной диафрагмы или положение оптических клиньев, добиваются нулевого показания прибора-индикатора.

Введение в поток, проходящий через отсчетную диафрагму, кюветы с испытуемым раствором, поглощение которого отличается от поглощения нулевого раствора, вызывает изменение интенсивности этого потока и соответствующее отклонение показания прибора-индикатора от нулевого. Это отклонение компенсируют, изменяя ширину щели отсчетной диафрагмы до момента восстановления нулевого показания прибора-индикатора. Показание отсчетного барабана диафрагмы в этот момент будет соответствовать D (или $T\%$) испытуемого раствора.

Ряд приборов позволяет использовать ничем не отличающийся так называемый обратный порядок компенсации, при котором первоначальную настройку прибора проводят, устанавливая на пути одного из потоков излучения испытуемый раствор, который затем заменяют нулевым.

Приборы, в которых используются фотоэлементы с внешним фотоэффектом (например, ФЭК-Н-57, ФЭК-56), также необходимо перед работой настраивать на T, равное 0%, при полностью закрытых фотоэлементах («темновой ток»). Для этого предварительно освещают фотоэлементы в течение 20 *мин*, затем потоки излучений перекрывают шторкой и приводят в нулевое положение прибор-индикатор, пользуясь соответствующим потенциометром.

ФЭК-М. Прибор снабжен селеновыми фотоэлементами, чувствительными к излучениям только видимой области спектров (400—700 *нм*). Поскольку ФЭК-М снабжен только тремя светофильтрами с широкой областью пропускания ($\sim$100 *нм*), не представляется возможным получить на этом приборе спектральную характеристику исследуемых растворов. Прибор используется в основном для количественного анализа.

При работе с ФЭК-М оптическую плотность можно измерить двумя способами: по правому и левому барабану. Работа с правым барабаном дает ряд преимуществ:

1) точность отсчета по шкале правого барабана значительно выше, так как на полный оборот барабана приходится меньший интервал значений D (0—0,52), а на такой же оборот левого барабана — от 0 до $\sim$2,0;

2) при работе с правым барабаном возможно, проведя однократную установку нуля отсчета нейтральными клиньями, измерить поглощение всего ряда эталонных и испытуемого растворов; при работе с левым барабаном каждый раз необходимо устанавливать нуль отсчета по каждому испытуемому раствору.

ФЭК-Н-57. Прибор имеет ту же оптическую схему, что и ФЭК-М. Однако в его конструкцию внесен ряд усовершенствований, расширяющих возможности применения этого прибора.

Прибор снабжен девятью узкополосными светофильтрами с областью пропускания 20—40 *нм*, поэтому он может быть использован как упрощенный спектрофотометр. Прибор позволяет получить достаточно точную спектральную характеристику растворов соединений, имеющих широкие полосы поглощения.

В ФЭК-Н-57 использованы сурьмяно-цезиевые фотоэлементы, поэтому имеется возможность применять светофильтр с $\lambda_{макс} =$ = 360 *нм*, захватывающий ближайшую ультрафиолетовую область.

ФЭК-56. Оптика этого прибора дает возможность проводить измерения в области спектра от 313 до 630 *нм*.

Приемниками излучений служат два сурьмяно-цезиевых фотоэлемента. В качестве источников излучений в приборе используют

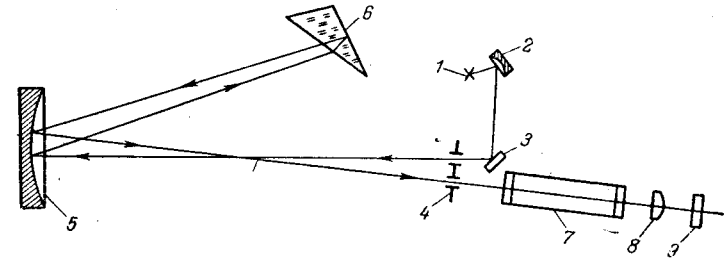


Рис. 74. Оптическая схема спектрофотометров (СФ-4, СФД-2, СФ-5):
1 — источник излучения; *2* — зеркало-конденсатор; *3* — плоское зеркало; *4* — щель монохроматора; *5* — зеркальный объектив; *6* — кварцевая диспергирующая призма или дифракционная решетка; *7* — кювета; *8* — линза; *9* — фотоэлемент.

две лампы: лампу накаливания и ртутно-кварцевую; монохроматорами являются светофильтры с узкими полосами пропускания (как и в ФЭК-Н-57). Максимумы пропускания большинства этих светофильтров практически совпадают с рядом линий в эмиссионном спектре ртути: 577,9, 546, 436, 405,8, 365 и 313 *нм*. Поэтому с ртутно-кварцевой лампой можно проводить измерения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра с очень узкими монохроматическими пучками. Следовательно, прибор может быть использован для изучения спектров поглощения веществ.

Спектрофотометры. Использование спектрофотометров с призмой или дифракционной решеткой обеспечивает высокую монохроматизацию потока излучения. Это открывает большие возможности для повышения чувствительности и для увеличения избирательности методов определения отдельных элементов, а также для исследования состояния вещества в растворе и процессов комплексообразования. Например, только спектрофотометр пригоден для изучения спектров поглощения редкоземельных элементов, которые имеют большое число узких максимумов поглощения. Нерегистрирующие однолучевые спектрофотометры СФ-4, СФ-4А, СФ-5, СФД-2 имеют общую оптическую схему, представленную на

рис. 74. Лучи света от источника *1* попадают на зеркало-конденсатор *2*, которое собирает и направляет пучок лучей на плоское зеркало *3*, отклоняющее лучи на 90° и направляющее их на щель монохроматора *4*. Зеркальный объектив *5*, в фокусе которого расположена щель, направляет параллельный пучок излучения на кварцевую диспергирующую призму или дифракционную решетку *6*, поворотом которой можно получить на выходе монохроматора лучи различных длин волн. Выходящий монохроматический пучок света проходит через измеряемый образец *7*, линзу *8* и падает на фотоэлемент *9*. Фототок передается на прибор-индикатор. Принципы измерения D и $T\%$ аналогичны используемым в других фотометрических приборах.

Монохроматизация излучений осуществляется в первых трех приборах с помощью диспергирующей призмы, в последнем — дифракционной решетки.

Поскольку приборы СФ-4, СФ-4Д, СФД-2 имеют кварцевую оптику, возможность изучать спектры поглощения веществ в видимой, ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областях спектра в интервале длин волн от 220 до 1100 *нм*. Для обеспечения работы в широком интервале длин волн в приборах имеются два источника освещения: водородная лампа для измерений в области 220—350 *нм* и лампа накаливания для измерений в области 320—1100 *нм*.

Так как приборы работают в достаточно большом интервале длин волн, то в них имеются два фотоэлемента: сурьмяно-цезиевый для работы в интервале от 220 до 650 *нм* и кислородно-цезиевый — в интервале 600—1100 *нм*.

Прибор СФ-5 отличается от упомянутых выше только тем, что имеет стеклянную оптику, поэтому область длин волн, в которой возможно производить измерения, ограничена интервалом 380—1100 *нм*.

В регистрирующих спектрофотометрах СФ-10, СФ-14 автоматически записываются спектры поглощения на специальном бланке. Эти приборы имеют двойной монохроматор, поэтому монохроматизация излучений здесь достаточно высокая. Однако рабочий диапазон этих приборов охватывает только видимую часть спектра от 400 до 700 *нм*, и, следовательно, возможности применения этого прибора меньше, чем, например, нерегистрирующего кварцевого спектрофотометра СФ-4.

§ 128. Методы измерения поглощения излучений и расчета концентраций веществ в растворах

Все фотометрические методы определения и расчета концентрации могут быть классифицированы по двум основным принципам.

1. По способу оценки интенсивности излучения: визуальные и фотоэлектроколориметрические. В визуальных методах интенсивность потока излучения оценивается на глаз; в фотоэлектроколориметрических в качестве приемника и анализатора используют фотоэлемент. Фотоэлектрические методы обладают рядом достоинств по сравнению с визуальными:

а) исключаются субъективные ошибки наблюдателя;

б) возможно проводить измерения в ультрафиолетовой области спектра;

в) возможно использовать потоки излучений высокой степени монохроматичности.

2) По способу сравнения интенсивности потоков излучения до и после прохождения через поглощающий объект.

В каждом из используемых на практике способов сравнения интенсивности потоков излучения может применяться как визуальный, так и фотоэлектрический контроль.

Ряд визуальных методов в незначительной мере применяются в практике, поэтому мы остановимся на них кратко, главным образом уточним требования к соблюдению законов поглощения излучений.

Используемые в визуальных методах для сравнения интенсивности окрасок испытуемых и эталонных растворов калиброванные пробирки или цилиндры ($V = 10$—30 *мл*) должны быть одинакового диаметра с одинаковой прозрачностью стекла. Такие пробирки и цилиндры называют колориметрическими. Кюветы, применяемые в различных приборах для измерения D (T), также должны быть одинакового размера и равной прозрачности.

Метод разбавления. В двух калиброванных колориметрических цилиндрах или пробирках одинакового диаметра (l) в идентичных условиях проводят фотометрическую реакцию с двумя растворами: испытуемым (x) и эталонным (a).

Раствор, окрашенный более интенсивно, разбавляют дистиллированной водой до тех пор, пока окраски этих растворов при наблюдении их в горизонтальном направлении не станут одинаковыми ($D_a = D_x$), что должно соответствовать равенству концентраций ($C_a = C_x$). Тогда в случае соблюдения законов поглощения излучений ($\varepsilon = \text{const}$ при $l = \text{const}$) и учитывая, что

$$C_a = \frac{m_a}{V_a} \quad \text{и} \quad C_x = \frac{m_x}{V_x}$$

получим

$$\frac{m_a}{V_a} = \frac{m_x}{V_x} \quad \text{и} \quad m_x = \frac{V_x}{V_a} m_a$$

где m_a — содержание определяемого компонента, весовые единицы; V_a и V_x — соответственно конечные объемы эталонного и испытуемого растворов, в *мл*; m_x — содержание определяемого компонента в испытуемом растворе.

Метод не отличается большой точностью и может быть рекомендован для сравнения растворов, близких по концентрации.

Метод изменения толщины поглощающего слоя (метод «уравнивания»). Если имеются два раствора с известным (C_a) и неизвестным (C_x) содержанием одного и того же соединения, то, изменяя толщину слоя окрашенных растворов, находят положение, при котором интенсивности окраски растворов будут одинаковыми ($D_a = D_x$). Обычно наблюдение проводят по вертикальному направлению. Согласно законам поглощения

$$D_a = \varepsilon l_a C_a$$
$$D_x = \varepsilon l_x C_x$$

Если значение ε при разных концентрациях будет постоянно, то в момент уравнивания окраски растворов

$$l_a C_a = l_x C_x$$

Концентрацию испытуемого раствора находят по формуле:

$$C_x = \frac{C_a l_a}{l_x}$$

где l_x и l_a — соответственно высоты столбов испытуемого и эталонного растворов.

В этом методе обычно применяются колориметрические цилиндры с краном для сливания раствора или колориметры погружения, наиболее распространенным из которых является концентрационный колориметр погружения марки КОЛ-1М.

