

1. Аналитическая химия, её задачи и виды химического анализа
2. Методы анализа, их классификация
3. Классификация методов анализа по массе и объёму взятого для анализа вещества
4. Классификация методов анализа от объекта контроля и цели на производстве
5. Химические методы анализа, их классификация
6. Физико-химические методы анализа, их классификация
7. Общее понятие о растворах
8. Процесс растворения
9. Классификация растворов по растворимости
10. Классификация растворов по количеству растворённого вещества
11. Буферные растворы и их значение
12. Теория электролитической диссоциации
13. Сущность гидролиза и типы гидролиза солей
14. Сущность и методы качественного анализа
15. Качественные реакции и требования к ним
16. Химические реактивы
17. Сущность и методы количественного анализа
18. Ошибки в количественном анализе
19. Сущность и методы гравиметрического анализа
20. Требования к осадкам в гравиметрическом анализе
21. Химическая посуда в гравиметрическом анализе
22. Оборудование в гравиметрическом анализе
23. Средняя проба, отбор средней пробы
24. Взвешивание и растворение навески
25. Осаждение, условия осаждения
26. Загрязнение осадков
27. Созревание осадка
28. Центрифугирование
29. Проба на полноту осаждения
30. Фильтрование и промывание осадка
31. Высушивание и прокаливание осадка

32. Сущность и методы титриметрического анализа
33. Методика титрования
34. Способы титрования
35. Химическая посуда в титриметрическом анализе
36. Правила работы с посудой в титриметрическом анализе
37. Реакции, применяемые в титриметрическом анализе
38. Приготовление стандартных растворов по навеске
39. Приготовление стандартных растворов из фиксаналов
40. Сущность и методы кислотно-основного титрования
41. Индикаторы кислотно-основного метода
42. Выбор индикатора для кислотно-основного титрования
43. Сущность и методы окисления-восстановления
44. Окислительно-восстановительные реакции
45. Окислительно-восстановительное титрование
46. Основы метода комплексонометрии
47. Характеристика комплексных соединений

1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ЕЕ ЗАДАЧИ И ВИДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Аналитическая химия — наука о методах определения химического состава и химической структуры веществ.

Состав веществ имеет качественную и количественную характеристики. Установить состав вещества — значит определить, какие компоненты (элементы, ионы, молекулы и т.д.) образуют это вещество и в каких соотношениях.

Структура веществ — это порядок расположения атомов и их химической связи между молекулами или ионами веществ.

Определить структуру — значит раскрыть этот порядок и выявить химическую связь между компонентами вещества.

Например, качественный состав воды H_2O — это водород и кислород, а количественный состав — 11,1 % водорода и 88,9% кислорода.

Определение качественного и количественного состава веществ, их структуры проводят методами химического анализа.

Следовательно, аналитическая химия является наукой, создающей методы химического анализа.

Химический анализ в зависимости от решаемых аналитических задач подразделяют на качественный, количественный и структурный.

Задача качественного анализа — обнаружение компонентов веществ (элементов, ионов, молекул, функциональных групп).

Качественному анализу могут подвергаться и неорганические, и органические соединения. При анализе неорганических соединений определяют, какие ионы, молекулы составляют анализируемое вещество. При анализе органических соединений находят непосредственно отдельные химические элементы, например серу, углерод, азот или функциональные группы.

Задача количественного анализа — определение количественного содержания компонентов или их соотношений друг к другу. Количественному анализу должен предшествовать качественный.

Задачи структурного анализа — исследование структуры веществ.

Важнейшей проблемой предприятий общественного питания является массовый переход данной системы на централизованное снабжение предприятий полуфабрикатами с максимальной

степенью готовности. Расширение централизованного производства продукции общественного питания требует решения ряда задач по улучшению технологии приготовления пищи и повышению качества выпускаемой продукции. Предприятия общественного питания должны обеспечить потребителей вкусной, здоровой и разнообразной пищей, приготовленной в соответствии с установленными рецептурами и технологией. Полуфабрикаты, готовые блюда и кулинарные изделия, вырабатываемые предприятиями общественного питания, должны быть подвергнуты контролю, который бы гарантировал их доброкачественность и полноту вложения сырья.

В комплексе мероприятий по повышению качества продукции важным звеном служит совершенствование контроля на предприятиях общественного питания, улучшение методов и средств, при помощи которых производится проверка качества сырья, полуфабрикатов и готовых изделий, а также строгое соблюдение режимов технологических процессов в соответствии с действующими стандартами, рецептурами и технологическими инструкциями.

Без систематического постадийного химического контроля невозможно обеспечить нормальный режим технологического процесса производства продуктов питания. На производстве с помощью химического анализа решаются следующие задачи : 1) устанавливается качество сырья и его пригодность для выпуска данного вида продукции; 2) подбирается рецептура сырьевой смеси; 3) контролируется и регулируется состав полупродукции; 4) определяется качество готовой продукции; 5) проводится химический анализ отходов производства в целях их утилизации.

2. МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ.

Химический анализ исследуемых веществ осуществляют с помощью химических, физических и физико-химических методов.

Химические методы основаны на использовании химических реакций, сопровождающихся наглядным внешним эффектом, например изменением окраски раствора, растворением или выпадением осадка, выделением газообразного продукта.

Физические и физико-химические методы, в отличие от химических, называют инструментальными, так как для проведения

анализа применяют аналитические приборы и аппараты, регистрирующие физические свойства веществ или изменения этих свойств.

При проведении анализа **физическим методом** не используют химические реакции, а измеряют какое-либо физическое свойство вещества, которое является функцией его состава. Например, в спектральном анализе исследуют спектры излучения, возникающие при внесении вещества в пламя горелки, электрической дуги и т. д. По наличию в спектре линий, характерных для данных элементов, определяют присутствие этих элементов в исследуемом веществе, а по яркости линий — об их количественном содержании.

При проведении анализа **физико-химическим методом** состав вещества определяют на основании измерения какого-либо физического свойства с помощью химической реакции.

Например, в колориметрическом анализе содержание ионов или молекул устанавливают по степени поглощения светового потока, прошедшего через окрашенный раствор.

По сравнению с химическим методом анализа физические и физико-химические методы позволяют одновременно устанавливать качественный и количественный состав веществ быстро и точно. Это дает возможность автоматизировать анализ и проводить его на больших расстояниях (например, при исследовании проб грунта на дне океана или атмосферы других планет).

Для обеспечения контроля химического состава сырья, полу-продуктов и готовой продукции по ходу автоматизированного технологического процесса применяют методы экспресс-анализа. Обеспечение экспрессности определений тесно связано с его автоматизацией. Например, в современном сталеплавильном производстве широко используют конвертерную плавку, которая длится 20—30 мин. Химические методы анализа (ручные) по ходу плавки из-за трудоемкости здесь непригодны. Нужны способы, позволяющие оценить содержание главных элементов за считанные секунды или минуты. Так, эмиссионный спектральный анализ с помощью автоматических квантометров позволяет определить большое число элементов за несколько минут. Использование ЭВМ в сочетании с такими квантометрами дает возможность быстро

обработать результаты анализа и внести соответствующие поправки.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПО МАССЕ И ОБЪЁМУ ВЗЯТОГО ДЛЯ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА.

Таблица 1. Классификация методов анализа по массе и объёму взятого для анализа вещества

Название	Новое название	Масса и объём исследуемого вещества	
		г	мл
Макроанализ	Грамм-метод	1-10	1-100
Полумикроанализ	Сантиграмм-метод	0,05-0,5	1-10
Микроанализ	Миллиграмм-метод	10^{-6} - 10^{-3}	10^{-4} - 10^{-1}
Ультрамикроанализ	Микрограмм-метод	10^{-9} - 10^{-6}	10^{-6} - 10^{-4}
Субмикроанализ	Нанограмм-метод	10^{-12} - 10^{-9}	10^{-10} - 10^{-7}
Субультрамикроанализ	Пикограмм-метод	10^{-12}	10^{-10}

4. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ОТ ОБЪЕКТА КОНТРОЛЯ И ЦЕЛИ НА ПРОИЗВОДСТВЕ.

В зависимости от объекта контроля и цели на производстве различают:

- маркировочные,
- проверочные {контрольные или арбитражные),
- текущие анализы.

Маркировочные анализы предназначены для установления химического состава сырья, потребляемого предприятиями, полупродуктов производства и готовой продукции. Они служат для установления сорта анализируемого материала.

Контрольные анализы проводят при необходимости проверки или уточнения

результатов маркировочных анализов с применением тех же методов, но более тщательно и точно. *Арбитражные анализы* по своему характеру являются контрольными анализами. Их

проведение обусловлено расхождениями в результатах, полученных поставщиком и потребителем продукции. Текущие анализы необходимы для контроля за производственным процессом, внесения в него своевременных корректив и обеспечения правильного режима протекания. Такие анализы выполняют быстро и своевременно, осуществляя так называемый *экспресс-анализ*. Для этих целей используют прямые, легко поддающиеся автоматизации методы, например в металлургии — атомно-эмиссионные и рентгено-спектральные.

5. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ.

Задача качественного анализа — обнаружение компонентов веществ (элементов, ионов, молекул, функциональных групп). Качественному анализу могут подвергаться и неорганические, и органические соединения. При анализе неорганических соединений определяют, какие ионы, молекулы составляют анализируемое вещество. При анализе органических соединений находят непосредственно отдельные химические элементы, например серу, углерод, азот или функциональные группы.

Задача количественного анализа — определение количественного содержания компонентов или их соотношений друг к другу. Количественному анализу должен предшествовать качественный. К количественному анализу относятся гравиметрический и титриметрический. В гравиметрическом анализе важнейшее значение имеет точное измерение массы определяемого компонента, а в титриметрическом — точное измерение объема реактива известной концентрации, затраченного на данное определение.

Задачи структурного анализа — исследование структуры веществ.

С помощью химического анализа можно решить следующие задачи:

1. выяснить природу исследуемого вещества, т. е. установить происхождение данного вещества (органическое или неорганическое) ;
2. определить состав и содержание основного компонента и посторонних примесей в данном образце;
3. установить химическую формулу неизвестного соединения;

4. установить структуру вещества.

6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ.

Физико-химические методы анализа, как и химические методы, основаны на проведении той или иной химической реакции. В физических методах химические реакции отсутствуют или имеют второстепенное значение, хотя в спектральном анализе интенсивность линий всегда существенно зависит от химических реакций в угольном электроде или в газовом пламени. Поэтому

6

иногда физические методы включают в группу физико-химических методов, так как достаточно строгого однозначного различия между физическими и физико-химическими методами нет и выделение физических методов в отдельную группу не имеет принципиального значения.

Точность физико-химических методов сильно колеблется в зависимости от метода. Наиболее высокой точностью (до 0,001%) обладает *кулометрия*, основанная на измерении количества электричества, которое затрачивается на электрохимическое окисление или восстановление определяемых ионов или элементов. Большинство физико-химических методов имеют погрешность в пределах 2-5 %, что превышает погрешность химических методов анализа. Однако такое сравнение погрешностей не вполне корректно, так как оно

Среди физико-химических методов наибольшее практическое применение имеют спектральные и другие оптические методы; электрохимические и хроматографические методы анализа.

Наиболее обширной по числу методов и важной по практическому значению является группа спектральных и других оптических методов. Эти методы основаны на взаимодействии веществ с электромагнитным излучением. Известно много различных видов электромагнитных излучений: у-лучи, рентгеновское излучение, ультрафиолетовое, видимое, инфракрасное, микроволновое и радиочастотное. В зависимости от типа взаимодействия электромагнитного излучения с веществом оптические методы классифицируются следующим образом.

На измерении эффектов поляризации молекул вещества основаны рефрактометрия, интерферометрия и поляриметрия.

Анализируемые вещества могут поглощать электромагнитное излучение и на основе использования этого явления выделяют группу абсорбционных оптических методов.

Поглощение света атомами анализируемых веществ используется в атомно-абсорбционном анализе. Способность поглощать свет молекулами и ионами в ультрафиолетовой,

видимой и инфракрасной областях спектра позволила создать молекулярно-абсорбционный анализ (колориметрию, фотоколориметрию, спектрофотометрию, ИК-спектроскопию).

Поглощение и рассеяние света взвешенными частицами в растворе (суспензии) привело к появлению методов турбидиметрии и нефелометрии.