Метод колориметрического визуального титрования. Берут два одинаковых колориметрических цилиндра. В одном из них проводят реакцию с испытуемым раствором, во второй добавляют те же количества всех реагентов, которые были использованы для фотометрической реакции в первом цилиндре. После этого во второй цилиндр из бюретки прибавляют постепенно стандартный раствор определяемого вещества до выравнивания интенсивностей окрасок в обоих цилиндрах. Так как в момент сравнения объем раствора в обоих цилиндрах должен быть одинаковым, в первый цилиндр прибавляют соответствующее количество дистиллированной воды. Момент равенства окрасок соответствует равенству концентраций определяемого вещества в обоих цилиндрах. Зная титр стандартного раствора и объем, израсходованный на титрование, можно рассчитать содержание определяемого вещества в испытуемом растворе. В данном методе не обязательно строгое соблюдение законов поглощения излучений, так как при равенствах окраски, объемов растворов и остальных условий число частиц, обеспечивающих данную окраску в обоих колориметрических цилиндрах, практически должно быть одинаковым.

Метод стандартных серий. Этот метод до настоящего времени не утратил своего практического значения. Берут ряд колориметрических пробирок с притертыми пробками. В одну из пробирок помещают раствор неизвестной концентрации, в остальные — различные, последовательно возрастающие количества стандартного раствора. Во всех пробирках проводят фотометрическую реакцию и выравнивают объемы. Сравнивают интенсивности окраски испытуемого раствора и эталонов. Наблюдение можно проводить в горизонтальном или в вертикальном направлении. Если окраска испытуемого раствора занимает среднее положение между окраской двух растворов эталонного ряда, то принимают за искомое среднее значение их концентраций или готовят новый ряд эталонов в этом интервале концентраций.

Метод не требует строгого соблюдения законов поглощения излучений, в нем могут быть использованы реакции, протекающие во времени. Единственным требованием является воспроизводимость интенсивности окраски.

В отдельных случаях, если окраска получаемых соединений сохраняется длительное время, готовят постоянный ряд эталонов в запаянных пробирках; это особенно удобно для полевых лабораторий. Иногда их можно заменить набором специально подобранных цветных стекол, пленок или устойчивыми растворами, имитирующими окраску.

Возможность использовать пробирки малого диаметра и большой высоты, для заполнения которых не требуется значительного объема раствора, позволяет повысить чувствительность определения при вертикальном способе наблюдения. Кроме того, метод дает возможность проводить оценку изменения оттенка окраски, что является его преимуществом даже перед фотоэлектрическим методом тогда, когда не наблюдается заметного изменения абсолютного значения D. Этот метод рационально использовать в однотипных массовых анализах.

Метод диафрагмирования. Для уравнивания интенсивности потоков излучений, проходящих через испытуемый и эталонный растворы, в ряде приборов используются диафрагмы с переменной величиной отверстия. Диафрагма соединена с барабаном, который имеет шкалу, проградуированную в значениях D и $T\%$. К такому типу относится ряд визуальных (например, фотометр ФМ) и фотоэлектрических приборов отечественного производства. Содержание определяемого вещества находят по калибровочному графику.

Если прибор позволяет работать с монохроматическими излучениями, то вначале выбирают длину волны ($\lambda_{макс}$), для которой наблюдается наибольшее значение D, и в дальнейшем все измерения проводят при этой длине волны, что обеспечивает наибольшую чувствительность.

Метод спектрофотометрического (СФ) титрования. На основании изменения оптической плотности в процессе титрования может быть также определена концентрация испытуемого раствора. В процессе титрования строят графики в координатах $D = f(V)$.

где V — объем раствора известной концентрации. Конечную точку титрования (К. Т. Т.) определяют как точку пересечения двух прямых, следовательно, необходимо строгое соблюдение закона поглощения. В зависимости от того, как будет изменяться оптическая плотность в процессе титрования, получаются графики различного вида (рис. 75).

Применяют обычно два варианта:

1) безындикаторное титрование, которое возможно, если хотя бы один из участвующих в реакции компонентов обладает характерным поглощением в доступной области спектра;

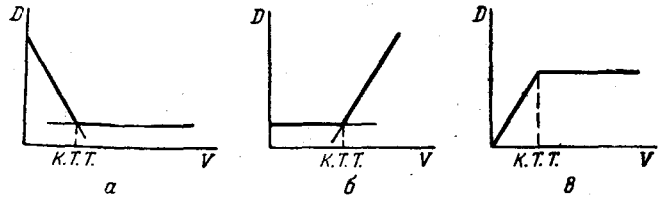


Рис. 75. Основные типы кривых спектрофотометрического титрования:

а — поглощает раствор испытуемого вещества (продукт химической реакции и реагент не поглощают); *б* — испытуемое вещество и продукт реакции не поглощают (поглощает реагент); *в* — поглощает продукт реакции (испытуемое вещество и реагент не поглощают).

2) индикаторное титрование, которое необходимо использовать, когда ни один из компонентов не поглощает в доступной области спектра.

Примером индикаторного титрования является комплексонометрическое титрование, когда в качестве индикатора используют какой-нибудь реагент, образующий менее устойчивое комплексное соединение с определяемым ионом, чем титрант. Для уменьшения влияния разбавления на поглощение рекомендуется добавлять из микробюретки титрант приблизительно в 10 раз более концентрированный, чем титруемое вещество. По способу определения точки эквивалентности метод спектрофотометрического титрования подобен кондуктометрическому и амперометрическому титрованию.

Метод СФ-титрования позволяет использовать реакции образования малоустойчивых комплексов, реакции нейтрализации слабых кислот и оснований, реакции окисления — восстановления систем с малой константой равновесия, так как для нахождения К. Т. Т. можно применять экстраполяцию участков кривых, соответствующих избытку титруемого иона и реагента (полное смещение равновесия реакции в одну сторону, поэтому зависимость $D = f(C)$ прямолинейна).

Метод спектрофотометрического титрования более чувствителен и точен, чем обычные титриметрические методы. С другой стороны, не отличаясь по чувствительности от обычного спектрофотометрического метода, он обладает, однако, большей точностью. Присутствие посторонних компонентов, поглощающих при выбранной длине волны, но не реагирующих с титрантом, не мешает, так как в данном случае важна не абсолютная величина оптической плотности, на точность измерения которой влияет много различных факторов, а ее изменение в процессе титрования.

Использование монохроматических излучений дает ряд преимуществ, так как позволяет выбрать длину волны, которую поглощает только один из участвующих в реакции компонентов, в результате чего происходит резкое изменение D в процессе титрования.

Приставка для спектрофотометрического титрования может быть сделана к любому прибору. Промышленностью выпускаются специальные фотометрические титриметры.

Дифференциальный спектрофотометрический метод анализа. Этот метод развивается в настоящее время в трех направлениях:

1) спектрофотометрическое определение больших концентраций;

2) устранение мешающего влияния посторонних компонентов;

3) исключение поглощения реагента.

Сущность дифференциального спектрофотометрического метода состоит в том, что в качестве нулевого раствора вместо растворителя берут какой-либо из эталонных растворов, принцип выбора которого был указан ранее. Практически для выбора оптимальной концентрации нулевого раствора поступают следующим образом. В области концентраций, в которой не наблюдается значительных отклонений от основного закона поглощения излучений, готовят ряд эталонных растворов с такой ΔC, чтобы интервалы ΔD были не больше 0,3—0,4. Измеряют D каждого последующего раствора по отношению к предыдущему и вычисляют $\varepsilon_i = (\Delta D/\Delta C)$ и $\varepsilon_i C_{0,i}$, где $C_{0,i}$ — концентрация в растворе, который используется в данном i-м измерении в качестве нулевого.

Для построения калибровочного графика измеряют D всей серии эталонных растворов по отношению к тому, для которого произведение $\varepsilon_i C_{0,i}$ имеет максимальное значение. При этом очевидно, что ряд величин D будет иметь отрицательное значение. Для измерения вначале настраивают нуль шкалы прибора по соответствующим испытуемым растворам, измеряют по отношению к ним D выбранного нулевого раствора и найденным значениям D придают знак минус. Для определения концентрации контрольного раствора можно использовать как положительную, так и отрицательную ветвь калибровочного графика.

При условии соблюдения закона поглощения концентрацию испытуемого раствора (C_x) можно определить также по следующей формуле:

$$C_x = D_x F + C_{0,1}$$

где D_x — оптическая плотность испытуемого раствора, измеряемая по отношению к $C_{0,j}$; F — фактор пересчета, вычисляемый заранее; $C_{0,j}$ — концентрация вещества в выбранном нулевом растворе.

Для нахождения фактора F готовят ряд эталонных растворов и измеряют оптическую плотность каждого по отношению к первому из них, затем всех последующих по отношению ко второму и т. д. По формуле:

$$F = \frac{C_i - C_{0,i}}{D_i}$$

вычисляют значения F для каждого отдельного измерения и находят среднее его значение.

Ряд вариантов дифференциального метода может быть использован для определения в присутствии мешающих компонентов. Один из этих вариантов заключается в следующем. В три мерные колбы помещают определенные объемы испытуемого раствора: в первую — V_1, во вторую — V_2 ($V_2 > V_1$), в третью — ($V_2 + V_a$) (V_a содержит некоторое известное количество определяемого компонента — C_a). Во всех трех колбах проводят фотометрическую реакцию, доводят объем раствора до метки колбы и измеряют оптические плотности второго (D'_2) и третьего (D'_3) растворов по отношению к первому. При условии выполнения закона поглощения:

$$C'_x = \frac{C_a D'_2}{D_a}$$

где C'_x — содержание определяемого компонента в объеме $V_2 - V_1$ исследуемого раствора; D_a — разность $D'_3 - D'_2$, обусловленная C_a.

Дифференциальный спектрофотометрический метод может быть применен и в тех случаях, когда имеется наложение в спектрах поглощения соединения и реагента. Тогда при измерении по отношению к одному из использованных как эталон растворов в значительной степени исключается ошибка за счет поглощения реагента.

§ 129. Выбор оптимальных условий проведения фотометрической реакции

При проведении фотометрической реакции, необходимой для повышения чувствительности, определяемый компонент переводят в соединение, обладающее значительным поглощением. Чаще всего определяемое вещество связывают в комплексное соединение с различными органическими реагентами. Кроме того, могут быть использованы реакции окисления — восстановления, диазосочетания и другие.

Условия проведения этих реакций должны быть детально изучены, чтобы обеспечить воспроизводимость и надежность результатов спектрофотометрического анализа.

При выборе реагента следует учитывать прежде всего его селективность и чувствительность определения, которая может быть при этом достигнута. Селективность реагента в фотометрическом методе определяется в первую очередь возможностью найти область спектра, в которой поглощает только одно испытуемое комплексное соединение. Кроме того, следует стремиться подобрать специфические условия проведения реакции, в которых комплексное соединение может образовать только определяемый компонент.

Если реакция комплексообразования иона металла Me^{n+} с органическим реагентом HR, обладающим кислотно-основными свойствами, протекает по уравнению:

$$Me^{n+} + mHR \longrightarrow MeR_m^{(n-m)} + mH^+$$

то оптимальные условия образования комплексного соединения будут зависеть не только от избытка реагента, но и от pH раствора, особенно если реагент является слабой кислотой. Однако в результате изменения кислотности раствора может изменяться поглощение самого реагента, а также состояние определяемого иона в растворе.