Методы, основанные на измерении интенсивности излучения, возникающего в результате выделения энергии возбужденными молекулами и атомами анализируемого вещества, называются эмиссионными методами. К молекулярно-эмиссионным методам относят люминесценцию (флуоресценцию), к атомно-эмиссионным - эмиссионный спектральный анализ и плазменную фотометрию.

7. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О РАСТВОРАХ .

Растворы играют важную роль в природе и технике. Многие технологические процессы, например получение соляной кислоты, большинства солей,

выделение и очистка редких металлов, окрашивание тканей и т. д. протекают в растворах. Сложные физико-химические процессы, происходящие в организме человека и животных, также протекают в растворах. Совокупность веществ, принимающих участие в данном физико-химическом процессе, называется с и с т е м ой. Система может быть гомогенной (однородной) и гетерогенной (неоднородной). Г о м о г е н н а я с и с т е м а - система, в которой составляющие ее части не отделены поверхностью раздела. Все участки гомогенной системы однородны по составу и свойствам. Примерами гомогенной системы являются смеси газов, ненасыщенный раствор соли в каком-либо растворителе и др. Г е т е р о - г е н н а я с и с т е м а - система, которая состоит из одной, двух или нескольких однородных частей, отделенных друг от друга поверхностями .раздела и отличающихся по своему составу и свойствам. Примером гетерогенной системы является насыщенный раствор любой соли и выпавший из него осадок, две несмешивающиеся жидкости (вода - масло), многие металлические сплавы и др. Составные части системы называются к о м п о н е н т а м и. Гомогенная часть системы называется фазой. Фаза агрегатное состояние вещества; она может быть жидкой, твердой и газообразной. Гомогенная

система образует одну фазу (например, смесь газов). Гетерогенная система может иметь две, три и более фаз. Например, лед – вода - пар представляет собой трехфазную гетерогенную систему. Раствор - гомогенная однофазная система, состоящая из нескольких компонентов. Компонентами раствора являются растворитель и одно или несколько растворенных веществ, которые равномерно распределены в растворителе в виде молекул или ионов. Растворителем считают тот компонент, который в чистом виде существует в том же агрегатном состоянии, что и раствор, но содержание которого преобладает в данной системе. Например, воздух - это раствор кислорода, углекислого газа, паров воды, благородных и других газов в азоте, так как содержание азота в воздухе составляет 78 %. Наибольшее значение в аналитической химии имеют растворы, в которых растворителем является жидкость. Важнейшим растворителем служит вода.

8. ПРОЦЕСС РАСТВОРЕНИЯ.

Растворение - это сложный физико-химический процесс. При физическом процессе происходит разрушение структуры растворяемого вещества и распределение его частиц между молекулами растворителя. Химический процесс - это взаимодействие молекул растворителя с частицами растворенного вещества. В результате этого взаимодействия образуются *сольваты*. Если растворителем является вода, то образующиеся сольваты называются *гидратами*. Процесс образования сольватов называется *сольватацией*, процесс образования гидратов - *гидратацией*. При упаривании водных растворов образуются кристаллогидраты - это кристаллические вещества, в состав которых входит определенное число молекул воды (кристаллизационная вода).

Физический процесс идет с *поглощением* энергии, химический - с *выделением*. Если в результате гидратации (сольватации) выделяется больше энергии, чем ее поглощается при разрушении структуры вещества, то растворение - *экзотермический* процесс. Если для разрушения структуры вещества надо больше энергии, чем ее выделяется при гидратации, то растворение - *эндотермический* процесс.

Количество энергии, которое выделяется или поглощается при растворении, называется *тепловым эффектом растворения*.

9. КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ ПО

РАСТВОРИМОСТИ

Каждое вещество характеризуется определенной растворимостью в данном растворителе.

Растворимость - свойство вещества растворяться в воде или другом растворителе. В воде могут растворяться твердые вещества (сода, сахар и др.), жидкости (спирт и др.) и газообразные вещества (сероводород, аммиак и др.). Растворимость P выражают массой вещества, которую при данной температуре можно растворить в 100 г растворителя. Это число и называют *растворимостью вещества*. Иногда растворимость выражают количеством растворенного вещества в 1 л раствора (моль/л). Растворимость зависит от природы вещества, растворителя, температуры и давления. Если растворение вещества происходит с поглощением теплоты, то повышение температуры приводит к увеличению растворимости. И наоборот, если при растворении вещества теплота выделяется, то повышение температуры приводит к уменьшению растворимости. Для большинства твердых веществ с повышением температуры растворимость значительно увеличивается. Растворимость газообразных веществ с повышением давления увеличивается, а с повышением температуры понижается. Изменение давления на растворимость твердых веществ в воде практически не влияет. В природе нет абсолютно нерастворимых веществ. Все вещества по растворимости в воде делят на три группы: хорошо растворимые, малорастворимые, практически нерастворимые. Последние называют нерастворимыми веществами. Если в 100 г воды растворяется более 1 г вещества, то такое вещество называют *хорошо растворимым* (р). Если в 100 г воды растворяется менее 1 г вещества – *мало растворимым* (м), если растворяется менее 0,01 г вещества - *нерастворимым* (н) .

10. КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ ПО КОЛИЧЕСТВУ РАСТВОРЁННОГО ВЕЩЕСТВА.

При растворении веществ могут образоваться насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные растворы.

Раствор, в котором на 100 г растворителя приходится масса растворенного вещества, равная его растворимости, называется *насыщенным*. Раствор, в котором на 100 г растворителя приходится растворенного вещества меньше,

чем его растворимость при данной температуре, называется *ненасыщенным*. В таком растворе при таких же условиях содержится меньше растворенного вещества, чем в насыщенном. Для некоторых твердых веществ возможно существование пересыщенных растворов. Раствор, в котором на 100 г растворителя приходится растворенного вещества больше, чем его растворимость при данной температуре, называется *пересыщенным*. Пересыщенные растворы получают охлаждением растворов, насыщенных при более высокой температуре. Пересыщенные растворы малостабильны (неустойчивы). Они существуют только в состоянии покоя. Сотрясение сосуда, введение в раствор частиц той же соли, потирание о стенки сосуда стеклянной палочкой вызывают выпадение кристаллов. Выпадение вещества в осадок из пересыщенного раствора при понижении температуры называется *кристаллизацией*. При кристаллизации получают более чистое вещество, даже если в растворе содержались примеси. Это объясняется тем, что примеси не выпадают в осадок, так как их концентрация незначительна и раствор по отношению к примесям остается ненасыщенным. На свойстве пересыщенных растворов основан способ очистки твердых веществ, называемый *перекристаллизацией*.

11. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ И ИХ НАЗНАЧЕНИЕ .

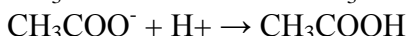
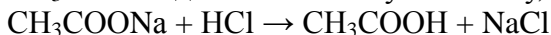
Свойство некоторых растворов сохранять постоянную концентрацию катионов H^+ при разбавлении, а также при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или щелочей называется *буферным действием*.

Растворы, оказывающие буферное действие, называют *буферными растворами*. Буферные растворы представляют собой смесь растворов слабой кислоты с ее солью или слабого гидроксида и его соли. Например, аммонийный буфер - раствор гидрата аммиака и хлорида аммония $NH_3 * H_2O + NH_4Cl$ (pH ~ 9,2), ацетатный буфер раствор уксусной кислоты и ацетата натрия $CH_3COOH + CH_3COONa$ (pH ~ 4,7). Буферные растворы находят широкое применение в химическом анализе, когда по условиям реакции процесс должен протекать при соблюдении точного значения pH, не меняющегося при разбавлении раствора

или при добавлении к нему других реактивов.

Действие буферных растворов основано на том, что ионы или молекулы буфера связывают ионы H^+ или OH^- вводимых в них кислот или щелочей с образованием слабых электролитов.

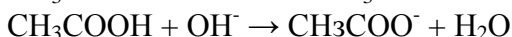
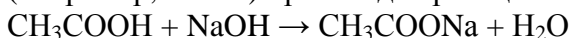
Например, если к ацетатному буферному раствору $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ добавить соляную кислоту, то произойдет реакция:



CH_3COO^- -ионы, взаимодействуя с катионами H^+ соляной кислоты, образуют молекулы уксусной кислоты CH_3COOH . Диссоциация CH_3COOH мала, а от добавления HCl она подавляется еще больше. Концентрация CH_3COOH

увеличивается. Поэтому от прибавления к буферному раствору сильной кислоты концентрация катионов H^+ в растворе практически не изменится, и следовательно, не изменится значение pH раствора.

При добавлении к ацетатному буферному раствору щелочи (например, NaOH) происходит реакция:



Катионы H^+ уксусной кислоты соединяются с OH^- -ионами щелочи, образуя воду. Концентрация кислоты уменьшается.

Вместо израсходованных катионов H^+ вследствие последующей диссоциации CH_3COOH появляются вновь катионы H^+ , в результате чего прежняя концентрация катионов H^+ в буферном растворе восстанавливается до ее первоначальной и значение pH раствора не изменится.

Следовательно, способность буферных растворов поддерживать практически постоянное значение pH основана на том, что отдельные ионы их связывают H^+ - и OH^- -ионы кислот или щелочей, вводимых в раствор (или образующихся в результате реакции). Всякий буферный раствор практически сохраняет постоянство pH лишь до прибавления определенного количества кислоты или щелочи, т. е. обладает определенной буферной емкостью.

Буферной ёмкостью называется то предельное количество (моль) сильной кислоты или щелочи, которое можно добавить к буферному раствору, чтобы pH его изменился не более чем на

единицу.

Следовательно, при прибавлении к буферным растворам небольших количеств кислоты или щелочи рН раствора не изменяется. Добавление к буферным растворам больших количеств сильной кислоты или щелочи вызывает заметное изменение рН раствора.

Ацетатный буферный раствор ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) при меняют при осаждении осадков, не осаждаемых в сильноокислых или щелочных растворах. Например, катион Ba^{2+} обнаруживают в исследуемом растворе и отделяют раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в слабокислой среде в присутствии ацетатного буфера при рН ~ 5 .

12. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ.

Теорию электролитической диссоциации разработал и изложил в 1887 г. С. Аррениус. Все вещества делят на электролиты и неэлектролиты. Водные растворы и расплавы электролитов проводят электрический ток. К электролитам относят кислоты, гидроксиды и соли. К неэлектролитам - большинство органических соединений, растворы и расплавы которых не проводят электрический ток.

При растворении в воде молекулы электролитов диссоциируют на положительные и отрицательные ионы. Положительно заряженные ионы называют к а т и о н а м и, а отрицательно заряженные - а н и о н а м и. Катионы металлов и водорода, а также некоторые комплексные ионы

заряжены положительно (K^+ , H^+ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и т. д.). Анионы гидроксогруппы, кислотных остатков, а также некоторых комплексных соединений заряжены отрицательно (OH^- , SO_4^{2-} , $[\text{Al}(\text{OH})_6]^-$ и т. д.).

При пропускании через раствор электролита электрического тока ионы перемещаются к электродам по двум противоположным направлениям. Достигнув электродов, ионы теряют заряды, превращаясь в свободные атомы. Свойства ионов отличаются от свойств их атомов. Например, атомы хлора образуют газ Cl_2 , который имеет резкий ядовитый запах. Хлорид-ионы Cl^- не имеют запаха и не ядовиты.

Растворы электролитов характеризуются с т е п е н ь ю д и с с о

ц и а ц и и . Диссоциация - обратимый процесс. Как правило, он не протекает до конца. Степень диссоциации представляет собой отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул электролита.

Степень диссоциации определяют опытным путем и выражают в долях единицы или в процентах. Например, $\alpha = 0,6$, или 60 %.

Это означает, что из 100 молекул данного электролита 60 распалось на ионы. Если $\alpha = 0$, то диссоциация не происходит. Если $\alpha = 100$ %, то электролит полностью диссоциирует на ионы.

Степень диссоциации зависит от температуры и концентрации раствора. С повышением температуры α увеличивается. При увеличении концентрации раствора α уменьшается, так как чем ближе друг к другу в растворе находятся катионы и анионы растворенного вещества, тем больше сила их притяжения друг к другу. Расстояние между ионами зависит от концентрации раствора.

По степени диссоциации электролиты делят на две группы: сильные и слабые.

Сильные электролиты практически полностью диссоциируют в растворах. К ним относятся: 1) неорганические кислоты - соляная HCl, иодоводородная HI, бромоводородная HBr, азотная HNO₃, серная H₂SO₄, хлорная HClO₃; 2) гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов (щелочи)-KOH, NaOH, LiOH, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂ и др.; 3) все соли, в том числе считающиеся практически нерастворимыми в воде, так как они в действительности растворяются, но в очень малой степени. Растворы таких солей сильно разбавлены, в них нет недиссоциированных молекул, а есть только ионы, число которых незначительно.

Минеральные кислоты и щелочи являются сильными электролитами только в достаточно разбавленных растворах, так как в концентрированных растворах они диссоциированы слабо.

Слабые электролиты - вещества, которые частично диссоциируют на ионы. К ним относятся: 1) неорганические кислоты - угольная H₂CO₃, кремниевая H₂SiO₃, сернистая H₂SO₃, азотистая HNO₂, фосфорная H₃PO₄, борная H₃BO₃, сероводородная H₂S и др.; 2) малорастворимые в воде гидроксиды металлов, гидрат аммиака и вода; 3) органические кислоты:

уксусная CH₃COOH, щавелевая H₂C₂O₄ и многие

неорганические вещества.

13. СУЩНОСТЬ ГИДРОЛИЗА И ТИПЫ ГИДРОЛИЗА СОЛЕЙ

Как известно, кислые свойства растворам придают катионы H^+ , а щелочные - OH^- -ионы. Растворы средних солей часто имеют кислую или щелочную реакцию, хотя они в своем составе не содержат ионы H^+ или OH^- . Например, раствор KNO_2 имеет щелочную среду, а $Al(NO_3)_3$ - кислую.

Обменная реакция ионов соли с ионами воды, приводящая к образованию слабого электролита, называется гидролизом соли. Для большинства солей гидролиз является обратимым процессом, и только тогда, когда продукты гидролиза уходят из сферы реакции, процесс протекает необратимо, например: $Cr_2S_3 + 6H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

По отношению к воде все соли делят на две группы: 1) подвергающиеся гидролизу; 2) не подвергающиеся гидролизу. Рассмотрим типы солей, подвергающихся гидролизу.

1. Гидролиз солей, образованных катионами слабых гидроксидов и анионами сильных кислот. Гидролиз такого типа солей называют гидролизом по катиону, так как только катионы соли взаимодействуют с OH^- - ионами воды. Рассмотрим гидролиз нитрата аммония NH_4NO_3 , образованного катионом слабого гидроксида NH_4OH и анионом сильной кислоты HNO_3 .

Гидролиз идет по катиону, так как NH_4^+ (катионы слабого гидроксида) будут связывать OH^- -ионы воды с образованием слабого электролита гидроксида аммония NH_4OH :

в сокращенной ионной форме: $NH_4^+ + HOH \leftrightarrow NH_4OH + H^+$

в полной ионной форме: $NH_4^+ + NO_3^- + HOH \leftrightarrow NH_4OH + H^+ + NO_3^-$

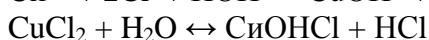
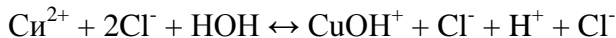
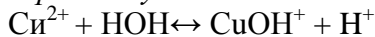
в молекулярной форме: $NH_4NO_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4OH + HNO_3$

Из реакции видно, что произошло взаимодействие катионов NH_4^+ с OH^- -ионами воды. Смещается ионное равновесие диссоциации воды, вследствие чего в растворе накапливаются катионы H^+ , поэтому раствор соли NH_4NO_3 имеет кислую среду.

При гидролизе солей, образованных многокислотными слабыми гидроксидами и сильными кислотами, процесс протекает ступенчато.

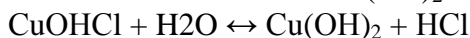
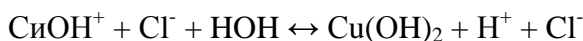
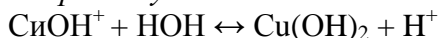
Гидролиз, например, хлорида меди (II) CuCl_2 , образованного катионом слабого гидроксида $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и анионами сильной кислоты HCl , идет по катиону Cu^{2+} и протекает ступенчато, так как Cu^{2+} имеет заряд 2+. Сначала образуется основная соль гидроксохлорид меди (II) CuOHCl :

первая ступень



Затем основная соль продолжает взаимодействовать с водой, получается гидроксид меди (II):

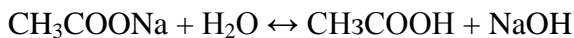
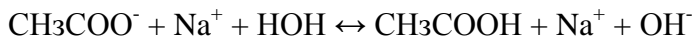
вторая ступень



Вследствие гидролиза в растворе накапливаются катионы H^+ , поэтому раствор соли CuCl_2 имеет кислую среду.

2. Гидролиз солей, образованных катионами сильных гидроксидов и анионами слабых кислот. Гидролиз этого типа солей называют гидролизом по аниону, так как только анионы соли взаимодействуют с катионами H^+ воды.

Гидролиз, например, ацетата натрия CH_3COONa , образованного катионом сильного гидроксида NaOH и анионом слабой уксусной кислоты CH_3COOH , идет по аниону, так как CH_3COO^- ион будет связывать катион H^+ воды с образованием слабой уксусной кислоты CH_3COOH :



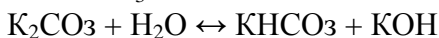
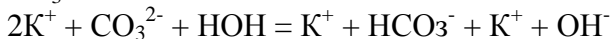
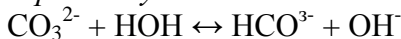
В результате гидролиза в растворе накапливаются OH^- - ионы, поэтому раствор соли CH_3COONa имеет кислую среду.

Водные растворы солей, образованных многоосновными слабыми кислотами и сильными основаниями, гидролизуются ступенчато, образуя в качестве промежуточных продуктов кислые соли. Растворы таких солей имеют щелочную среду.

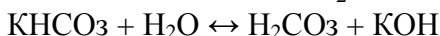
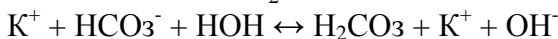
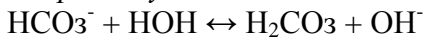
Рассмотрим гидролиз карбоната калия K_2CO_3 , образованного катионами сильного гидроксида KOH и анионом слабой кислоты H_2CO_3 .

Анион CO_3^{2-} - имеет заряд 2-, поэтому гидролиз K_2CO_3 протекает в две ступени:

первая ступень



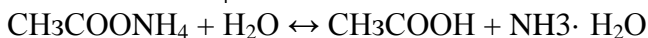
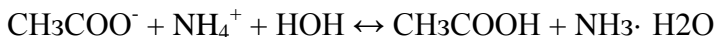
вторая ступень



В результате гидролиза соли в растворе накапливаются OH^- -ионы, поэтому раствор карбоната калия имеет щелочную среду. В обычных условиях гидролиз такого типа солей практически ограничивается первой ступенью и только при сильном разбавлении раствора и нагревании гидролиз идет и по второй ступени. Поэтому гидролиз солей, образованных сильными гидроксидами и слабыми многоосновными кислотами, можно рассматривать только по первой ступени.

3. Гидролиз солей, образованных катионами слабых гидроксидов и анионами слабых кислот. Для солей такого типа характерен гидролиз одновременно по катиону и аниону (комбинированный гидролиз).

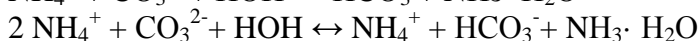
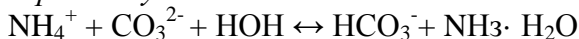
Водные растворы такого типа солей в зависимости от степени диссоциации продуктов гидролиза имеют нейтральную, слабокислую или слабощелочную среду. Если преобладает содержание OH^- ионов, то среда слабощелочная, если катионов H^+ - слабокислая и при равном их содержании - нейтральная. Рассмотрим гидролиз ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, образованного катионом слабого гидроксида $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и анионом слабой кислоты CH_3COOH :



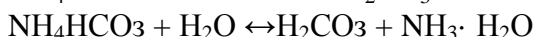
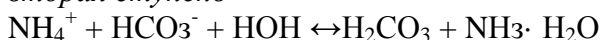
В результате гидролиза ацетата аммония образуется уксусная кислота и гидрат аммиака, степени диссоциации которых почти одинаковы. Среда раствора соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ нейтральная. Соли, образованные анионами многоосновных слабых кислот, гидролизуются ступенчато, образуя в качестве промежуточных продуктов кислые соли.

Например, гидролиз карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, образованного катионами слабого гидроксида $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и анионом слабой кислоты H_2CO_3 :

первая ступень



вторая ступень



В результате гидролиза соли по первой ступени в растворе карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ присутствует HCO_3^- -ионы и гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, степень диссоциации которого больше, чем степень диссоциации HCO_3^- -иона, поэтому водный раствор карбоната аммония имеет слабощелочную среду.

Соли, образованные катионами сильных оснований и анионами сильных кислот, гидролизу не подвергаются. Водные растворы такого типа солей имеют нейтральную среду.

14. СУЩНОСТЬ И МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Первоначальная задача при исследовании любого материала – его качественный анализ на содержание наиболее распространённых неорганических ионов, поскольку знание элементного состава исследуемого материала и степеней окисления присутствующих элементов во многом определяет его структуру и свойства. Задачи качественного анализа – обнаружение в исследуемом образце и идентификация строго определённых компонентов: химических элементов или ионов, функциональной группы или какого-либо конкретного химического вещества.

При анализе простых смесей или поиске ограниченного числа компонентов обычно применяют *дробный метод анализа*. При его выполнении присутствие компонентов устанавливают в отдельных пробах с помощью небольшого числа характерных реакций.

Для более полного определения неорганических компонентов в исследуемом веществе чаще всего разделяют исходную смесь на несколько «аналитических групп», а затем для открытия каждого

иона применяют несколько характерных реакций. Такой способ-
систематический качественный анализ - позволяет значительно
увеличить количество получаемой аналитической информации и
повысить её надёжность. Кроме того, если этим способом будут
разделены мешающие вещества, то для открытия какого-либо
иона можно воспользоваться менее селективной, но зато более
чувствительной реакцией и обнаружить более низкие
содержания искомого иона.

15. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ И ТРЕБОВАНИЯ К НИМ.

В качественном анализе не все химические реакции можно
использовать для обнаружения и отделения одних ионов от
других. Применяют лишь реакции, удовлетворяющие
следующим требованиям:

1. Реакции должны протекать быстро (мгновенно).
2. Реакции должны быть практически необратимыми.
3. Реакции должны сопровождаться внешним эффектом:
а) изменением окраски раствора; б) осаждением осадка; в)
выделением газообразных веществ; г) окрашиванием
пламени и др.
4. Реакция должна отличаться высокой чувствительностью и по
возможности специфичностью.

Важными характеристиками аналитических реакций являются
их чувствительность и специфичность. *Чувствительность
реакции* характеризуется минимальным количеством
определяемого компонента или минимальной его концентрацией
в растворе, при которых с помощью данного реагента этот
компонент может быть обнаружен. Чувствительность реакции
зависит от многих условий: кислотности среды, температуры,
ионной силы раствора и др. Аналитическая реакция,
свойственная только данному иону, называется *специфической
реакцией*.

Условия проведения качественных реакций.

При проведении качественных реакций необходимо создавать
определенные условия для их протекания, иначе результат
реакций окажется неверным:

1. Соответствующая среда раствора. Например, осадок,
растворимый в кислотах, не может выпадать из раствора,
имеющего кислую среду; осадок, растворимый в щелочах, не

выпадает в щелочной среде.

2. Достаточная концентрация обнаруживаемого иона. При очень малой концентрации определяемого иона реакция перестает протекать. Известно, что вещество может выпадать в осадок только тогда, когда его концентрация

в растворе превышает растворимость при данных условиях.

3. Температура раствора. Осадки, растворимость которых возрастает с повышением температуры, выпадают из нагретого раствора не полностью или совсем не выпадают. Такая реакция должна выполняться "на холоду", т. е. при комнатной температуре.

16. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ

Химическими реактивами называют вещества, которые используют для проведения химических реакций.