Когда комплексное соединение отличается малой прочностью, для сдвига равновесия в сторону более полного образования комплексного соединения применяют достаточный избыток реагента, а также используют органические растворители (спирт, ацетон) или (если это возможно) экстракцию органическим растворителем, не смешивающимся с водой (экстракционно-фотометрический метод). При этом следует учитывать также поглощение реагента, перешедшего в органическую фазу.

Следовательно, использованию фотометрической реакции для количественного определения вещества должно предшествовать:

а) изучение состояния определяемого компонента;

б) изучение реагента;

в) изучение условий образования комплексного соединения.

Для выяснения состояния определяемого иона в водном растворе, т. е. его гидролизуемости, склонности к полимеризации с изменением концентрации и pH раствора, привлекают обычно литературные данные. Кроме того, изучают спектр поглощения растворов определяемого иона.

При спектрофотометрическом изучении реагента исследуют изменения в его спектре поглощения — спектры поглощения неионизированной (HR) и ионизированной (R^-) форм реагента, зависящих от pH среды (рис. 76, *а*).

Исследование условий образования комплексного соединения начинают с изучения его спектра поглощения [$D = f(\lambda)$] при различных значениях pH. Интерес представляют реагенты, для которых при некотором значении pH $\Delta\lambda = \lambda_{MeR_m} - \lambda_{HR}$ имеет наибольшее значение (рис. 76, *б*). На основании измерений при λ, отвечающих области максимального поглощения комплексного соединения (рис. 76, *б*), строят график зависимости $D = f$ (pH) для комплексного соединения и реагента (рис. 76, *в*).

Для дальнейших измерений наиболее выгодно значение pH, равное pH_n, так как при этом значении наблюдается наибольшее различие в поглощении комплекса и реагента (ΔD).

Если используется экстракция исследуемого соединения неводным растворителем, то необходимо:

а) изучить спектр поглощения реагента в органическом растворителе и зависимость коэффициента его распределения (E_{HR}) от pH раствора (рис. 76, *г*);

б) изучить спектр поглощения комплексного соединения в этом же растворителе и зависимость его коэффициента распределения (E_{MeR_m}) от pH (рис. 76, *г*). Оптимальным следует считать значение pH_m, при котором наблюдается наибольшее различие в значениях E комплексного соединения и реагента (ΔE).

Для выяснения влияния избытка реагента на полноту образования комплексного соединения необходимо построить график $D = f([R]/[Me])$ (рис. 76, *д*), который определяет необходимый избыток реагента; при этом вид графика позволяет сделать заключение об образовании прочного *1* и непрочного *2* комплексного соединения.

Необходимо также исследовать изменение поглощения растворов комплексного соединения во времени. Фотометрирование испытуемого раствора следует проводить в течение промежутка времени $\tau_a - \tau_б$, когда величина D сохраняет постоянство (рис. 76, *е*).

Выяснив оптимальные условия образования комплексного соединения, устанавливают область концентраций определяемого вещества, в которой соблюдаются законы поглощения излучений, и строят графики зависимости $D = f(C)$ и $D = f(l)$.

Определяемый ион часто присутствует в растворе вместе с другими ионами, которые также могут влиять на поглощение излучения испытуемого раствора следующим образом:

а) имеют собственную окраску,

б) образуют с реагентом комплексное соединение, которое или может поглощать в этой же области, или, связывая реагент, требует добавления бóльшего его избытка,

в) связывают определяемый ион в другое комплексное соединение.

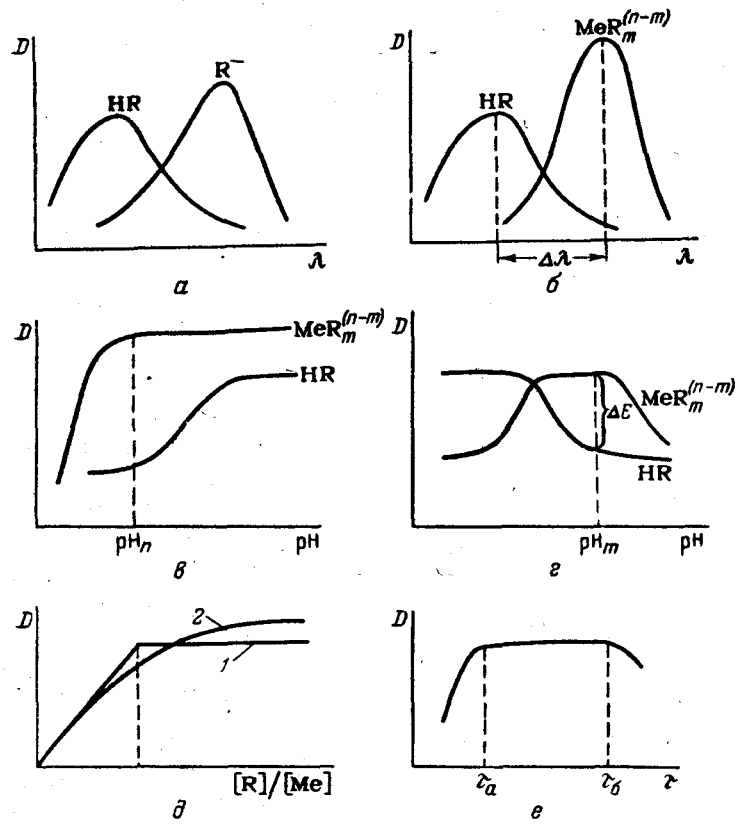


Рис. 76. Графики, иллюстрирующие основные этапы исследования фотометрической реакции:

а — спектры поглощения неионизированной HR и ионизированной R^- форм реагента, обладающего слабокислотными свойствами; *б* — спектры поглощения реагента HR и комплексного соединения $MeR_m^{(n-m)}$; *в* — зависимость оптической плотности D растворов реагента и комплексного соединения $MeR_m^{(n-m)}$ от pH; *г* — зависимость коэффициента распределения E реагента HR и комплексного соединения $MeR_m^{(n-m)}$ от pH водной фазы при экстракционно-фотометрических исследованиях; *д* — влияние избытка реагента на полноту образования комплексного соединения $MeR_m^{(n-m)}$; *е* — изменение оптической плотности D раствора комплексного соединения $MeR_m^{(n-m)}$ во времени τ.

Степень влияния этих факторов должна быть изучена в каждом конкретном случае.

Для устранения влияния посторонних ионов применяются различные приемы: маскировка, изменение степени окисления, предварительное отделение и т. п. В этом случае очень удачным является сочетание метода экстракции с последующим спектрофотометрическим определением — экстракционно-фотометрический метод. При работе с монохроматическими излучениями влияние мешающего компонента исключают, выбирая длину волны, которую поглощает только определяемый компонент. Кроме того, можно проводить определение одновременно двух компонентов, поглощающих в различных участках спектра, выбрав соответствующие длины волн, характерные для каждого из них.

Чувствительность фотометрической реакции зависит от выбора реагента и условий проведения реакции. Выражение чувствительности в значениях молярного коэффициента поглощения удобно для сравнения относительной чувствительности различных реакций.

Однако практически важно знать, какие минимальные количества вещества могут быть определены данной реакцией с достаточной степенью точности.

Нередко в зарубежной литературе чувствительность фотометрических методов выражают по Сенделу через количество вещества в микрограммах в слое раствора с поперечным сечением в 1 *см*^{2} (*мкг/см*^{2}), которое обладало бы $D = 0{,}001$. Однако такое значение D не может быть измерено с достаточной степенью точности, поэтому указанное выражение чувствительности мало удобно для решения практических вопросов. Бланк, заменив в формуле математического выражения закона поглощения $D = \varepsilon Cl$ входящую в нее величину C следующим значением:

$$C = \frac{10^{-6}m}{10^{-3}Vn\text{A}}$$

предлагает использовать для оценки чувствительности фотометрической реакции формулу

$$m = \frac{qD}{\varepsilon} n\text{A} \cdot 10^3$$

где m — масса определяемых ионов, *мкг*; D — наименьшее значение оптической плотности, доступное измерению на данном приборе; n — число атомов элемента, входящих в молекулу поглощающего соединения; A — атомный вес определяемого элемента; q — поперечное сечение кюветы, *см*; V — объем раствора, *мл*.

Однако основным практическим критерием оценки чувствительности каждой фотометрической реакции может быть лишь та оценка, которая сделана на основе методов математической статистики с учетом доверительного интервала.

§ 130. Некоторые примеры практического применения фотометрического метода анализа

Подробные сведения о фотометрических методах определения различных элементов даны в соответствующих монографиях *.

При проведении фотометрической реакции необходимо строго следовать методике, так как рекомендуемые условия (исходный объем, порядок прибавления реагентов, их количества, кислотность раствора и т. п.) пригодны для определения интересующего компонента только в данном конкретном объекте.

Конечные объемы всех эталонных и испытуемого растворов должны быть строго одинаковыми, так как только в этих условиях возможно проводить сравнение интенсивности их окрасок, поэтому готовят их в мерных колбах или калиброванных пробирках.

Объем стандартного раствора для приготовления эталонных растворов следует отмеривать с максимальной точностью калибровочной пипеткой.

Кюветы, в которых проводят измерение поглощения, должны быть тщательно очищены: их моют обычно концентрированной HCl, тщательно промывают дистиллированной водой и насухо вытирают снаружи. Высушивают кюветы только в случае работы с органическими растворителями, не смешивающимися с водой. Во всех иных случаях предварительно кювету ополаскивают небольшой порцией раствора, оптическую плотность которого собираются измерять.

Кювету заполняют до такого уровня, чтобы поток излучения проходил только через слой раствора.

Толщину слоя кюветы выбирают таким образом, чтобы измеряемые величины D укладывались в оптимальный интервал — 0,1—1,0. Поскольку $D = \varepsilon Cl$, увеличение толщины слоя кюветы соответственно увеличивает чувствительность определения при использовании данной фотометрической реакции.

Кюветы устанавливают в кюветное отделение прибора всегда в строго определенное положение, чтобы избежать ошибок, связанных с отражением и рассеянием излучений.

Отсчет по шкале прибора следует сделать несколько раз, повторяя весь порядок компенсации, до получения воспроизводимых результатов. Иногда полезно также повторно заполнить кювету и провести измерение.

---

* Сендел Е., Колориметрические методы определения следов металлов, Изд. «Мир», 1964. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. Сб. под ред. Д. Ф. Больца, Изд. ИЛ, 1963; Бабко А. К., Пилипенко А. Т., фотометрический анализ, «Химия», 1968.

Отсчет по шкале проводят с точностью, указанной в аттестате данного прибора; например: для спектрофотометров — до 0,001, а для фотоэлектроколориметров — до 0,01 единицы D.

§ 131. Определение концентрации водородных ионов (pH)

Колориметрический метод определения pH растворов основан на использовании кислотно-основных индикаторов, окраска растворов которых является функцией кислотности среды. Окраска изменяется в результате изменения относительной доли ионизированной (Ind^-) и неионизированной (HInd) форм, $\lambda_{макс}$ поглощения которых различно.

В зависимости от величины K_{HInd} каждого индикатора область pH полного перехода одной его фазы в другую индивидуальна. Индикатор может быть использован для определения концентрации водородных ионов только в той области кислотности, в которой с изменением pH раствора наблюдается постепенное изменение окраски индикатора.

Для выбора подходящего индикатора проводят ориентировочное определение значения pH испытуемого раствора с помощью универсального индикатора, далее готовят эталонный ряд буферных растворов, значения pH которых лежат в области перехода окраски выбранного индикатора, добавляют к ним определенное одинаковое количество этого индикатора и измеряют pH (с точностью $\sim$0,1) испытуемого раствора методом стандартных серий.

Реагенты

Смесь равных объемов 0,12 н. *кислот* — фосфорной, уксусной, борной.
Едкий натр, 0,2 н. водный раствор.
Универсальный индикатор, 0,16%-ный раствор в 70%-ном этаноле.
Бромтимоловый синий, 0,05%-ный раствор в 20%-ном этаноле.
Метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.
Тропеолин 00, 0,1%-ный водный раствор.
Крезоловый красный, 0,04%-ный водный раствор.
Тимолфталеин, 0,1%-ный раствор в этаноле.
Метиловый красный, 0,1%-ный раствор в этаноле.
Фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в этаноле.

Ход определения. В 6 сухих колориметрических пробирок помещают по 5 *мл* смеси кислот и такие количества щелочи, чтобы pH растворов отличались на 1—1,5 единицы; по табл. 26, например, можно выбрать растворы со значениями pH 2,56; 4,10; 5,35; 6,80; 8,69; 9,62; 10,55, т. е. по одному раствору для рабочего интервала каждого индикатора. Такой же объем (5 *мл*) испытуемого раствора помещают в седьмую пробирку. Во все пробирки прибавляют по две капли универсального индикатора и сравнивают окраску испытуемого раствора с окраской буферных растворов.

Определив примерную область значения pH испытуемого раствора, готовят новую серию эталонных буферных растворов, охватывающих эту же область pH, выбрав по табл. 26 соответствующий индикатор. Для этого помещают в сухие калибровочные колориметрические пробирки по 5 *мл* смеси кислот и прибавляют такие количества щелочи, которые указаны в табл. 26 соответственно рабочему интервалу выбранного индикатора. После перемешивания выравнивают объем раствора во всех пробирках до 5 *мл*, отбирая излишнее количество раствора из соответствующих пробирок, и прибавляют столько капель индикатора, сколько указано в табл. 26.

Таблица 26. **Значения pH буферных растворов и объем раствора едкого натра, добавляемый к 5 *мл* смеси кислот (равные объемы в 0,12 н. фосфорной, уксусной и борной) для получения указанных значений pH**

NaOH, 0,02 н., *мл*	pH	Название индикатора	Количество прибавленного индикатора, капли	NaOH, 0,02 н., *мл*	pH	Название индикатора	Количество прибавленного индикатора, капли
0	1,81	Тропеолин 00	2	2,65	7,00	Крезоловый красный	2
0,25	1,98			2,75	7,24		
0,50	2,21			2,90	7,54		
0,75	2,56			3,00	7,96		
0,90	2,87			3,10	8,36		
				3,25	8,69		
0,90	2,87	Метиловый оранжевый	1	3,35	8,95		
1,00	3,29						
1,10	3,78						
1,25	4,10			3,25	8,69	Фенолфталеин	3
1,35	4,35			3,35	8,95		
				3,50	9,15		
1,35	4,35	Метиловый красный	2	3,65	9,37		
1,50	4,56			3,75	9,62		
1,65	4,78			3,90	9,91		
1,75	5,02						
1,90	5,33						
2,00	5,72			3,65	9,37	Тимолфталеин	2
				3,75	9,62		
2,00	5,72	Бромтимоловый синий	2	3,90	9,91		
2,10	6,09			4,00	10,38		
2,25	6,37			4,20	10,55		
2,35	6,59						
2,50	6,80						
2,65	7,00						

В чистую сухую пробирку отбирают 5 *мл* испытуемого раствора и прибавляют такое же количество капель индикатора, которое было прибавлено в каждый эталонный раствор. Сравнивают интенсивность окраски контрольного и эталонных растворов

и по совпадению с одним из них устанавливают значение pH испытуемого раствора. Наблюдение можно проводить как в горизонтальном, так и вертикальном направлении.

§ 132. Определение железа(III) методом визуального колориметрического титрования

Для определения железа существует ряд колориметрических методов, позволяющих определить железо в степени окисления +2 и +3. Наиболее распространены методы определения железа(III) роданидом или сульфосалициловой кислотой и железа(II) α,α'-дипиридином или *о*-фенантролином. Выбор метода определяется наличием и влиянием сопутствующих элементов.

Железо(III) в кислой среде образует с роданид-ионом, в зависимости от его концентрации, ряд комплексных соединений различного состава, отличающихся сравнительно малой устойчивостью. В водном растворе всегда имеется смесь комплексных соединений с координационным числом от 1 до 6, и невозможно создать условия для существования только одного комплексного соединения. При колориметрическом определении железа всегда нужно добавлять большой избыток роданида, чтобы создать условия образования максимально насыщенного комплексного соединения.

Следует точно соблюдать равную концентрацию роданид-иона в испытуемом и эталонных растворах, чтобы при равной концентрации железа в этих растворах получить одинаковую интенсивность окраски. В этих условиях соблюдается закон поглощения в большом интервале концентраций железа. Реагентами служат роданид аммония или калия. Оптимальной средой является 0,05—0,1 н. раствор серной или соляной кислоты.

Соединения роданида железа(III) экстрагируются неводными растворителями, что значительно повышает чувствительность реакции и расширяет возможность ее применения для определения железа(III) в окрашенных растворах солей, например в солях никеля.

Чувствительность реакции при визуальном наблюдении 5 *мкг* в 10 *мл* неводного растворителя при экстрагировании из 50 *мл* водного раствора.

Для определения железа может быть рекомендован метод колориметрического титрования.

Протеканию реакции мешает ряд веществ. Прежде всего должны отсутствовать в заметных количествах анионы кислот: фосфаты, ацетаты, арсенаты, фториды, бораты, хлориды, сульфаты, которые, в свою очередь, дают комплексные соединения, а также элементы, ионы которых образуют комплексные соединения с роданидом: кобальт(II), хром(III), висмут(III), медь(II), молибден(VI), вольфрам(VI), титан(III и IV), ниобий(V), палладий(II), кадмий(II), цинк(II), ртуть(II).

Реагенты

Железо-аммонийные квасцы, х. ч.: раствор, содержащий 0,1 *мг/мл* железа(III). Навеску 0,864 *г* (отбирают прозрачные невыветривающиеся кристаллы) помещают в мерную колбу емкостью 1 *л*, растворяют в воде, подкисленной 5 *мл* серной кислоты (пл. 1,84), доводят водой до 1 *л* и тщательно перемешивают. Перед употреблением разбавляют в 10 раз и получают стандартный раствор с содержанием 0,01 *мг/мл* железа(III).

Роданид аммония, 4 н. раствор.

Серная кислота, 4 н. раствор.

Азотная кислота, разбавленный раствор, 1 : 1.

Изоамиловый спирт.

Ход определения. К 10 или 20 *мл* испытуемого водного раствора, содержащего 0,01—0,1 *мг* железа(III), добавляют 0,5 *мл* азотной кислоты, нагревают до начала кипения и после охлаждения количественно переносят в тщательно вымытый мерный цилиндр с притертой пробкой емкостью 100 *мл*, прибавляют туда 5 *мл* раствора роданида аммония, 0,5 *мл* серной кислоты и 10 или 20 *мл* изоамилового спирта; доводят водой объем раствора до 50 *мл*, взбалтывают и сравнивают появившуюся окраску спиртового слоя с окраской спиртового слоя эталонного раствора (содержащего те же количества воды, азотной, серной кислот и изоамилового спирта), к которому из бюретки прибавляют по каплям стандартный раствор железа(III) до уравнивания окрасок спирта. Сравнение окраски проводят всякий раз после взбалтывания содержимого обоих цилиндров. Зная израсходованный при титровании объем и концентрацию стандартного раствора железа(III), находят содержание железа в испытуемом растворе.

§ 133. Определение циркония(IV) методом спектрофотометрического титрования

Существует много фотометрических методов определения циркония. При проведении реакций необходимо всегда учитывать ионное состояние циркония(IV) в водных растворах, который благодаря высокому заряду и малому ионному радиусу легко гидролизуется и образует полимерные частицы. Для предотвращения этих процессов все реакции проводят в кислой среде.

Цирконий(IV) может быть определен методом спектрофотометрического титрования раствором комплексона III, если в качестве индикатора применен *п*-нитробензолазопирокатехин, так как комплексное соединение циркония(IV) с индикатором ($\lambda_{макс} = 510$ *нм*) менее устойчиво, чем комплексонат циркония ($\lambda_{макс} = 375$ *нм*).

Реагенты

Перхлорат циркония(IV), раствор, содержащий 0,1 *мг/мл* циркония(IV). Предварительно получают хлорокись циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ из сульфата циркония(IV) путем осаждения гидроокиси циркония(IV), растворения ее в разбавленной соляной кислоте, упаривания и выделения кристаллов действием концентрированной соляной кислоты, которые затем высушивают на воздухе.

Для приготовления раствора перхлората циркония навеску хлорокиси циркония около 0,36 *г* растворяют в фарфоровой чашке при нагревании в рассчитанном количестве хлорной кислоты и упаривают раствор до удаления паров соляной кислоты. Соль перхлората циркония растворяют в 2 н. хлорной кислоте, переносят в мерную колбу емкостью 1 *л* и доводят объем до метки той же кислотой. Перед употреблением 10 *мл* этого раствора разбавляют 2 н. $HClO_4$ в мерной колбе емкостью 100 *мл* и получают стандартный раствор с содержанием 10 *мкг/мл* циркония. Титр устанавливают гравиметрически, осаждая гидроокись циркония и прокаливая ее до ZrO_2.

Хлорная кислота, 2 н. раствор.

Комплексон III, х. ч., 10^{-3} *М* раствор, готовят по точной навеске. Титр проверяют методом спектрофотометрического титрования раствора перхлората циркония (10 *мкг/мл*) по методике, описанной в «Ходе определения».

п-Нитробензолазопирокатехин, 0,01%-ный раствор в этаноле.

Ход определения. В мерную колбу емкостью 25 *мл* вносят испытуемый раствор, содержащий 0,2—0,4 *мг* циркония, и доводят до метки колбы хлорной кислотой. В кювету для титрования емкостью 20—25 *мл* переносят 5 *мл* этого раствора, разбавляют раствором хлорной кислоты до 18—19 *мл*, прибавляют 0,2 *мл* раствора индикатора и помещают кювету в прибор. Раствор комплексона III прибавляют из микробюретки емкостью 2 *мл* отдельными порциями по 0,1 *мл*, перемешивают и при $\lambda = 510$ *нм* измеряют D после прибавления каждой порции реагента. По полученным данным строят кривую титрования, находят К. Т. Т. графически и вычисляют содержание циркония.

§ 134. Определение молибдена(VI) экстракционно-фотометрическим методом

Соли молибдена(VI) с роданидом аммония или калия, в зависимости от концентрации последнего, в присутствии восстановителя образуют несколько роданидных комплексных соединений. Наиболее интенсивно окрашенным из них является роданид молибдена(V) $Mo(SCN)_5$, поэтому при определении нужно обеспечить достаточную концентрацию роданида. С другой стороны, очень большое увеличение концентрации лиганда снижает чувствительность реакции, так как может образоваться менее интенсивно окрашенный комплексный ион $Mo(SCN)_6^-$.