Основным требованием к химическим реактивам является их чистота. При использовании загрязненных реактивов, содержащих примеси или определяемые ионы, результаты анализа получаются не верными. Но степени чистоты химические реактивы классифицируют на технические (т), чистые (ч) - содержат примесей до 2,0 %, чистые для анализа (чда) - до 1,0 % примесей, химически чистые (хч) - менее 0,1 % примесей, высокоэталонночистые (вэч) и особо чистые (осч). Две последние группы реактивов характеризуются высокой чистотой: 0,01-0,00001% примесей. Чистота реактивов регламентируется ГОСТами и техническими условиями.

По составу реактивы делят на органические и неорганические. Но в настоящее время все более широкое применение находят в анализе неорганических веществ и органические реактивы. Высокая чувствительность и специфичность органических реактивов дает возможность обнаружить даже незначительное содержание (следы) компонентов в исследуемом соединении.

17. СУЩНОСТЬ И МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

С помощью количественного анализа решаются многообразные задачи, основными из которых являются следующие: 1) устанавливают атомные, молярные и

эквивалентные массы веществ; 2) определяют количественное содержание компонентов (элементов, ионов или молекул), входящих в состав исследуемых веществ. На основании данных количественного анализа определяют качество веществ, которое зависит от количественного содержания основных компонентов и примесей. Это в свою очередь позволяет установить пригодность веществ к применению. С помощью количественного анализа проверяют правильность ведения технологических процессов производства, проводя по стадийный химический контроль. Ни один материал не поступи»
і в производство и ни одна готовая продукция не выпускается без химического контроля. На основании данных химического анализа проводят технологические расчеты.

Приступая к количественному анализу, необходимо знать качественный состав исследуемого вещества, так как на основании качественной характеристики можно правильно подобрать метод количественного анализа.

Количественный анализ выполняют как химическими, так и инструментальными методами. Химические методы основаны на реакции взаимодействия реагирующих веществ и измерении либо массы полученного продукта, либо объема реактива известной концентрации, израсходованного на взаимодействие с анализируемым веществом.

К химическим методам анализа относятся гравиметрический и титриметрический анализы. В гравиметрическом анализе важнейшее значение имеет точное измерение массы определяемого компонента, а в титриметрическом — точное измерение объема реактива известной концентрации, затраченного на данное определение.

В количественном анализе используют в основном те же типы химических реакций, которые применяют в качественном анализе (реакции разложения, замещения, окисления — восстановления, а также реакции образования комплексных соединений), и осуществляют их макро-, микро-, полумикрометодами и др.

18. ОШИБКИ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Результат количественного состава анализируемого вещества выражают числами, указывающими содержание компонентов в

нем.

При проведении химического анализа как бы тщательно ни выполнялись определенные операции (например, отбор средней пробы, взвешивание, растворение, осаждение и т. д.), почти всегда получается некоторая ошибка, сказывающаяся на результате анализа. По характеру ошибки подразделяют на случайные и систематические, абсолютные и относительные.

Случайные ошибки. Этот вид ошибок зависит от недоброкачественного выполнения отдельных операций в анализе. Например, при пользовании не совсем чистой химической посудой, при недостаточном промывании осадка, изменении температуры, влажности воздуха и т. д. Чтобы избежать случайных ошибок, например, при промывании осадка, следует подобрать соответствующую промывную жидкость и обязательно сделать пробу на полноту промывания осадка. Тщательная очистка посуды (мытьё посуды) перед проведением анализа исключит загрязнение исследуемого вещества посторонними примесями и т. д.

Случайные ошибки можно выявить по различным результатам параллельных определений. При аккуратной работе случайные ошибки можно исключить или свести до минимума.

Систематические ошибки. Эти ошибки могут быть вызваны несовершенством прибора или неправильным выбором метода анализа. Например, гирька в равновесии к аналитическим весам массой 10,00 г при взвешивании соответствует массе 9,8500 г или деление объема 15,00 см³ при калибровке бюретки соответствует объему 15,05 см³. Это является систематическими ошибками, их заранее учитывают с внесением соответствующих поправок.

Абсолютные и относительные ошибки. Точность результатов анализа характеризуется разностью между полученным значением и истинным содержанием компонента в анализируемом образце и называется абсолютной ошибкой. Отношение абсолютной ошибки к точному (истинному) содержанию компонента в анализируемом образце называется относительной ошибкой. Абсолютная и относительная ошибки чаще всего выражают в процентах. Например, при определении оксида кальция CaO в карбонате кальция CaCO₃ получено 55,86 % CaO. Теоретическое содержание CaO в химически чистом реактиве 56,08%. Следова-

тельно, абсолютная ошибка равна:

$$56,08 - 55,86 = 0,22\%$$

Относительная ошибка составит:

$$0,22 * 100 / 56,08 = 0,33\%$$

Не всегда бывает известно истинное содержание компонент в анализируемом образце. Тогда из 3—4 близких параллельных результатов анализа вычисляют среднее арифметическое и его принимают за точное (истинное).

19. СУЩНОСТЬ И МЕТОДЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы и постоянства состава вещества, поэтому заключается в точном измерении массы определяемого компонента, полученного в виде соединения известного химического состава.

Гравиметрический анализ можно разделить на три группы методов: методы выделения, отгонки и осаждения.

Метод выделения.

Этот метод основан на извлечении из исследуемого вещества определяемого компонента в свободном состоянии, который затем точно взвешивают. Так, например находят массовую долю золы в твердом топливе. Практически анализ заключается в сжигании и прокаливании до постоянной массы навески топлива в предварительно взвешенном тигле. Оставшуюся в тигле золу взвешивают. Зная массу золы, вычисляют ее массовую долю (%) по формуле

$$\omega = m_0 * 100 / m, \text{ где } m \text{ — масса навески, г; } m_0 \text{ — масса золы, г.}$$

Метод отгонки.

Этот метод основан на полном удалении определяемого компонента в виде летучего соединения и взвешивании остатка. Методом отгонки определяют влажность материалов, кристаллизационную воду в кристаллогидратах, потери при прокаливании и т. д. Для этого сначала находят массу анализируемой навески материала, затем после полного удаления определяемого компонента по разности масс до высушивания или прокаливании и после высушивания или прокаливании находят массу удаленной составной части и ее массовую долю (%) по формуле

$$\omega = m_1 * 100 / m, \text{ где } m \text{ — масса анализируемой навески, г; } m_1 \text{ — масса удаленной составной части, например влаги, или потери}$$

при прокаливании образца.

Метод осаждения.

Этот метод основан на количественном осаждении искомого иона в виде малорастворимого соединения определенного химического состава. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают, высушивают, прокаливают и точно взвешивают. По массе прокаленного осадка вычисляют содержание определяемого компонента (ионов или молекул) в исследуемом образце.

20. ТРЕБОВАНИЯ К ОСАДКАМ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Важнейшей операцией гравиметрического анализа (метода осаждения) является процесс образования осадка. От химического состава, степени чистоты и структуры осадка (кристаллический или аморфный) в значительной степени зависит точность результатов анализа. На точность результатов анализа также влияет поведение осадка при сушке и прокаливании. Очень часто при прокаливании осадки изменяют свой химический состав (формулу).

Осаждаемая форма — химический состав осадка, в виде которого осаждают определяемые компоненты.

Гравиметрическая форма — химический состав прокаленного осадка.

Иногда осадок при прокаливании не изменяет своего химического состава, тогда осаждаемая и

Для обеспечения необходимой точности результатов анализа как осаждаемая, так и гравиметрическая формы осадка должны соответствовать определенным требованиям.

Осаждаемая форма должна:

- 1) обладать наименьшей растворимостью (быть практически нерастворимой).
- 2) образовывать крупные кристаллы. Это способствует быстрому фильтрованию, так как не забиваются поры фильтра. Крупные кристаллы имеют малую поверхность, слабо адсорбируют примеси из раствора и легко отмываются от них. Мелкокристаллические осадки частично проходят через поры фильтра и трудно отмываются от примесей. Аморфные осадки, например $\text{Fe}(\text{OH})_3$, легко адсорбируют примеси, очень медленно фильтру-

ются и трудно отмываются от примесей;

3) легко и полностью превращаться в гравиметрическую форму.

Гравиметрическая форма должна:

1) иметь определенную химическую формулу (состав), по которой вычисляют содержание компонентов в исследуемом образце;

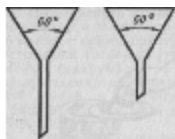
2) быть химически устойчивой. Прокаленный осадок в процессе охлаждения и взвешивания не должен поглощать из воздуха водяные пары, углекислый газ, окисляться или восстанавливаться. Для этого часто превращают осадки, обладающие подобными свойствами, в более устойчивую гравиметрическую форму, обрабатывая их соответствующими реактивами. Например, при определении массовой доли CaCO_3 в карбонатных материалах гравиметрическую форму CaO , легко поглощающую воду и углекислый газ из воздуха, и следовательно, изменяющую химический состав, иногда превращают в CaSO_4 , обрабатывая прокаленный осадок серной кислотой, или в CaCO_3 , прокаливая осадок строго при $500\text{ }^\circ\text{C}$.

21. ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

В гравиметрическом анализе используют ту же стеклянную посуду, что и в качественном анализе, но больших размеров.



Стаканы. В гравиметрическом анализе применяют тонкостенные стаканы (с носиком) объемом $100\text{--}250\text{ см}^3$. Для осаждения рекомендуется использовать стаканы объемом $200\text{--}250\text{ см}^3$, а для подготовки раствора осадителя объемом 100 см^3 .



Воронки. Для фильтрования применяют стеклянные воронки, имеющие форму правильного конуса (60°) и срезанный длинный конец. Для фильтрования подбирают размер воронки по объему осадка. Чаще всего употребляют воронки, верхний диаметр которых 50—80 мм.



Промывалки. В гравиметрическом анализе пользуются промывалками объемом 500—700 см³. На промывалке учащиеся обязательно пишут формулу или название промывной жидкости.

Стеклянные палочки. Используют палочки с оплавленными концами толщиной 5—6 мм и длиной 150—200 мм. На один конец палочки надевают резиновый наконечник длиной 8—10 мм. Часовые стекла. Для взвешивания навесок удобно пользоваться часовыми стеклами диаметром 50—70 мм, а для накрывания стаканов или воронок — диаметром 80—100 мм.



Стеклянные бюксы. Для взвешивания жидкостей и нестойких на воздухе твердых веществ (негашеная известь, кристаллогидраты и т. д.) применяют стеклянные стаканы с пришлифованной крышечкой, называемые бюксами. Наиболее удобны бюксы высотой 40—50 мм и диаметром 30—60 мм.

Фарфоровые тигли. Для сжигания фильтров и прокаливания осадков применяют низкие тигли диаметром 35—50 мм с широким дном.

Для гравиметрического анализа, как и для всего количественного анализа, большое значение имеет чистота посуды, т.к. недостаточно чистая посуда приводит к ошибкам в анализе. Как уже известно, стеклянная посуда считается чистой, если на ней при очень внимательном рассмотрении нельзя заметить каких-либо загрязнений, и если вода равномерно стекает со стенок, не оставляя капель. Появление капель или сухих пятен указывает на загрязнение стекла жировыми веществами. Осадки очень плотно прилипают

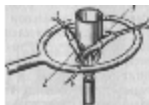
к жировому слою, поэтому затрудняется полное перенесение их на фильтр. Стекланную посуду моют так же, как и в качественном анализе, теми же моющими средствами, но более тщательно.

Фарфоровые тигли, предназначенные для прокаливания осадков, осторожно очищают горячей разбавленной (1:1) соляной кислотой, затем хромовой смесью и водой.

Чистую посуду перед работой рекомендуется пронумеровать восковым карандашом (кроме бюксов), а тигель — раствором нитрата железа (III) и немного прокалить. Проявленная при прокаливании цифра не смывается водой.

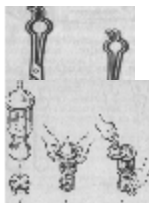
22. ОБОРУДОВАНИЕ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Из оборудования в гравиметрическом анализе используют, как и в качественном, водяные бани, газовые горелки, штативы с набором держателей, а также фарфоровые треугольники, тигельные щипцы, эксикаторы, сушильные шкафы, муфельные печи.