В качестве восстановителя в большинстве случаев применяется хлорид олова(II); большой избыток восстановителя вреден, так как может произойти восстановление молибдена(VI) до более низших степеней окисления с образованием слабоокрашенных роданидных комплексов. Значительную роль играет также кислотность раствора; оптимальной является 5%-ная хлористоводородная кислота. Роданид молибдена(V) более устойчив в органических растворителях, используемых в качестве экстрагента, чем в водных растворах.

Метод может быть использован для определения молибдена(VI) в присутствии железа(III), которое хлоридом олова(II) восстанавливается до железа(II) и не вступает в реакции с роданидом.

Определению молибдена(V) в форме роданида не мешают также алюминий(III), кобальт(II), уран(VI), тантал(V).

Мешающее влияние вольфрама(VI) можно устранить, связывая его в тартратный комплекс.

Основными мешающими элементами являются хром(III) и ванадий(V), хотя, если применять метод экстрагирования соединения роданида молибдена(V), можно практически исключить их влияние.

Реагенты

Молибдат аммония, х. ч., стандартный раствор, содержащий 0,1 *мг/мл* молибдена(VI). Навеску 1,85 *г* этой соли растворяют водой в мерной колбе емкостью 1 *л* и доливают водой до метки колбы. Перед использованием 100 *мл* этого раствора разбавляют водой до 1 *л*.

Роданид калия, 5%-ный раствор.

Смесь серной и азотной кислот, 350 *мл* азотной кислоты (пл. 1,4) смешивают с 750 *мл* воды, после чего осторожно приливают 225 *мл* серной кислоты (пл. 1,84).

Смесь серной и соляной кислот, 450 *мл* серной кислоты (пл. 1,84) осторожно приливают при помешивании к 1450 *мл* воды. Смесь охлаждают и приливают к ней постепенно 100 *мл* соляной кислоты (пл. 1,19).

Хлорид олова(II), раствор. 250 *г* соли $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют при нагревании в 200 *мл* соляной кислоты (пл. 1,10) до полного осветления раствора, разбавляют его 800 *мл* воды и прибавляют несколько кусочков металлического олова.

Диэтиловый эфир.

Соляная кислота (пл. 1,19).

Ход определения. К 25 *мл* анализируемого раствора, содержащего 0,01—0,05 *мг* молибдена(VI) и находящегося в делительной воронке, добавляют 4 *мл* соляной кислоты и разбавляют водой до 45—50 *мл*. Раствор охлаждают до 15 °С, добавляют 6—7 *мл* раствора роданида калия, перемешивают и добавляют 2 *мл* раствора хлорида олова(II), снова хорошо перемешивают и через 1 *мин* добавляют 15 *мл* эфира. Встряхивают с обычными предосторожностями 1—2 *мин* и дают жидкостям разделиться. Выливают водный слой в стакан, осушивают изнутри кончик воронки свернутой полоской фильтровальной бумаги и сливают эфир в сухую мерную колбу (25 *мл*). Водный раствор переводят обратно в делительную воронку и снова экстрагируют 10 *мл* эфира. Вторую эфирную вытяжку соединяют с первой и разбавляют

эфиром до 25 *мл*. После перемешивания измеряют *D*. Пять эталонных растворов с содержанием молибдена(VI) в указанных пределах (с интервалом 0,01 *мг*) готовят таким же образом, как анализируемый.

§ 135. Определение железа(III) дифференциальным спектрофотометрическим методом

Один из наиболее распространенных методов определения железа(III) основан на его взаимодействии с сульфосалициловой кислотой, при котором в зависимости от кислотности раствора образуется ряд комплексных соединений: моносульфосалицилат железа красно-фиолетового цвета (pH 1,8—2,5), дисульфосалицилат (pH 4—8) и трисульфосалицилат железа желтого цвета (pH 8—11). Моно- и трисульфосалицилат железа имеют спектры поглощения с максимумами при $\lambda = 510$ и 416 *нм* с $\varepsilon = 1600$ и 4000 соответственно.

Закон поглощения соблюдается в широком интервале концентраций, что позволяет использовать эти реакции для определения больших количеств железа(III).

Сульфосалицилаты железа(III) — более устойчивые комплексные соединения, чем роданиды железа(III); это позволяет применить рассматриваемый метод для определения железа(III) в присутствии фосфатов, ацетатов, боратов. Фториды мешают, если определение проводят в кислой среде, т.к. моносульфосалицилат железа(III) менее устойчив, чем трисульфосалицилат железа(III).

При проведении реакции в кислой среде определению железа не мешают также значительные количества меди и алюминия, так как комплексные соединения ионов этих элементов менее устойчивы, чем моносульфосалицилат железа(III).

Реагенты

Железо-аммонийные квасцы, х. ч., стандартный раствор, содержащий 1 *мг/мл* железа(III). Готовят, как указано выше (см. стр. 489), но берут точную навеску в 10 раз бо́льшую.
Серная кислота, 2 н. раствор.
Сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор.
Аммиак, 10%-ный раствор.

Ход определения железа(III) в виде моносульфосалицилата. Помещают 10 *мл* испытуемого раствора, содержащего 2,8—7,0 *мг* железа(III), в мерную колбу емкостью 100 *мл* и прибавляют 20 *мл* сульфосалициловой кислоты, 1 *мл* серной кислоты и доводят объем раствора до метки водой. В тех же условиях готовят смесь эталонных растворов с содержанием железа(III) в указанных пределах (с интервалом 0,7 *мг*). Выбирают как нулевой раствор тот, у которого произведение $\varepsilon_i C_{0,i}$ (см. стр. 479) имеет максимальное значение. Измеряют *D* при $\lambda = 510$ *нм* растворов всей серии по отношению к нулевому раствору. По полученным данным строят калибровочный график, используя как положительную, так и отрицательную его ветвь. Содержание железа в контрольном растворе рассчитывают по калибровочному графику или по уравнению (см. стр. 479), вычислив предварительно фактор *F*, как указано на стр. 480.

Ход определения железа(III) в виде трисульфосалицилата. Помещают 10—15 *мл* испытуемого раствора, содержащего 0,5—3,0 *мг* железа(III), в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют 20 *мл* сульфосалициловой кислоты, 20 *мл* водного раствора аммиака и доводят объем раствора до метки водой. В тех же условиях готовят шесть эталонных растворов с содержанием железа(III) в указанных пределах (с интервалом 0,5 *мг*). В дальнейшем определение проводят так же, как и в предыдущем случае, измеряя *D* при $\lambda = 416$ *нм*.

§ 136. Определение никеля в сталях, не содержащих меди

Реакция определения никеля(II) диметилглиоксимом (DH_2) в щелочной среде в присутствии окислителей получила большое распространение. В результате реакции образуется соединение, растворы которого окрашены в бурый цвет (отношение $Ni : DH_2 = 1 : 3$). Максимальное поглощение наблюдается при $\lambda = 470$ *нм*; значение $\varepsilon = 13\,000$. В качестве окислителя используют раствор иода. Никель может быть определен указанной реакцией в сталях в присутствии ванадия, молибдена. Вольфрам, хром и титан могут присутствовать до 18%. Мешают медь, кобальт и все элементы, ионы которых дают осадки гидроокисей в щелочной среде. Это первый недостаток метода, второй — малая чувствительность.

Реагенты

Сульфат никеля(II), х. ч., стандартный раствор, содержащий 0,01 *мг/мл* никеля. Навеску сульфата никеля(II), соответствующую 0,1 *г* никеля, помещают в мерную колбу емкостью 1 *л*, растворяют в воде, подкисляют 2 *мл* концентрированной серной кислоты, доводят объем водой до 1 *л* и тщательно перемешивают; перед употреблением разбавляют его в 10 раз и получают раствор с содержанием 0,01 *мг/мл* никеля(II).
Иод, 0,05 *М* раствор, содержащий 0,1 *г/мл* иодида калия.
Диметилглиоксим, 0,05 *М* раствор в этаноле.
Едкий натр, 1 н. раствор.
Азотная кислота, разбавленный раствор, 1 : 5.
Тартрат натрия-калия, 2%-ный раствор.

Ход определения. Приготовление эталонных растворов и построение калибровочного графика.

Навеску 0,1 *г* стали, не содержащей никеля, переносят в коническую колбу емкостью 50 *мл*, растворяют в 50 *мл* азотной кислоты, нагревают на песочной бане до удаления окислов азота, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 100 *мл* и доводят водой до метки. В мерные колбы емкостью 50 *мл* отбирают пипеткой по 2,5 *мл* этого раствора и вводят стандартный раствор соли никеля(II) в таких количествах, чтобы содержание никеля (в *мг*) в эталонных растворах соответствовало первому или второму ряду приведенной ниже шкалы в зависимости от процентного содержания никеля в испытуемом образце:

1-й ряд	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
2-й »	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1	

К растворам добавляют по 5 *мл* раствора тартрата натрия-калия, объем доводят водой до 20—25 *мл*, после этого добавляют 0,5 *мл* раствора иода, 0,5 *мл* раствора диметилгилоксима, 3 *мл* раствора щелочи и водой доводят объем до 50 *мл*. По приготовленным эталонным растворам строят калибровочный график.

Определение никеля в образцах стали. Для определения никеля точную навеску стали (~0,1 *г*) переносят в коническую колбу емкостью 50 *мл*, добавляют туда 10 *мл* азотной кислоты, нагревают раствор на песочной бане до удаления окислов азота, охлаждают его, переносят в мерную колбу емкостью 100 *мл* и доводят водой объем раствора до метки. В мерную колбу емкостью 50 *мл* отбирают пипеткой 2,5 *мл* этого раствора, добавляют те же количества реагентов в той же последовательности, как это указано для приготовления эталонных растворов, не вводя стандартный раствор соли никеля(II), и измеряют *D*. По калибровочному графику определяют содержание никеля во взятом объеме испытуемого раствора, а затем и процентное содержание в стали обычным способом расчета.

§ 137. Определение марганца в сталях

Для определения марганца используют ряд методов. Из них наиболее широко известен метод, основанный на окислении марганца(II) до марганцовой кислоты ($HMnO_4$). Этот метод применяют для определения марганца в сталях, чугунах и горных породах.

В качестве окислителей могут быть использованы персульфат аммония в присутствии катализаторов — солей серебра(I) или кобальта(II), висмутат натрия и периодат калия. Реакцию окисления проводят в кислой среде; определению мешают восстановители. Если хлориды присутствуют, то их предварительно удаляют выпариванием с азотной и серной кислотами.

При окислении периодатом растворы марганцовой кислоты получаются более устойчивыми, чем при окислении персульфатом. Добавление фосфорной кислоты в данном случае необходимо независимо от присутствия железа(III) для предотвращения осаждения периодата или иодата марганца(II). Образующееся соединение марганцовой кислоты малиново-розового цвета имеет максимум поглощения при $\lambda = 525$ *нм*, $\varepsilon = 2300$; определяемое минимальное количество марганца 0,01 *мг* в 50 *мл* раствора. Закон поглощения соблюдается до концентрации 150 *мг/л* марганцовой кислоты.

Реагенты

Перманганат калия, стандартный раствор, содержащий 0,1 *мг/мл* марганца. Навеску 0,287 *г* перманганата калия, ч. д. а., помещают в мерную колбу емкостью 1 *л*, растворяют в воде, перегнанной в присутствии перманганата, доводят объем раствора до 1 *л* и тщательно перемешивают.

Смесь кислот — серной, фосфорной, азотной. При приготовлении указанной смеси кислот берут 500 *мл* воды, при помешивании постепенно вносят 100 *мл* серной кислоты (пл. 1,84), а затем 125 *мл* фосфорной (пл. 1,7) и 250 *мл* азотной (пл. 1,4) кислот и доводят объем водой до 1 *л*.

Перекись водорода, 0,1 н. раствор.

Периодат калия (или натрия), сухой препарат.

Примечание. При определении марганца в сталях в стандартные растворы вводят сталь, не содержащую марганца или с известным содержанием марганца. Эти образцы должны иметь примерно тот же качественный состав, что и определяемый образец стали.

Ход определения. Приготовление эталонных растворов и построение калибровочного графика. Помещают 0,5 *г* стали с известным содержанием марганца в коническую колбу и растворяют при нагревании в 50 *мл* смеси кислот. Раствор нагревают до прекращения выделения окислов азота, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 *мл*, доводят объем раствора водой до метки. Затем для приготовления эталонных растворов отбирают пипеткой по 20 *мл* этого раствора и переносят в мерные колбы емкостью 100 *мл*. Приливают туда раствор перманганата калия с таким расчетом, чтобы общее содержание марганца в каждом из стандартных растворов было соответственно равно (в *мг*):

1-й ряд	0,5	0,7	0,9	1,1
2-й »	1,1	1,3	1,5	1,7

К полученным растворам для обесцвечивания окраски перманганата добавляют 3—4 капли перекиси водорода, избыток которой разрушают затем кипячением. Содержимое колбы охлаждают и добавляют 0,3—0,5 *г* периодата калия. Раствор нагревают до кипячения и выдерживают при температуре, близкой к кипячению, 5 *мин*, затем охлаждают и переносят количественно

в мерную колбу емкостью 100 *мл*, доводят водой объем до метки, перемешивают, измеряют D при $\lambda = 525$ *нм* и строят калибровочный график.

Определение в образце стали. Растворяют 0,1 *г* стали с неизвестным содержанием марганца в 10 *мл* смеси кислот в мерной колбе емкостью 100 *мл* и нагревают раствор до прекращения выделения окислов азота. Содержимое колбы охлаждают, окисляют марганец(II) и измеряют D раствора в условиях, указанных для приготовления эталонных растворов. В зависимости от процентного содержания Mn в стали используют 1-й или 2-й эталонный ряд для определения содержания марганца в испытуемом растворе.

Вопросы и задачи (к § 123—137)

1. В чем сущность фотометрического метода анализа?
2. В чем сущность различия в терминах «колориметрия» и «спектрофотометрия»?
3. Что такое оптическая плотность D? Что такое прозрачность (пропускание) T?
4. Что такое молярный коэффициент поглощения ε? Какова разница между истинным ε и средним или кажущимся $\bar{\varepsilon}$ молярными коэффициентами поглощения?
5. Какие значения величин D и T измеряются с наименьшей ошибкой? Каков оптимальный интервал значений величин D и T?
6. Какие причины (физические и химические) вызывают несоблюдение законов поглощения излучений? Какие методы фотометрии требуют строгого соблюдения этих законов?
7. В чем сущность основных визуальных фотометрических методов?
8. Каковы преимущества фотоэлектроколориметрических методов перед визуальными?
9. В чем заключается сущность метода спектрофотометрического титрования и каковы его преимущества перед методом визуального колориметрического титрования?
10. В чем заключаются преимущества метода дифференциальной спектрофотометрии?
11. Что такое фотометрическая реакция? Влияние каких факторов на интенсивность окраски следует учитывать при проведении фотометрических реакций?
12. Как оценивается чувствительность фотометрических реакций? Каковы пути ее повышения?
13. Как устраняют влияние посторонних компонентов на величину поглощения излучения D анализируемым объектом?
14. Что такое эталонные, стандартные, нулевые и испытуемые растворы?
15. Перечислите основные принципы фотометрического анализа многокомпонентных систем.
16. Какими основными элементами конструкции определяется возможность применения различных приборов?
17. Какие способы монохроматизации излучений используются в различных приборах?
18. Какова основная оптическая схема и принцип измерения, используемые в фотоэлектроколориметрах?
19. В чем заключаются различия в возможностях фотоэлектроколориметров ФЭК-М, ФЭК-56 и ФЭК-М-57?

20. Каковы возможности спектрофотометров СФ-5, СФ-4, СФ-14?
21. Оптическая плотность растворов трисульфосалицилата железа(III), измеренная при $\lambda = 433$ *нм* в кювете с толщиной слоя 2 *см*, равна 0,276. Для реакции было взято 4 *мл* $4{,}3 \cdot 10^{-5}$ *М* раствора железа и колориметрическая реакция была проведена в колбе емкостью 50 *мл*. Вычислить значение кажущегося молярного коэффициента поглощения $\bar{\varepsilon}$ раствора в этих условиях.

Ответ: 4000.

22. Пропускание T испытуемого раствора равно 62,3%. Какова оптическая плотность D данного раствора?

Ответ: 0,205.

23. Оптическая плотность D исследуемого раствора равна 0,205. Каково пропускание T этого раствора в процентах?

Ответ: 62,37%.

24. Для определения железа(III) методом колориметрического титрования было взято 15 *мл* испытуемого раствора. На титрование израсходовано 4,3 *мл* стандартного раствора соли железа(III), содержащего 0,01 *мг* в 1 *мл*. Вычислить молярную концентрацию испытуемого раствора.

Ответ: $2{,}86 \cdot 10^{-3}$ *М*.

25. Содержание перманганата в эталонном растворе в момент равенства интенсивностей окраски раствора при определении по методу разбавления равно 1,55 *мг*. Вычислить содержание марганца (в *г*) в испытуемом растворе, если объемы эталонного и испытуемого растворов в момент совпадения интенсивностей их окрасок были равны 32,5 *мл* и 23,4 *мл* соответственно.

Ответ: 1,12 *мг*.

26. Навеска стали 0,1 *г* была растворена в соответствующей кислоте и объем доведен до 100 *мл*. Для фотометрической реакции на никель было взято 15 *мл* раствора. Фотометрическая реакция была проведена в колбе и объем доведен до 50 *мл*. По калибровочному графику было найдено, что содержание определяемого компонента в 50 *мл* равно 0,123 *мг*. Вычислить процентное содержание никеля в стали.

Ответ: $8{,}2 \cdot 10^{-3}$%.

27. Значение кажущегося молярного коэффициента поглощения раствора моносульфосалицилата железа(III) равно $1{,}6 \cdot 10^3$. Рассчитать содержание железа(III) (в *мг*) в эталонных растворах, приготовленных в мерных колбах емкостью 100 *мл*, чтобы оптические плотности D_i при измерении в кюветах с толщиной слоя 1 *см* укладывались в интервал значений D от 0,1 до 1,0.

Ответ: 0,35—3,5 *мг*.

28. Содержание фосфора в анализируемом объекте лежит в пределах 1,0—0,5%. Какую навеску его следует брать для анализа, если конечный объем раствора образца составляет 100 *мл*, для анализа на фосфор взято 25 *мл*, проведена фотометрическая реакция и объем раствора доведен до 50 *мл*, а эталонный ряд в этих же объемах содержит от 2 до 10 *мг* фосфора?

Ответ: 1,6—4 *г*.

29. Необходимо определять $1 \cdot 10^{-6}$% Cu в полупроводниковых материалах. Каким минимальным молярным коэффициентом поглощения (ε) должно обладать комплексное соединение меди, в виде которого ее определяют спектрофотометрически, если навеска образца 1 *г*, конечный объем измеряемого раствора 5 *мл*, длина кюветы (l) 5 *см* и минимальное допустимое значение оптической плотности (D) — 0,020?

Ответ: $1{,}3 \cdot 10^5$.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автокатализ 373
Агломерация частиц 104
Агрегация 98
Адсорбент 110 сл.
Адсорбция 110 сл.
  влияние адсорбируемых ионов 111
  — концентрации 111
  площади поверхности адсорбента 111
  — природы адсорбируемых ионов 111
  — температуры 111
  обменная 146
  при титровании 325
Азолитмин см. Лакмус
Азот, определение 310
Активность 77
  коэффициенты 77 сл.
Актор 375
Акцептор 375
Ализариновый желтый 249 сл.
Аликвотная часть 218
Алкалиметрия 198, 232 сл.
Алюминий
  комплексы 337
  определение 173 сл.
Амальгамы 436
Аммиак
  определение 308
  — методом отгонки 310
Аммоний, определение содержания аммиака 308
Амфионы 244
Амфотерность 75
Анализ
  весовой см. Гравиметрический анализ
  воспроизводимость результатов 50
  газоволюмометрический 13
  газовый 13
  гравиметрический см. Гравиметрический анализ
  качественный 9
  количественный см. Количественный анализ
  кондуктометрический 13
  макрометоды 14
  метод «меченых атомов» 13
  микрометоды 14
  нефелометрический 12, 458
  обработка результатов 53 сл.
  объемный см. Титриметрический анализ
  ошибки см. Ошибки
  подготовка вещества 42
  полумикрометоды 14
  полярографический метод см. Полярографический метод
  потенциометрический 13
  правильность результатов анализа 50 сл.
  радиометрический 13
  рентгеноструктурный 10
Анализ
  титриметрический см. Титриметрический анализ
  точность 50 сл., 163
  фазовый 9
  физико-химические методы 14
  физические методы 14
  фотометрический метод см. Фотометрический анализ
  химические методы 14
  хроматографический см. Хроматографический анализ
  электрогравиметрический см. Электрогравиметрический анализ
  электрохимический см. Электрохимические методы
Ангидрон 180
Аниониты 132
Анолит 450
Аргентометрия 314 сл.
Арретир 16
Арсенит натрия, раствор 390
Асбест натронный 179
Аскарит 179
Ауксохромы 241
Ацидиметрия 198, 232 сл.