Фарфоровые треугольники.

Прокаливание фарфоровых тиглей на газовой горелке ведут в фарфоровых треугольниках, сделанных из фарфоровых трубок, которые насажены на металлическую основу. Треугольник следует применять таких размеров, чтобы тигель, вставленный в него, выступал наружу не более чем на $\frac{1}{3}$ высоты.



Тигельные щипцы.

Устанавливают и вынимают из печи тигли длинными щипцами (300—400 мм), имеющими плоские, загнутые вверх концы. Захватывают тигли концами щипцов за край, не погружая их в осадок. Перед использованием концы щипцов необходимо очистить, прокалив их на газовой горелке или в печи. На стол кладут щипцы загнутыми концами вверх

Эксикаторы.

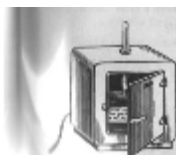
Эти приборы применяют для охлаждения до комнатной температуры нагретых или прокаленных веществ, а также тары (тигли, бюксы, часовые стекла и т. д.). Эксикатор представляет собой толстостенный стеклянный сосуд, закрывающийся

пришлифованной крышкой. В нижней части эксикатора помещено водопоглощающее средство (гигроскопичное вещество). Наиболее распространенные поглотители влаги: прокаленные хлорид или оксид кальция в виде кусков, оксид фосфора (V), концентрированная серная кислота (90—96%).

H_2SO_4 поглощает влагу значительно интенсивнее, чем оксид или хлорид кальция, но вероятны случаи ее разбрызгивания. При работе с эксикатором обязательно нужно следить, чтобы пришлифованные части были смазаны тонким слоем вазелина или другой смазки.

Эксикаторы очень часто приходится переносить; во избежание соскальзывания крышки его берут таким образом, чтобы большие пальцы плотно прижимали крышку. При нагревании воздуха в эксикаторе его крышка можно приподняться, соскользнуть и разбиться. Поэтому, поместив горячие бюксы или тигли в эксикатор и накрыв его крышкой, ее рекомендуется некоторое время притереть, т. е. подвигать вправо и влево. При остывании тиглей внутри эксикатора создается небольшое разрежение (вакуум), и крышка держится очень плотно. Чтобы открыть эксикатор, нужно крышку не поднимать, а сдвигать правой рукой в сторону, поддерживая эксикатор левой рукой. На стол

крышку следует класть внутренней стороной вверх.



Сушильные шкафы.

Сушку посуды, исследуемых веществ производят в электрических сушильных шкафах с автоматическим терморегулятором, который регулирует температуру в пределах от 50 до 200—250 °С с точностью ± 2 °С. Шкаф состоит из металлического корпуса и внутренней вставной камеры, между которыми находится электронагревательное устройство. Внутри шкафа встроены две или три металлические полки с круглыми отверстиями, на которые ставят бюксы, стаканы, часовые стекла и т. п. Воронки и пробирки вставляют в отверстия полок. На стол сушильный

шкаф устанавливают через теплоизолирующую подставку.



Муфельные печи.

Прокаливание тиглей, тиглей с осадком про-

водят в электрической муфельной печи. Печь представляет собой муфель из огнеупорного материала с намотанной на нем нагревательной проволокой, который помещен в металлический корпус. Пространство между стенками корпуса и муфелем заполнено теплоизоляционным материалом. Закрывается печь керамической дверцей с отверстием (окошечком) для наблюдения. В печи вмонтирован реостат, ручка которого выведена наружу. По мере перемещения ручки сопротивление уменьшается. И муфель постепенно разогревается. В муфельных печах можно достичь 1000—1200°С, а в печах специального назначения и выше. В задней стенке печи имеется отверстие для установки термоконтролирующего устройства. Рекомендуется пользоваться печами, имеющими автоматический регулятор температуры и сигнальные лампы, по которым следят за работой печей. Зеленая лампа сигнализирует, что печь включена, а красная – сигнализирует перегрев печи выше требуемой температуры. Во время работы муфельной печи дверка должна быть закрыта.

23. СРЕДНЯЯ ПРОБА, ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Средней пробой называется относительно небольшое количество исследуемого материала, которое по своему химическому составу, физическим и химическим свойствам соответствует всей партии. Партией считают определенное количество однородного сырьевого материала или изделий. Материал, полученный производством в меньшем количестве, также считают партией.

От правильности отбора средней пробы зависит точность установления физико-механических свойств и химического состава исследуемого материала. Отбор средней пробы должен проводиться тщательно, так как неправильная характеристика партии материала может привести к браку на производстве. При отборе средней пробы твердого материала необходимо иметь в виду, что крупные куски по химическому составу могут отличаться от мелких кусков и пыли. Поэтому следует отбирать крупные, средние, мелкие куски и пыль в том соотношении, в каком они находятся в данной партии. Среднюю пробу следует отбирать в виде отдельных порций из разных мест и на разной глубине вагона, баржи, закрома, бункера, ящика, мешка и т. д. Отбирают первичную среднюю пробу специальными пробоотборниками или



лопатой, совком и помещают в закрытые емкости или полиэтиленовые мешки.

Различают три вида средних проб:

первичную, лабораторную (паспортную) и аналитическую:

- первичную пробу отбирают на первом этапе из партии материала;
- лабораторную, или паспортную, пробу получают путем сокращения первичной пробы до массы, необходимой для выполнения всех анализов (физико-механических и химического анализа);
- аналитическую пробу отбирают от лабораторной для проведения химического анализа.



Для проведения химического анализа требуется небольшая масса материала, поэтому первичную среднюю пробу сокращают до лабораторной пробы на специальных приборах (делителях) или квартованием. Перед квартованием материал измельчают в лабораторных дробилках. При квартовании материал тщательно перемешивают и насыпают в виде конуса. Затем ком выравнивают, чтобы получился усеченный конус, который сверху делят двумя взаимно перпендикулярными линиями на четыре равные части — сектора, две противоположные части откидывают, а две оставшиеся снова превращают в конус и подвергают квартованию. Эту операцию продолжают до тех пор, пока лабораторная проба не достигнет необходимой величины. Для измельчения аналитических проб применяют фарфоровые, агатовые или яшмовые ступки .

Чтобы не произошло изменение химического состава и влажности материала, аналитическую среднюю пробу хранят в бюксах с крышками. Часть пробы предназначают для анализа, а часть ее оставляют резервной — используют при повторных (проверочных) испытаниях.

Среднюю пробу жидких или полужидких материалов (шликер на фарфоровом заводе, шлам на цементном заводе и т. д.) отбирают специальными пробоотборниками. Сокращение средней пробы производят после тщательного перемешивания с помощью пипеток или стеклянных трубок с оплавленными концами.

Если анализируемая проба дана в виде порошка, очевидно, что ее измельчать и просеивать не надо. Для анализа будут выдаваться уже подготовленные аналитические пробы.

24. ВЗВЕШИВАНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ НАВЕСКИ

Навеской называется небольшая масса аналитической средней пробы исследуемого образца, которая взвешивается для проведения химического анализа. Величина навески в количественном анализе играет решающую роль. При большой навеске достигается более высокая точность определения, но осадок труднее отфильтровать, промывать и прокалить, а следовательно, удлинится время выполнения анализа. При малых навесках снижается точность определения. Для взвешивания навесок твердых материалов применяют часовые стекла. Гигроскопические, летучие вещества, а также вещества, поглощающие CO_2 из воздуха (например, негашеная известь), взвешивают в бюксе с крышкой.

Рекомендуется до приобретения навыков взвешивать приблизительную навеску 0,8—1 г на технических весах. Затем на аналитических весах взвешивают чистое сухое часовое стекло. После этого вынимают часовое стекло пинцетом из весов, насыпают на него навеску и снова точно взвешивают стекло с навеской. Разность между этими двумя взвешиваниями составляет массу навески. Данные по взвешиванию на аналитических весах записывают в лабораторный журнал. Навеску растворяют при слабом нагревании, не доводя до кипения во избежание разбрызгивания. Хорошо растворимое вещество растворяют без нагревания на холоду.

25. ОСАЖДЕНИЕ. УСЛОВИЯ ОСАЖДЕНИЯ

Цель этого этапа гравиметрического анализа – количественный перевод определяемого компонента в определённое химическое соединение.

По массе осадка можно рассчитать содержание определяемого компонента. Чем полнее осаждение, тем точнее результат анализа.

Одна из причин, которые могут вызывать неполный переход в осадок определяемого компонента, связана с растворимостью осадка.

Абсолютной полноты осаждения достичь нельзя, но можно уменьшить потери до нескольких сотых долей процента. Следует выбирать осадитель, образующий наименее растворимый осадок. При осаждении берут избыток осадителя для уменьшения растворимости осадка в присутствии одноимённого иона – обычно в 1,5-2 раза больше, чем необходимо. Для осаждения кристаллических осадков необходимы следующие условия:

- из разбавленных растворов- разбавленными растворами осадителя;
- из подогретых растворов- горячими растворами осадителей;
- избыток раствора осадителя.

Осаждение считают законченным по достижении его полноты.

Требования, предъявляемые к осадкам, определяют и выбор осадителя. Очень важно выбрать такой осадитель, который осаждал бы только искомый ион, т. е. являлся бы специфическим реактивом на данный ион. Практически невозможно подобрать специфические осадители для всех определяемых ионов. Тогда приходится применять или маскировку ионов, мешающих осаждению, или отделять их из раствора до осаждения.

Учитывая особенности кристаллических осадков, необходимо создавать условия, способствующие получению более крупных кристаллов.

1. Осаждение ведут из горячих разбавленных растворов горячим разбавленным раствором осадителя. В концентрированном растворе образуется больше центров (зародышей) кристаллов, и осадок получается мелкокристаллическим. Нагревание увеличивает растворимость мелких кристаллов, вследствие чего повышается концентрация осаждаемых ионов и осадителя в растворе. За счет этого явления идет увеличение крупных кристаллов, не успевших раствориться при нагревании.

2. Осадитель приливают медленно, по каплям (лучше из пипетки). При этом нужно стремиться к тому, чтобы раствор осадителя 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 стенок и дна стакана. Перемешивание способствует росту кристаллов, так как уменьшается число центров кристаллов.

3. Осадок выдерживают несколько часов или оставляют до следующего занятия на так называемое созревание, в ходе которого мелкие кристаллы растворяются и за счет этого увеличиваются более крупные.

При осаждении аморфных осадков необходимо также соблюдать определенные условия осаждения, так как аморфные осадки склонны к адсорбции посторонних примесей и к образованию коллоидных растворов.

Полноту осаждения в гравиметрическом анализе проверяют так же, как и в качественном анализе.

26. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОСАДКОВ

Основная причина загрязнения осадков – соосаждение – загрязнение осадка посторонними веществами, которые в данных условиях не осаждаются используемым осадителем.

Соосаждение может быть двух видов:

- соосажденная примесь находится на поверхности частиц.

Такой вид загрязнений называют поверхностной адсорбцией;

- захвачена частицами осадка. Такой вид соосаждения называется окклюзией.

Для уменьшения загрязнения осадка за счёт адсорбции желательно получать кристаллические осадки, а не аморфные осадки с сильно развитой поверхностью. Снизить загрязнения за счёт адсорбции удастся повышением температуры при осаждении и промывании осадка.

Наиболее надёжный способ уменьшения с захваченными внутрь осадка примесями – переосаждение или повторное осаждение.

Для этого осадок фильтруют, промывают на фильтре, растворяют в кислоте и снова осаждают. Содержание примесей во вновь полученном осадке резко снижается.

Для уменьшения загрязнения осадка за счет адсорбции желательно получать кристаллические осадки (приемами, указанными в предыдущем разделе), а не аморфные осадки с сильно развитой поверхностью. Снизить загрязнения за счет адсорбции удастся повышением температуры при осаждении и промывании осадка.

Наиболее надёжный способ уменьшения с захваченными внутрь осадка (окклюзированными) примесями — переосаждение или повторное осаждение. Для этого осадок фильтруют, промывают

на фильтре, растворяют в кислоте и снова осаждают. Содержание примесей во вновь полученном осадке резко снижается.