Баббиты, анализ 413
Баня
  водяная 139
  песочная 189
Бария хлорид, определение кристаллизационной воды 161
Бера закон 461
Бихромат калия, раствор 405
Бихроматометрия 198, 392 сл.
Борная кислота, определение в присутствии HCl 308
Бренстеда теория 233
Броматометрия 198, 412 сл.
Бромиды
  определение меркуриметрическое 336
  — по методу Мора 323
  — роданометрическое 324
  — — с адсорбционными индикаторами 328, 333
Бромтимоловый синий 249 сл.
Бромфеноловый синий 249 сл.
Бугера закон 461
Бугера — Ламберта — Бера закон 462
  причины несоблюдения 466 сл.
Бумажная масса 141
Бура см. Тетраборат натрия
Буферные растворы 280 сл.
  значение pH 487
Бюкс 23
Бюретки 49, 194, 200 сл.
  весовые 204
  отсчет показаний 202 сл.
  проверка емкости 209

Ванадатометрия 198
Ванадиевая кислота, определение 386
Вейтограф 31
Вероятность статистическая 53
Весовая форма 66 сл., 135
Весовой анализ см. Гравиметрический анализ
Весы
  аналитические 15 сл.
  демпферные 30
  нагрузка 54
  неравноплечесть 22, 33 сл.
  нулевая точка 25 сл.
  правила обращения 23
  правильность 20
  равновесия точка 20
  точность 20
  устойчивость 20
  чувствительность 20, 21, 29
Взвешивание 25 сл., 30 сл.
  двойное 34
  способ замещения 35
  — качания 29
  — Менделеева 35
  — совпадения 28
  с учетом неравноплечести 34
Внутрикомплексные соли 124
Вода
  гигроскопическая 164
  жесткость см. Жесткость воды
  ионное произведение 233
  конституционная 161
  кристаллизационная 161
  стехиометрическая 161
  удаление растворенной CO_2 302
Водород, перенапряжение 431
Водородный показатель 84 сл.
  определение 486 сл.
Возгонка 42, 402
Волна(ы)
  полярографическая 452, 455
  электромагнитного излучения, длина 458
Воронки фильтрующие 143
Воспроизводимость результатов анализа 50
Восстановители 343
  определение 396
Восстановление 384
Высаливание 106
Высушивание до постоянной массы 150
Вычисления
  в анализе гравиметрическом 150 сл.
  — — количественном 58 сл.
  — — титриметрическом 223 сл.
  ориентировочные 61 сл.
  при приготовлении и разбавлении растворов 219
  точные 58

Газоволюмометрический анализ 13
Газовый анализ 13
Галогениды
  определение роданометрическое 330, 331
  — с адсорбционными индикаторами 332
Гальванический элемент 345
Гаусса закон 53
Гей-Люссака метод 319
Гексаметилентетрамин 310
Гексацианоферрат калия, определение 386
Гидратация 105
Гидроксильный показатель 235
Гидролиз 237
  константа 263
Гидроокиси, осаждение 84, 121
Гравиметрический анализ 11, 65 сл.
  вычисление результатов 150 сл.
Грамм-эквивалент 210
Группа специфическая 125
Гуча тигли 144

Двуокись углерода
  определение в $CaCO_3$ 179
  удаление из воды 302
Декантация 142, 147
Демпферы 30
Деполяризаторы 427
Десорбция 111
Диафрагмирования метод 477
Диметилглиоксим 123, 126, 187
Диоксимы 125
Дистилляция 43
Дифениламин 367, 369
Дифениламинозосульфоновая кислота 369
о,о'-Дифениламиндикарбоновая кислота 369
Дихлорфлуоресцеин 329
Достоверность статистическая 53

Едкий натр
  определение в присутствии Na_2CO_3 306
  раствор 304

Железо
  двухвалентное
  — определение бихроматометрическое 363, 393
  — — редоксиметрическое 382
  соли в воде 303
  трехвалентное, гидроокись 85
  — комплексы 337
  — определение гравиметрическое 172
  — — колориметрическое 488
  — — спектрофотометрическое, дифференциальное 492
Жесткость воды
  градусы 304
  карбонатная 303
  общая 304
  определение ацидиметрическое 304
  — комплексонометрическое 315, 339
  постоянная 304
  устранимая 304
Журнал лабораторный 40

Закон(ы)
  аддитивности оптических плотностей 465
  Бера 461
  Бугера 461
  Бугера—Ламберта—Бера 462, 466
  Гаусса 53
  Ома 436
  поглощения излучения 460, 462 сл., 466
  распределения 116
  Фарадея 425
  электролиза 425 сл.

Известь 406
  белильная 406
  натронная 179
Излучение, законы поглощения 466
Изоморфизм 110, 113, 115
Ингибиторы 373
Индикаторы 196
  адсорбционные 325 сл.
  в бихроматометрии 393
  — броматометрии 412
  влияние концентрации титруемых растворов 260

Индикаторы
— температуры 251 сл.
внешние 369
в редоксиметрии 365
выбор 282
двухцветные 239
интервал перехода окраски 245 сл.
кислотно-основные 238
константа ионизации кажущаяся 246
одноцветные 239
окислительно-восстановительные 366
ошибка белковая 253
— солевая 253
показатель титрования 246, 251
редокс 366
смешанные 255
теория 238 сл.
— ионная 239
— ионно-хромофорная 243
— координационно-ионная 243
— хинофенолятная 243
— хромофорная 240
Индуктор 375
Иод, раствор 402 сл., 409
Иодат калия, раствор 294, 296
Иодиды, определение 328, 333
Иодометрия 198, 395 сл.
Иониты 131
Ионная сила 78
Ионы
разделение 119
— на ртутном катоде 446
Исходные вещества 216

Кадмий, комплексы 337
Каломель 383
Кальций
карбонат, определение Ca 175, 387
— — CO_2 179
комплексы 337
определение в воде 303
— в присутствии магния 185
— гравиметрическое 175
— комплексонометрическое 339
Катализаторы 373
Катиониты 132
Катод ртутный 446
капающий 452
Католит 450
Качественный анализ 9
Квартование 46
Кварцевая посуда 45
Кислотно-основное титрование 198, 232 сл.
Кислоты 233
многоосновные, титрование 272
определение алкалиметрическое 307 сл.
— иодометрическое 399
сильные, титрование основаниями сильными 256 сл.
— — — слабыми 267 сл.
слабые, титрование основаниями сильными 261 сл.
— — — слабыми 270 сл.
смеси, титрование 272
Ключ электролитический 346
Коагуляция 99, 105
Колбы мерные 200, 205
проверка емкости 208
Количественный анализ 9, 11
вычисление результатов 58 сл.
методы 11 сл.
обработка результатов 53 сл.
ошибка 47 сл.
Коллектор 109
Колориметрия 459
Колориметры погружения 476
Комплексные соединения 75
Комплексон III 315, 337
Комплексонометрия 336 сл., 478
Комплексоны 315, 337
Комплексообразование 94 сл., 460
метод титрования 198, 314 сл.
Комплексы 75
константы образования 337
Кондуктометрический анализ 13, 196
Кондуктометрическое титрование 196
Константа
гидролиза 263
ионизации индикаторов, кажущаяся 246
— слабых кислот 86
нестойкости 95
образования комплексов 337
равновесия реакций окисления—восстановления 357
устойчивости 95
Концентрация
выраженная через титр 193, 210, 226
нормальная 210, 223
процентная 219
эмпирическая 215
Концентрирование 109
Коэффициент
активности 77 сл.
обогащения 117
распределения 117
светопоглощения молярный 461, 462
Крахмал, приготовление раствора 404
Крезоловый пурпурный 249 сл.
Кривая(ые)
вольт-амперная 13, 452
титрования 256
— кислотно-основного 256 сл.
— комплексонометрического 338
— окислительно-восстановительного 359
— по методу осаждения 315
— спектрофотометрического 478
чувствительности весов 30
Кристаллический фиолетовый 249 сл.
Кристаллогидраты 161
Кристаллы
зародышевые 98
изоморфные 116
первичные 98
смешанные 42, 115
Купферон 128, 447

Лакмоид 248
Лакмус 239, 249 сл.
Литр 199

Магнезиальная смесь 185
Магний
гидроокись 85
комплексы 337
определение в воде 303
— в присутствии кальция 185
— гравиметрическое 182
— комплексонометрическое 339
— оксихинолиновым методом 414
Макроанализ 14
Марганец
комплексы 337
определение редоксиметрическое 390
— спектрофотометрическое 494
Маскировка 70, 94
Маскирующие агенты 94
Масса тела, приведение к истинному значению (в пустоте) 33, 35 сл.

Медь
комплексы 337
определение иодометрическое 408
— методом внутреннего электролиза 451
— электрогравиметрическое 440
— — в присутствии Ni 444
Менделеева способ взвешивания 35
Мениск 201
Меркуриметрия 315, 335
Меркурометрия 314, 333
Металлиндикаторы 338 сл.
Металлы
определение электрогравиметрическое 421 сл.
разделение электролитическое 432
Метиловый красный 245, 249 сл.
Метиловый оранжевый 244, 249 сл.
Микроанализ 134
Микрокомпонент 109
Миллиграмм-эквивалент 213
Миллилитр 199
Множитель аналитический 155
Молибден (VI)
определение редоксиметрическое 386
— экстракционно-фотометрическое 490
Монохроматоры 459
Мора метод 321, 329 сл.
Мора соль, определение железа 172
Мурексид 340
Мытье посуды 46 сл.
Мышьяк
определение броматометрическое 413
— иодометрическое 409

Навеска(и)
взятие 134 сл.
отдельные, метод 218
Надежность статистическая 54
Напряжение
разложения 426 сл.
Натрий
арсенит, определение As 409
карбонат 232, 294, 296
— определение в присутствии NaOH 300
Нейтрализация 198, 232 сл.
Нейтральный красный 249 сл.
Нернста уравнение 351, 428
Нефелометрия 12, 458
Никель
комплексы 337
определение гравиметрическое 187
— спектрофотометрическое 493
— электрогравиметрическое в присутствии Cu 444
Нитрамин 252
Нитрат ртути (I), раствор 334
Нитрат ртути (II), раствор 336
Нитрат серебра, раствор 329
Нитриты
определение редоксиметрическое 382, 387
α-Нитрозо-β-нафтол 123
Нитрозофенилгидроксиламин, аммонийная соль см. Купферон
Нитропруссид натрия 335
n-Нитрофенол 241
Нормальность 210, 223
Носитель 109

Обмен ионный 132
Образцы стандартные 217
Объемный анализ см. Титриметрический анализ
Объемы, измерение 199
Окисление — восстановление 343 сл.
константа равновесия 357
метод титрования 198, 343 сл.
Окислители 343
определение иодометрическое 397
Окклюзия 110, 113 сл.
Оксин см. 8-Оксихинолин
8-Оксихинолин 126, 174, 414
Ома законы 436
Осадители
выбор 66
количество 70
неорганические 120
органические 123
скорость приливания 115
специфические 69
Осадки 66 сл.
аморфные 67, 98 сл.
высушивание 149
кристаллические 98
образование 98, 101, 105
прокаливание 149
— без фильтра 153
— с фильтром 152
промывание 144 сл.
растворимость см. Растворимость осадков
свойства 98, 101, 105
скрытокристаллические 99, 107
«старение» 100, 103
Осаждаемая форма 66 сл.
Осаждение 65, 140 сл., 314 сл.
гидроокисей 84 сл
гомогенное 102
малорастворимых солей кислот сильных 92
— — — слабых 86
метод титрования 198, 314 сл.
последующее 108
Основания 233
сильные, титрование кислотами сильными 256 сл.
— — — слабыми 261 сл.
слабые, титрование кислотами сильными 267 сл.
— — — слабыми 270 сл.
Отгонка 65
Отклонение
среднее квадратичное 54
стандартное 54
Очистка вещества от примесей 42
Ошибка(и)
абсолютные 51
белковая 258
в анализе 47 сл.
водородная 287 сл.
гидроксильная 287 сл.
зависящая от применяемых приборов и реактивов 48
индивидуальные 48
индикаторные 287 сл.
капельная 214
кислотная 287 сл.
компенсация 53
методические 48
нормальное распределение 53
оперативные 48
основная 287
относительные 51
психологические 40
систематические 48, 50
случайные 49
солевая 253
щелочная 288