Правильный выбор индикатора имеет большое значение при титровании. Кислотно-основное титрование проводят с использованием индикатора, интервал перехода которого лежит в пределах скачка титрования. При этом величина pT индикатора должна быть максимально близка к $pH_{тэ}$. При выполнении указанных условий предпочтение отдают индикатору с узким интервалом перехода, отличающимся интенсивной окраской своих форм и контрастным переходом.

27. СОЗРЕВАНИЕ ОСАДКА

После осаждения осадку дают «созреть», выдерживая раствор с осадком при повышенной температуре. Осевший осадок состоит из крупных тяжёлых кристаллов. Во взвешенном состоянии над осадком находятся мелкие кристаллы, и они полностью не оседают. В процессе созревания осадка мелкие кристаллы растворяются, а более крупные растут.

После того, как раствор над осадком станет совершенно прозрачным, его проверяют на полноту осаждения: в раствор с отстоявшимся осадком осторожно, по стенке стакана приливают несколько капель осадителя. Если в месте попадания осадителя в раствор не образуется мути, значит, достигнуто полное осаждение.

28. ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ

Пользуясь электрической центрифугой, необходимо соблюдать определенные правила.

1. Применять одинаковые по форме и объёму пробирки.
2. Наполнять пробирку жидкостью, чтобы уровень ее был на 8-10 мм ниже края во избежание разбрызгивания раствора.
3. Нагружать гнезда центрифуги равномерно: жидкость в обеих симметричных пробирках должна быть на одном уровне, так как при неравномерной нагрузке гнезд центрифуга «бьет», раствор может пролиться или разбиться пробирка. Приступать к центрифугированию после закрытия крышки центрифуги.
4. Включать центрифугу, медленно передвигая ручку реостата до необходимой скорости вращения. Кристаллические осадки

осаждаются быстрее, поэтому их центрифугируют 0,5-1,5 мин. Аморфные осадки уплотняются медленно, их центрифугируют 2-3 мин.

5: Перед остановкой центрифуги ручку реостата медленно перемещать в первоначальное положение. После окончательной остановки центрифуги открыть крышку и вынуть пробирки.

6. Не оставлять центрифугу без присмотра во время работы. При появлении необычного звука, вибрации или сильного нагревания немедленно выключить ток. Появление необычного звука указывает, что разбилась пробирка, а вибрация появляется от неравномерности нагрузки гнезд. Если во время центрифугирования разобьется пробирка, гнездо вынуть, очистить от осколков стекла, промыть водой и насухо вытереть.

После центрифугирования раствор становится прозрачным, а осадок собирается на дне пробирки. Иногда осадок и при продолжительном центрифугировании не осаждается, такие осадки от раствора отделяют фильтрованием.

29. ПРОБА НА ПОЛНОТУ ОСАЖДЕНИЯ

Чтобы сделать вывод о полноте осаждения отделяемого иона, к прозрачному раствору, находящемуся над осадком, по стенке пробирки осторожно приливают 2-3 капли реактива-осадителя. Если в месте падения капли раствор остается прозрачным, значит отделяемые ионы осаждены полностью. Если в месте падения капли появилось помутнение, значит отделяемые ионы осаждены не полностью, тогда в пробирку прибавляют еще около 0,5 см³ реактива-осадителя, перемешивают, нагревают и центрифугируют, затем снова проверяют полноту осаждения.

30. ФИЛЬТРОВАНИЕ И ПРОМЫВАНИЕ ОСАДКА

В гравиметрическом анализе для фильтрования применяют беззольные фильтры. После их сгорания почти не остается золы. Масса оставшейся золы составляет 0,00003—0,00007 г и обычно ею пренебрегают. В зависимости от величины частиц осадков выпускают три вида беззольных фильтров разной пористости: 1) плотные (называют баритовыми), предназначенные для фильтрования мелкокристаллических осадков;



2) средней плотности, которые используют для фильтрации кристаллических осадков;
3) наименее плотные, пригодные для фильтрации аморфных и крупнокристаллических осадков. Фильтры упакованы в пачки по 100 шт. На пачке наклеена круглая этикетка, на которой указаны размер фильтра и масса золы. Каждая пачка оклеена

цветной бумажной лентой, по которой определяют плотность фильтра: «синяя» — наиболее плотные; «белая» — средней плотности; «красная» — наименее плотные. Размер фильтра выбирают по величине осадка, а не по объему фильтруемой жидкости. Размер воронки для фильтрации подбирают так, чтобы края фильтра были на 5—10 мм ниже края воронки. Выбрав фильтр и воронку, собирают установку для фильтрации, а также подгоняют фильтр к воронке

Установка для фильтрации

Фильтр «синяя лента» складывают вчетверо и в сухом виде подгоняют к воронке. Иногда угол воронки не соответствует 60° и сложенный фильтр неплотно прилегает к ней. Тогда его складывают таким образом, чтобы угол при вершине конуса фильтра соответствовал углу воронки, смачивают водой и осторожно плотно прижимают большим пальцем правой руки к стенкам воронки так, чтобы не было отставания фильтра около краев. Воронку с хорошо пригнанным фильтром вставляют в кольцо штатива и подставляют стакан или коническую колбу для фильтрата. Во избежание разбрызгивания жидкости при фильтрации воронку устанавливают так, чтобы срезанный конец ее касался стенки стакана или горлышка колбы. В процессе фильтрации нижний конец воронки не должен касаться фильтрата. Сначала при фильтрации сливают по стеклянной палочке из стакана на фильтр отстоявшуюся жидкость, не взмучивая осадка. Этот способ фильтрации называют декантацией. Каждый раз фильтр наполняют на $2/3$, т. е. уровень жидкости в фильтре должен быть ниже края на 5—10 мм. Палочку держат почти под прямым углом к фильтру, так чтобы нижний конец ее не касался фильтра. Когда фильтр заполнен, не отрывая носика стакана от палочки, приводят стакан в вертикальное положение и только после этого палочку осторожно помещают в стакан, стараясь не взмутить осадок. Все

эти тонкости в операциях анализа проделывают с целью исключения потери осадка. При декантации жидкости следует чаще доливать раствор в фильтр, тогда фильтрование идет быстрее вследствие давления столба жидкости.

Когда почти весь раствор слит в воронку и на дне стакана остается лишь осадок с небольшим содержанием жидкости, приступают к промыванию осадка в стакане от посторонних примесей (ионов) и избытка осадителя. Промывание осадка в стакане, а не на фильтре ускоряет процесс, так как не забиваются поры фильтра частицами осадка. При выполнении этой операции, как и всех последующих, нужно обращать внимание на то, чтобы не потерять даже мельчайших частиц осадка.

Для очистки осадка от отделяемых ионов и избытка реактива-осадителя его промывают дистиллированной водой (или другой промывной жидкостью). Если при промывании водой осадок частично переходит в коллоидный раствор, тогда в дистиллированную воду добавляют соответствующий электролит-коагулятор. Число промываний зависит от свойств и структуры осадка. Аморфные осадки промываются труднее, чем кристаллические. Кристаллические осадки достаточно промыть 2-3 раза, а аморфные - 4-5 раз. При промывании осадка пробирку держат под небольшим углом и из промывалки наливают 3-5 см³ дистиллированной воды или промывной жидкости, смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой, и, не дав отстояться, центрифугируют. Промывную жидкость осторожно сливают и операцию промывания осадка вновь повторяют.

31. ВЫСУШИВАНИЕ И ПРОКАЛИВАНИЕ ОСАДКА

При выполнении реакций и анализов (контрольных задач) иногда приходится сильно разбавлять растворы, из которых потом невозможно обнаружить определяемые ионы. Для уменьшения объема исследуемого раствора проводят выпаривание в фарфоровом тигле или чашке на водяной бане, а для ускорения - на газовой горелке через асбестированную сетку. Прокаливание сухого остатка, полученного после выпаривания раствора досуха, ведут нагреванием тигля или чашки в открытом пламени горелки. Если надо только выпарить раствор досуха, то нагревание рекомендуется проводить на водяной бане, так как при нагревании остатка на газовой горелке происходит его

разложение с образованием оксидов, большинство из которых нерастворимо в воде и кислотах, что приводит к неправильным результатам анализа. После всех операций на фильтре находится практически чистый осадок. Фильтр с осадком подсушивают. Для количественного снятия осадка с фильтра в большинстве случаев фильтр сжигают, а осадок прокаливают. При сгорании беззольных фильтров образуется очень мало золы, а осадок или остаётся неизменным, или количественно превращается в другое соединение. Существует несколько способов прокаливания, но во всех случаях его продолжают до тех пор, пока масса не станет различаться от предыдущей не более, чем на 0,2 мг. Тогда прокаливание считают законченным и приступают к расчётам.

32. СУЩНОСТЬ И МЕТОДЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.

В титриметрическом (объёмном) анализе количественное определение компонентов в исследуемом образце осуществляют точным измерением объёма раствора, концентрация одного из них обязательно должна быть точно известна.

Раствор, содержание растворённого вещества в котором точно известно, называется *стандартным раствором* или *титрантом*.

При анализе чаще всего стандартный раствор помещают в бюретку и осторожно, маленькими порциями приливают его к исследуемому раствору до тех пор, пока тем или иным способом не будет установлено окончание реакции. Эта операция называется *титрованием* – непрерывно контролируемый процесс постепенного добавления одного вещества к другому. При титровании затраченное количество (моль) стандартного раствора должно точно отвечать уравнению реакции и быть химически эквивалентно количеству (моль) определяемого компонента. Момент окончания реакции в титриметрическом анализе называется *точкой эквивалентности*. В этот момент количества прореагировавших веществ строго эквивалентны. Следовательно, при титровании необходимо точно установить точку эквивалентности (конец титрования).

33. МЕТОДИКА ТИТРОВАНИЯ

Чистую бюретку ополаскивают 1-2 раствором, который её будет заполнять, закрепляют зажимом к штативу и через воронку заполняют раствором немного выше нулевого деления. Налив раствор, воронку обязательно убирают из бюретки, иначе во время титрования с воронки будет стекать оставшаяся в ней жидкость и измерение объёма окажется неточным. Выгоняют пузырьки воздуха из нижней части бюретки и уровень раствора доводят до нулевого деления. Исследуемый раствор помещают в коническую колбу и для установления точки эквивалентности в колбу добавляют несколько капель индикатора, за исключением случаев, когда одно из реагирующих веществ само играет роль индикатора. В качестве индикатора применяют вещество, которое с одним из реагирующих соединений образует характерную окраску (например, крахмал в присутствии I_2 окрашивается в синий цвет) или изменяет свою окраску в зависимости от pH раствора.

Титрование ведут сидя, правой рукой держат и вращают колбу с титруемым раствором, а левой управляют зажимом или краном бюретки. Сначала раствор из бюретки приливают быстро, вращая колбу, а по мере титрования его приливают всё медленнее и к концу титрования по каплям до резкого изменения окраски раствора в колбе от одной капли добавленного из бюретки раствора. Чтобы легче заметить переход окраски раствора, колбу с титруемым раствором во время титрования помещают на стеклянную пластинку, под которую положена белая бумага, или на белую кафельную плитку. Чтобы убедиться в правильности окончания титрования, поступают следующим образом:

- 1) к оттитрованному раствору добавляют 1 каплю анализируемого раствора;
- 2) фиксируют объём раствора в бюретке и из неё к оттитрованному раствору добавляют 1 каплю раствора.

В обоих случаях цвет раствора в колбе должен резко измениться. Титрование каждого раствора проводят не менее трёх раз. После каждого титрования находят по шкале бюретки объём израсходованного раствора, записывают его в лабораторный журнал. Результаты титрования не должны отличаться более чем на $0,05 \text{ см}^3$ (1-2 капли). Для уменьшения ошибки используют бюретки, образующие капли маленького объёма ($0,02 \text{ см}^3$ и

меньше). Расчёт ведут по среднему значению объёма израсходованного раствора. Для облегчения установления точки эквивалентности титрование проводят в присутствии «свидетеля», приготовление которого описывается в лабораторных работах соответствующих методов титриметрического анализа

34. СПОСОБЫ ТИТРОВАНИЯ

Титриметрические методы дифференцируют по типу титриметрической реакции, способу фиксации конечной точки титрования, способу титрования, природе растворителя.

В соответствии с типом титриметрической реакции различают методы кислотно-основного, окислительно-восстановительного, комплексообразовательного и осадительного титрования.