Панета — Фаянса — Гана правило 112
Пентацианонитрозоферрат натрия 335
Пептизация 146
Перегонка 43
Перекись водорода, определение 382, 386
Перекристаллизация 42
Перенапряжение на электродах 429 сл.
Переосаждение 118
Пересыщение относительное 100
Перманганат калия, раствор 379 сл.
Перманганатометрия 198, 378 сл.
Печи электрические 152
Пипетирование метод 218
Пипетки 200, 205
  для калибрования бюреток 209
  измерительные 205
  капельные 206 сл.
  проверка емкости 209
Пирекс 44
Плавни 137
Платиновая посуда 45
Плотности оптические 462
  аддитивность 465
Поглощение излучения
  законы 460, 462 сл.,
  — несоблюдение 466
  измерение 474 сл.
  коэффициент 461, 462
Показатель
  водородный см. Водородный показатель
  гидроксильный см. Гидроксильный показатель
Поликремневые кислоты, сплавление 138
Полиэтиленовая посуда 45
Полуволна, потенциал 452
Полумикрометод 14
Поляризация
  концентрационная 428
  электродвижущая сила 427
  электрохимическая 427
Полярограмма 13, 452
Полярограф 454
Полярографический метод анализа (полярография) 13, 452 сл.
Помутнения равного метод 319
Посуда
  лабораторная 44 сл.
  мерная, проверка емкости 207
Потенциалы
  влияние концентрации 351
  — pH 351, 354
  нормальные 345
  окислительно-восстановительные 343 сл.
  полуволны 452
  разложения 431
  реальные 350
  стандартные 345, 424
  формальные 350
Потенциометрический анализ 13
Правильность результатов анализа 50 сл.
Призмы диспергирующие 470
Проба
  на полноту промывания 149
  средняя 42
  — отбор 43 сл.
Пробирки колориметрические 475
Прозрачность раствора 462
Произведение ионное 71
Прокаливание 149, 152 сл.
Промахи 49
Промывалки 147
Промывание осадков 144 сл.
  веществами, подавляющими гидролиз 146
  водой 146
  осадителем 144
Промывание осадков
  с декантацией 147
  электролитом 146
Промывные жидкости 144
Пропаривание посуды 47
Протолитическая теория 233
Пурпуровая кислота, аммонийная соль 340
pH, определение 486 сл.
pH-Индикаторы 238 сл.

Равновесие адсорбционное 111
Радиометрический анализ 13
Разбавления метод 475
Разновески 17 сл.
  проверка 36
Распределения закон 116
Растворение 136 сл.
Растворимость осадков
  влияние комплексообразования 94 сл.
  — одноименных ионов 73 сл.
  — pH 84
  — растворителя 82
  — температуры 82 сл.
  — электролитов 76 сл.
Растворы
  буферные 280
  нормальные 213
  нулевые 460
  рабочие 216
  с приготовленным титром 215
  стандартизированные 216
  стандартные 215
  с установленным титром 216
  титрованные 194
  — приготовление 215
  точные 215
  эмпирические 215
  эталонные 477
Реагенты возникающие, метод 102
Реакции
  в титриметрическом анализе 194 сл.
  индуцированные 374
  окисления — восстановления 341 сл.
  — — — направление 343
  — — — скорость 370
  сопряженные 374
  фотометрические 460
  — оптимальные условия 480
Редоксиметрия 198, 343 сл.
Редуктор 384
Рейнгарда — Циммермана смесь 376, 383
Рейтер 18
Рекристаллизация 104
Рентгеноструктурный анализ 10
Решетки дифракционные 470
Роданид аммония, раствор 330
Роданиды, определение 328, 333
Родонометрия 323 сл.
Ртути окись 294, 296

Светопропускание растворов 462
Светофильтры 470
«Свидетель» 254
Сера, определение 165
Серебро
  комплексы 337
  определение 323, 330
Серии стандартные, метод 476
Сероводород, определение 411
Скачок титрования
  в методе комплексообразования и осаждения 317
  — — нейтрализации 258 сл.
  — — окисления — восстановления 360 сл.

Слой поглощающий, метод измерения его толщины 476
Сода см. Натрия карбонат
Солевой эффект 75 сл., 93
Соли, титрование 282
Сольватация 105
Соляная кислота
  определение в присутствии H_3BO_3 308
  растворы 294 сл.
Соосаждение 107 сл.
  микрокомпонента 109
  с коллектором 109
  уменьшение 117
Спектр электромагнитный 458
  поглощение 460
Спектроскопия абсорбционная 458
Спектрофотометрическое титрование 477 сл.
Спектрофотометрия см. Фотометрический анализ
Спектрофотометры 459, 470, 473 сл.
Сплавление 136
Среднее арифметическое 54
Стандартные вещества 216
«Старение» осадков 100
Стекло 44
Стронций, комплексы 337
Сублимация 42, 402
Сулема 382
Сульфаты растворимые, определение серы 165
Сульфиды
  определение 411
  осаждение 120
Сульфиты, определение 410
Сурьма, определение 413

Таутомерия 241
Таутомеры 241
Тетраборат натрия, раствор 232, 394
Тигли 138
  Гуча 144
  очистка 47
  фильтрующие 143
Тимолфталеин 249 сл.
Тиосульфат натрия, раствор 401 сл.
Титан, определение 446
Титанометрия 198
Титр 193, 210
  по определяемому веществу 226
Титриметрический анализ 12, 193 сл.
  вычисления 223 сл.
  измерения объемов 199 сл.
  классификация методов 197
  требования к реакциям 194
Титриметры фотометрические 479
Титрование 194, 199
  аргентометрическое 314 сл.
  безындикаторное 365
  бихроматометрическое 198, 392 сл.
  броматометрическое 198, 412 сл.
  влияние адсорбции 325
  до точки просветления 320
  иодометрическое 198, 395 сл.
  кислотно-основное 198, 232 сл.
  колориметрическое, визуальное 476
  комплексонометрическое 336, 478
  кондуктометрическое 196
  кривые см. Кривые титрования
  меркуриметрическое 315, 335
  меркурометрическое 314, 333
  обратное 199, 286
  окислительно-восстановительное 198, 343 сл.
  ошибки 195
  — индикаторная 287 сл.
Титрование
  — капельная 214
  перманганатометрическое 198, 378 сл.
  показатель 246, 251
  по методу замещения 199
  — — комплексообразования 314 сл.
  — — Мора 321 сл., 329 сл.
  — — осаждения 198, 314 сл.
  — остатку 199, 286
  — Фольгарду 321 сл.
  порядок 253
  прямое 199
  роданометрическое 323 сл., 331
  с адсорбционными индикаторами 327
  скачок 258 сл., 317, 360 сл.
  со «свидетелем» 254
  спектрофотометрическое 477 сл.
  способы 215 сл.
  точка эквивалентности 195 сл., 319
Ток
  диффузионный 453
  плотность 427, 436
  предельный 453
Торий, комплексы 337
Точка
  изоэлектрическая 326
  эквивалентности 195
  — фиксирование 195 сл., 319
Точность определения 50 сл.
  проверка 163
Треугольник фарфоровый 151
Тропеолин 00 249 сл.
Трубки фильтрующие 143
Турбидиметрия 458

Угольная кислота, нейтрализация 278
Ультрамикроанализ 134
«Уравнивания» метод 476
Уротропин 310

Фазовый анализ 9
Фактор пересчета 155, 169
Фарадея
  законы 425
  число 425
Фарфоровая посуда 45
о-Фенантролин, Fe^{2+}-комплекс 369
Фенилантраниловая кислота 368 сл.
Феноловый красный 249 сл.
Фенолфталеин 239, 244, 248 сл.
Ферроин 368 сл.
Физико-химические методы анализа 14
Физические методы анализа 14
Фиксаналы 218
Фильтрование 140 сл.
Фильтры
  баритовые 141
  беззольные 140
Флуоресцеин 328
Фольгарда метод 321 сл.
Фон в полярографии 455
Фосфорная кислота
  константа ионизации 276
  нейтрализация 273 сл.
Фотоколориметры 471
Фотометр ФМ 477
Фотометрический анализ (фотометрия) 12, 458 сл.
  аппаратура 469 сл.
  дифференциальный 460, 469, 479
  измерение поглощения излучения 474
  расчет концентраций 474
  точность измерений 467 сл.
Фотоэлектроколориметры 459, 470 сл.

Фотоэлементы 470
Фторометрия 198

Химические методы анализа 14
Хлор
  определение 170
  — активного 406
Хлориды
  определение аргентометрическое 315 сл.
  — меркуриметрическое 335
  — меркурометрическое 333
  — по методу Мора 323
  — роданометрическое 324
  — с адсорбционными индикаторами 328 сл., 332
  — хлора 170
Холостой опыт 58
Хром, определение 386
Хроматографический анализ (см. также Хроматография) 130 сл.
Хроматографическое разделение 130
Хроматография
  адсорбционная 130
  ионообменная 131 сл.
  осадочная 131
Хромовая смесь 46
Хромофоры 240

Цементация 450
Цериметрия 198
Цианиды, определение 336
Цилиндры
  колориметрические 475
  мерные 206
Цинк
  амальгамированный 384
  комплексы 337
Цирконий, определение 489
Цифры значащие 59

Часовое стекло 23
Частота излучения 458
Чернь платиновая 346
Число
  волновое 458
  Фарадея 425
Чугаева реактив 187

Шкафы сушильные электрические 150
Штатив для пипеток 204 сл.

Щавелевая кислота 233
Щелочи (см. также Основания) определение в растворе 299
Щипцы тигельные 151

ЭДТА 337
ЭДТУ 337
Эквивалент электрохимический 426
Эквивалентности точка 195
  фиксирование 195 сл., 319
Эксикатор 24
Экстрагирование 128
Экстракционно-фотометрический метод 481, 484
Экстракция многократная 129
Электрогравиметрический анализ 13, 421 сл.
Электрод(ы) 346, 440
  водородный, нормальный 346
  в электрогравиметрическом анализе 421 сл.
  для внутреннего электролиза 448
  перенапряжение 429 сл.
  платиновый 346
  ртутный 436, 452
  сетчатые 422, 436 сл.
Электролиз 422 сл.
  влияние pH 434
  внутренний 448 сл.
  законы 425
  плотность тока 436
  с контролируемым потенциалом 439
  с ртутным катодом 447
  ускоренный 436
  установка для проведения 440 сл.
Электролитическая диссоциация, теория 239
Электрохимические методы анализа 13, 421 сл.
Элемент(ы)
  гальванический 427
  установленное содержание 57
Эозин 327
Эриохром черный Т 338
Этилендиаминтетрауксусная кислота 337
  натриевая соль 315, 337
Эффект растворения тепловой 83
ЭХЧ-Т 338

Янтарная кислота 233

Владимир Николаевич Алексеев

Количественный анализ

Редактор *Л. Н. Овсянникова*
Технический редактор *Г. И. Косачева*
Корректор *Л. Ф. Дурасова*

Т-12029. Сдано в наб. 25/IV 1972 г. Подп. в печ. 5/X 1972 г. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Типогр. бумага № 2. Усл. печ. л. 31,5. Уч.-изд. л. 33,78. Тираж 165 000 экз. (в т. ч. 15 000 экз. допеч.). 2-й завод 45 001—165 000 экз. Зак. № 336. Цена 1 р. 29 к.

Издательство «Химия». 107076, Москва, Б-76, ул. Стромынка, 23, корп. 4

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Главполиграфпрома Государственного Комитета Совета Министров
СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Измайловский проспект, 29.

derevyaha