По способу определения конца титрования выделяют:

- а) индикаторное титрование : конечную точку титрования устанавливают по изменению какого-либо визуально наблюдаемого свойства раствора (окраски индикатора, появлению или исчезновению мути, свечения и т.п.)
- б) безиндикаторное (физико-химическое) титрование : конечную точку титрования устанавливают по изменению какого-либо измеряемого физико-химического свойства раствора, например, электродного потенциала, электропроводности, светопоглощения и т.д.

По способу выполнения различают *прямое* и *косвенное* титрование: при прямом определяемый компонент непосредственно титруют подходящим рабочим раствором, при косвенном титруют не сам определяемый компонент, а продукт его взаимодействия со специально добавленным веществом (метод замещения) или избыток такого специально добавленного вещества, который остаётся по завершении его взаимодействия с определяемым компонентом (метод обратного титрования). Таким образом, в методах косвенного титрования непосредственно титруют не определяемое вещество, а специально добавленное.

Титриметрический анализ в отношении скорости выполнения имеет большое преимущество по сравнению с гравиметрическим анализом, но точность титриметрического анализа ниже точности гравиметрического анализа.

В зависимости от применяемого стандартного раствора выделяют ацидиметрическое, алкалиметрическое, перманганатометрическое, йодометрическое титрование.

Требования к реакциям, применяемым в титриметрии:

1. реакция должна быть необратимой, т.е. протекать до конца;
2. реакция должна протекать в строго эквивалентных количествах и с достаточной скоростью, т.к. при медленно идущих реакциях практически невозможно точно фиксировать точку эквивалентности;
3. прибавляемый стандартный раствор должен расходоваться только на реакцию с определяемым компонентом, т.е. при титровании не должны протекать побочные реакции;
4. вспомогательные вещества, находящиеся в растворе, не должны мешать основной реакции.

35. ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

При измерении объемов необходимо помнить общее правило: *чем меньше измеряемая величина (масса, объем), тем большей будет относительная погрешность при одной и той же абсолютной ошибке.*

Например, одна и та же абсолютная ошибка в 1 см^3 при измерении объема в 1000 см^3 составляет 0,1 %, при измерении объема в 100 см^3 она равна уже 1 %, а при объеме в 10 см^3 ошибка достигает 10%. В последнем случае неточность измерения объема даже на каплю (если объем капли равен $0,05 \text{ см}^3$) приведет к ошибке в 0,5%. Отсюда следует правило: *нельзя измерять малые объемы большими измерительными сосудами, и на титрование нельзя брать объемы раствора меньше 20 см^3 .*

Измерение объемов. В титриметрическом анализе для точного измерения объемов жидкости применяют мерную посуду.

Мерные колбы. Они представляют собой плоскодонные колбы с длинным узким горлышком, на котором нанесена круговая метка. На колбе обозначены ее объем и температура, при которой измерялась вместимость колбы. Мерные колбы применяют для измерения объемов и приготовления растворов точной концентрации. Эти колбы изготавливают из химически и термически нестойкого стекла, поэтому в них нельзя хранить



растворы в течение продолжительного времени или проводить какие-либо реакции, а также не разрешается их нагревать. При пользовании мерной колбой необходимо колбу держать только за горлышко и выше метки, чтобы не изменить температуру раствора и колбы, иначе изменяется объем раствора. Раствор следует наливать так, чтобы вогнутый мениск

поверхности жидкости находился на уровне метки колбы. При этом колбу надо держать так, чтобы метка находилась на уровне глаза. Мерные колбы, наряду с аналитическими весами, являются главными приспособлениями для приготовления растворов определенной концентрации — основы химического анализа.



Бюретки представляют собой длинные узкие стеклянные трубки, калиброванные по длине на кубические сантиметры и их десятые доли с нулевым делением вверху. Нижняя часть бюретки заканчивается суженным концом, на котором имеется

пришлифованный кран или при помощи резиновой трубки присоединена оттянутая в капилляр стеклянная трубка. Резиновую трубку закрепляют металлическим зажимом или вставляют стеклянный шарик, диаметр которого должен быть немного больше внутреннего диаметра трубки. Бюретки применяют для точного измерения небольших объемов жидкости и для титрования. При пользовании бюреткой необходимо выполнять следующие правила:

- 1) работать только с чистой бюреткой;
- 2) укреплять бюретку в штативе строго вертикально;
- 3) перед каждым титрованием заполнять бюретку раствором до нулевого деления;
- 4) при всех отсчетах по бюретке глаз наблюдателя должен находиться строго на уровне мениска ;
- 5) при титровании жидкость из бюретки выпускать очень медленно;
- б) при измерении объемов окрашенных темных растворов отсчет ведут по верхнему мениску, а бесцветных — по нижнему. Важно, чтобы в каждой работе все отсчеты были выполнены одинаково.

Пипетки. Применяют их для точного отмеривания небольших объемов

исследуемых или стандартных растворов. Пипетка представляет собой длинную стеклянную трубку с оттянутым концом объемом от 1 до 100 см³. На пипетке указаны её объём и температура, при которой измерялся объём. На верхнем конце трубки нанесена кольцевая метка, до которой набирают отмеренную жидкость. Пипетки небольшой емкости от 1 до 10 см³ выпускают градуированными. По всей длине пипетки нанесены деления, указывающие объём в долях кубического сантиметра. Такими пипетками можно отмерить любой объём жидкости в пределах градуировки. Хранят пипетки в специальном штативе.



Мензурки и цилиндры. Для отмеривания вспомогательных растворов, объемы которых не учитывают при вычислении результатов анализа, применяют цилиндры (рис.а) и мензурки (рис.б). Очень удобны для работы цилиндры калиброванные одновременно на вливание (снизу вверх) и на выливание (сверху вниз).

36. ПРАВИЛА РАБОТЫ С ПОСУДОЙ В

ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ.



Перед употреблением чистые пипетки дважды ополаскивают раствором, которым будут ее наполнять. При наполнении пипетки нижний конец ее погружают глубоко в раствор, а через верхний конец осторожно засасывают жидкость выше метки на 1—2 см и быстро закрывают верхней конец влажным (смоченным водой) указательным пальцем правой руки, а в левой держат сосуд, из которого отбирают раствор.

Осторожно приподнимая палец, дают жидкости по каплям стекать, пока нижний мениск не коснется метки. При этом глаз наблюдателя должен быть на уровне метки. Затем пипетку переносят в заранее приготовленный сосуд и, держа ее вертикально, дают жидкости вытечь. Выливать раствор в коническую колбу или стакан следует по стенке сосуда .



Слив жидкости из пипетки

Для удаления оставшейся жидкости в кончике тетки, кончиком пипетки прикасаются к стенке сосуда и ждут несколько секунд. Не разрешается по технике безопасности удалять последнюю каплю

жидкости выдуванием.

При работе с летучими и ядовитыми жидкостями (раствор аммиака, концентрированные кислоты, щелочи и пр.) категорически запрещается всасывать их ртом. В этом случае следует пользоваться обычными пипетками с грушей и другими приспособлениями.

По окончании работы пипетки ополаскивают несколько раз водопроводной водой и помещают в штатив. Верхний конец пипетки закрывают гильзой из фильтровальной бумаги.

Для приготовления раствора нужной концентрации в мерную колбу сначала насыпают или наливают через воронку растворимое вещество, а затем наполняют колбу до половины растворителем и осторожно встряхивают круговыми движениями, придерживая колбу за дно. Перемешивание продолжают до полного растворения вещества. Через 5-10 минут (после того, как температура раствора сравняется с комнатной) содержимое колбы доводят до метки, доливая растворитель. Если температура в помещении отличается от 20°C , для создания нужной температуры используют термостат. Наполненную колбу закрывают пробкой и осторожно перемешивают содержимое, переворачивая колбу около 15 раз. Держать ее следует при этом двумя руками: одной рукой за основание, а другой — за горловину, придерживая пробку.

37. РЕАКЦИИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Требования к реакциям, применяемым в титриметрии:

1. реакция должна быть необратимой, т.е. протекать до конца;
2. реакция должна протекать в строго эквивалентных количествах и с достаточной скоростью, т.к. при медленно идущих реакциях практически невозможно

- точно фиксировать точку эквивалентности;
3. прибавляемый стандартный раствор должен расходоваться только на реакцию с определяемым компонентом, т.е. при титровании не должны протекать побочные реакции;
 4. вспомогательные вещества, находящиеся в растворе, не должны мешать основной реакции.

38. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ ПО НАВЕСКЕ

Для определения содержания компонентов в исследуемом растворе, а также для вычисления концентрации приготовленных растворов в титриметрическом анализе применяют стандартные растворы (рабочие). От точности концентрации приготовленного стандартного раствора зависит точность всех определений, выполненных с помощью этого раствора. Стандартные растворы готовят из более концентрированных растворов или из твердых веществ.

Существуют два способа приготовления стандартных растворов из твердых веществ.

1. Если вещество химически чистое, соответствует определенной химической формуле, устойчиво при хранении в твердом состоянии и в растворе, то концентрацию его раствора определяют по точной навеске. К таким веществам относятся карбонат натрия Na_2CO_3 , тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др. Чем лучше отвечают перечисленным требованиям указанные химически чистые вещества, тем точнее могут быть установлены концентрации стандартных растворов.

Массу навески рассчитывают исходя из объема мерной колбы, в которой готовят раствор, и концентрации раствора данного вещества. На взвешивание точно рассчитанной навески затрачивается много времени, поэтому при приготовлении стандартного раствора из химически чистого вещества можно брать массу навески близкой к рассчитанной, но взвешенной с точностью до 0,0001 г.

На аналитических весах взвешивают часовое стекло, вынимают его пинцетом и насыпают на середину стекла навеску, взвешенную предварительно на технических весах. Стекло с на-

веской помещают пинцетом на чашку аналитических весов и точно взвешивают. Зная массу стекла с навеской и массу стекла, вычисляют массу навески. Стекло с навеской осторожно снимают с весов и количественно (полностью) переносят навеску через

воронку в мерную колбу. Остатки со стекла и воронки смывают дистиллированной водой из промывалки в ту же мерную колбу. Содержимое тщательно перемешивают вращательными движениями колбы до полного растворения навески, полученный раствор доводят до метки, колбу закрывают пробкой, снова тщательно перемешивают, перевертывая колбу 15-20 раз. Зная точную массу навески вещества и объем мерной колбы, вычисляют титр, молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалентов приготовленного раствора по формулам:

титр стандартного раствора

$T = m/V$, где T - масса навески, г; V - объем мерной колбы, мл; молярная концентрация стандартного раствора

$c = T \cdot 1000 / M$,

2. Если для приготовления стандартного раствора используют вещество, содержащее примеси (например, гидроксид калия КОН гигроскопичен и поглощает CO_2 из воздуха, образуя карбонат калия K_2CO_3), то концентрация раствора, приготовленного из такого вещества, будет приблизительной. Точную концентрацию его устанавливают на основании результатов титрования другим стандартным раствором известной концентрации. Иногда концентрацию стандартных растворов устанавливают не по исходным веществам. Например, концентрацию раствора КОН можно установить титрованием раствора КОН раствором HCl , концентрация которого известна (установлена была раньше по соответствующему исходному веществу). Такой метод удобен в отношении экономии времени и упрощения расчета, но точность определения снижается за счет погрешностей, допускаемых при вычислении концентраций, например, HCl и по ней концентрации раствора щелочи (погрешности суммируются).

39. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ ИЗ ФИКСА-НАЛОВ

Применение фиксаналов значительно сокращает время на приготовление растворов точной концентрации.

Фиксаналы - точно отвешенные массы твердых вещества (х. ч.) или точно отмеренные объемы их растворов, помещенные в запаянные стеклянные ампулы. Упаковывают фиксаналы по 10 ампул в коробке, на каждой ампуле имеется этикетка с указанием на ней химической формулы вещества и концентрации. В коробке помещены два стеклянных бойка. Один из них имеет крестовидное утолщение в середине и короткий острый конец. Если вещество разлагается на свету, то каждая ампула обернута в черную бумагу. Для приготовления раствора из фиксанала ампулу промывают снаружи теплой водой, чтобы смыть этикетку, и ополаскивают холодной дистиллированной водой ее и бойки. В мерную колбу помещают воронку, в нее вставляют один боек таким образом, чтобы длинный конец его вошел в трубку воронки, а короткий (острый) конец бойка был направлен кверху. Дно

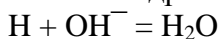
вымытой ампулы пробивают об острый конец бойка в воронке. Вторым бойком пробивают верхнее углубление в ампуле и сильной струей воды из промывалки полностью вымывают содержимое ампулы в воронку. Затем тщательно промывают наружную поверхность ампулы, воронку с бойком и вращательными движениями перемешивают содержимое колбы. После полного растворения твердого вещества доводят уровень раствора в колбе до метки. Колбу плотно закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор, многократно перевертывая колбу. В зависимости от объема мерной колбы из одной ампулы фиксанала можно приготовить растворы различной концентрации. Как видно из приведенных примеров, концентрация раствора в каждой из указанных колб будет отличаться во столько раз, во сколько объем данной колбы больше или меньше объема колбы вместимостью 1000 см^3 .

Приготовленные стандартные растворы при стоянии не должны изменять концентрацию и загрязняться примесями, например поглощать CO_2 . Поэтому их хранят в склянках, закрытых пробкой с поглотительной трубкой, заполненной натронной известью (смесь твердых NaOH с CaO). К склянке можно присоединить бюретку, верхний конец которой также закрывают пробкой с поглотительной трубкой. На склянку наклеивают этикетку с указанием химической формулы и концентрации раствора. (Растворы, разлагающиеся на свету, хранят в склянках из

темного стекла.) Такие установки монтируют в лабораториях также для отмеривания объемов при выполнении контрольных лабораторных работ по титриметрическому анализу. Слянку устанавливают над бюреткой таким образом, чтобы верхний конец ее был ниже уровня дна слянки с раствором. Для наполнения бюретки раствором открывают зажим на отводной трубке.

40. СУЩНОСТЬ И МЕТОДЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРО-ВАНИЯ

Кислотно-основной метод основан на реакции нейтрализации, при которой происходит связывание катионов Н кислоты с OH^- ионами гидроксида:



Образуются молекулы воды и , следовательно, при титровании происходит изменение рН раствора.

Этим методом определяют содержание кислот, гидроксидов, солей слабых кислот и сильных кислот и сильных гидроксидов, например Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, солей сильных кислот и слабых гидроксидов, например NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, основных и кислых солей, например $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, FeOHCl_2 , оксидов, например CaO , Na_2O , жёсткости воды и т.д. Основными стандартными растворами в этом методе являются раствор кислоты (обычно HCl) и раствор щёлочи KOH или NaOH .

Кислотно-основной метод делят на два вида анализа: алкаметрию и ацидиметрию.

Алкаметрия. В данном анализе стандартным раствором является раствор щёлочи KOH или NaOH . Его готовят приближенной концентрации, а точную концентрацию устанавливают по щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ или по раствору HCl известной концентрации. Этим методом определяют в исследуемых растворах содержание кислот, солей слабых гидроксидов и сильных кислот.

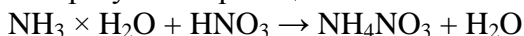
Ацидиметрия. В этом анализе стандартным раствором является раствор кислоты, который готовят также приближенной концентрации, а точную концентрацию устанавливают по химически чистым веществам $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 . Данным методом анализа определяют в исследуемых растворах

содержание щелочей, солей сильных гидроксидов и слабых кислот (подвергающихся гидролизу, имеющих щелочную среду), оксидов CaO, BaO, MgO, а также карбонатную жёсткость воды. По ходу кислотно-основного титрования изменяется концентрация катионов H и OH⁻ ионов, следовательно, изменяется и рН титруемого раствора, при определённом значении рН достигается точка эквивалентности и титрование тот момент должно быть закончено.

Величина рН в точке эквивалентности зависит от природы реагирующих веществ (кислоты и гидроксида) и от их концентрации. Например титрование сильной кислоты HNO₃ сильным гидроксидом NaOH протекает по уравнению реакции:
$$\text{NaOH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Полученная соль NaOH гидролизу не подвергается, по достижении точки эквивалентности среда раствора будет нейтральной (рН = 7).

Если сильный гидроксид заменить слабым, например NH₃×H₂O, то в результате реакции



полученная соль NH₄NO₃ подвергается гидролизу, вследствие чего в растворе накапливаются катионы H⁺. Следовательно, в точке эквивалентности рН раствора должен быть меньше 7.

Из приведенных примеров видно, что точка эквивалентности может находиться в нейтральной, кислой и щелочной средах.

41. ИНДИКАТОРЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО МЕТОДА.

Реакция нейтрализации не сопровождается изменением окраски раствора, поэтому в кислотно-основном методе точку эквивалентности устанавливают при помощи индикаторов, изменяющих окраску в зависимости от рН раствора.

Каждый индикатор, используемый в реакции нейтрализации, характеризуется определённым интервалом перехода окраски. Под *интервалом перехода окраски индикатора* принято понимать область значений рН раствора, в пределах которой данный индикатор меняет свою окраску.

В области перехода окраски происходит постепенное изменение цвета индикатора, и та концентрация катионов H⁺, при которой наиболее резко изменяется окраска называется *показателем титрования рТ*.

При нейтрализации значение показателя титрования рТ находится примерно в середине интервала перехода окраски. Таблица. Интервалы перехода окраски и показатели титрования некоторых индикаторов

Индикатор	Интервал перехода окраски рН	Показатель титрования рТ
Метилоранжевый	3,1-4,4	3,8
Фенолфталеин	8,2-10,0	9,1
Лакмус	5,0-8,0	6,5
Метилоранжевый красный	4,4-6,2	5,4
Нейтральный красный	6,8-8,0	7,0

Из указанных индикаторов только нейтральный красный изменяет окраску в нейтральной среде (рН=7). Все другие индикаторы изменяют окраску или в кислой, или в щелочной среде. Титрование продолжают до тех пор, пока индикатор не изменит свою окраску, поэтому оно чаще всего заканчивается не в момент нейтрализации, а в слабокислой или в слабощелочной среде.

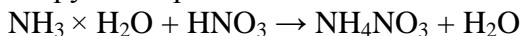
42. ВЫБОР ИНДИКАТОРА ДЛЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Чтобы правильно выбрать индикатор, нужно знать, как изменяется рН в процессе титрования и какое его значение в точке эквивалентности.

В каждом случае титрования следует применять такой индикатор, числовое значение рТ которого наиболее отличается от рН титруемого раствора в момент эквивалентности.

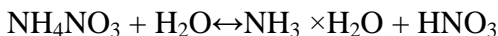
Рассмотрим наиболее часто встречающиеся случаи титрования.

При титровании сильной кислоты слабым гидроксидом или слабого гидроксида сильной кислотой. Предположим, что титруем гидроксид аммония азотной кислотой:

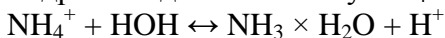


В момент эквивалентности получается соль NH_4NO_3 , образованная слабым гидроксидом и сильной кислотой, и вода. Эта соль подвергается гидролизу, т.е. происходит

взаимодействие ионов соли с ионами воды:



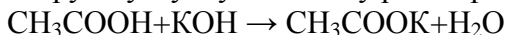
Гидролиз идёт по катиону NH_4^+ :



Вследствие гидролиза соли в точке эквивалентности накапливаются катионы H^+ , поэтому среда раствора кислая. Титрование надо закончить в кислой среде. В качестве индикатора можно применять лакмус, метиловый оранжевый или метиловый красный, так как они меняют окраску при рН меньше 7 в кислой среде.

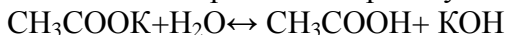
При титровании слабой кислоты сильным гидроксидом или сильного гидроксида слабой кислотой. Предположим, что

титруем уксусную кислоту раствором гидроксида калия:

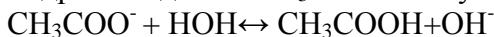


В момент эквивалентности получается соль CH_3COOK , образованная сильным гидроксидом и слабой кислотой, и вода.

Эта соль подвергается гидролизу:



Гидролиз идёт по CH_3COO^- - иону:



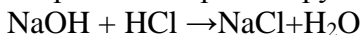
Вследствие гидролиза соли в точке эквивалентности накапливаются OH^- ионы, поэтому среда раствора щелочная.

Титрование заканчивают в щелочной среде.

В качестве индикатора можно применять только фенолфталеин, т.к. он меняет окраску в щелочной среде при рН 8,2 -10.

При титровании сильной кислоты с сильным гидроксидом или сильного гидроксида сильной кислотой. Предположим, что

титруем соляную кислоту гидроксидом натрия или гидроксид натрия титруем соляной кислотой:



43. СУЩНОСТЬ И МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на применении реакций, связанных с изменением степени окисления реагирующих веществ, т.е. на реакциях окисления-восстановления.

В настоящее время методы окислительно-восстановительного титрования классифицируют в соответствии с применяемым

стандартным раствором (титрантом). Наиболее широкое применение получили методы перманганометрии, хроматометрии, йодометрии.

В качестве стандартных растворов применяют растворы окислителей и восстановителей. Например, окислители: перманганат калия KMnO_4 , раствор йода I_2 , дихромат или хромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или K_2CrO_4 , пероксид водорода H_2O_2 и др. Восстановители: сульфат железа (II) FeSO_4 , соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и её соли и др. Как правило, окислители титруют растворами восстановителей и, наоборот, восстановители- растворами окислителей.

С повышением концентрации реагирующих веществ скорость окислительно-восстановительных реакций возрастает. При возможности анализ методом окисления-восстановления стараются проводить при определённом значении pH и в горячих растворах. Скорость окислительно-восстановительных реакций возрастает в сотни и тысячи раз в присутствии добавляемых катализаторов. Иногда катализаторы образуются во время самой реакции. Это явление называется *автокатализом*.

44. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

- это реакции, связанные с изменением степени окисления реагирующих веществ.

Если стандартный раствор – окислитель, титрование называют *окислительным*, при титранте восстановителе – *восстановительным*.

Требования для реакций окисления-восстановления:

1. протекают до конца (не обратимы);
2. проходят быстро и стехиометрично;
3. образуют продукты определённого химического состава;
4. позволяют точно фиксировать точку эквивалентности;
5. не вступают в реакцию с побочными продуктами, присутствующими в исследуемом растворе.

Факторы, оказывающие влияние на скорость окислительно-восстановительных реакций:

1. концентрация реагирующих веществ;
2. температура;

3. значение pH раствора;
4. присутствие катализатора.

45. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

При анализе используют прямое, обратное или заместительное титрование. Точку эквивалентности окислительно-восстановительного титрования фиксируют или с помощью индикатора, или без него (безындикаторное титрование). Кроме специфических индикаторов в методах окисления-восстановления применяют индикаторы, изменяющие свою окраску в зависимости от величины окислительно-восстановительного потенциала φ° . Эти индикаторы напоминают кислотно-основные индикаторы, изменяющие окраску при определённом значении pH раствора.

Безындикаторное титрование проводят при работе с окрашенными окислителями или восстановителями, которые восстанавливаясь или окисляясь, обесцвечиваются.

46. ОСНОВЫ МЕТОДА КОМПЛЕКСОМЕТРИИ

Наряду с рассмотренными методами кислотно-основного и окислительно-восстановительного титрования в химическом анализе широко используют метод комплексометрии. Этот метод основан на реакции образования прочных комплексных соединений ионов металлов с рядом комплексообразующих органических реактивов, получивших название комплексонов. Связывание определяемого катиона в комплекс происходит тем полнее, чем прочнее образующийся комплекс. Для этого титрование комплексоном проводят при строго определенных условиях, из которых наибольшее значение имеет pH титруемого раствора.

Метод комплексометрии имеет ряд преимуществ: обладает высокой чувствительностью (до 10^{-3} моль/л); реакции протекают быстро и стехиометрично, т. е. в строго эквивалентных отношениях, обладает высокой избирательностью, что позволяет использовать метод в химическом анализе различных сплавов, минералов, в частности силикатных материалов и вязущих веществ.

47. ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Согласно координационной теории, разработанной в 1893 г. А. Вернером, молекула комплексного соединения обычно состоит из *внутренней координационной сферы*, которую заключают в квадратные скобки, и *внешней координационной сферы*. В центре комплексного соединения расположен *ион-комплексообразователь*, вокруг которого координируются ионы с противоположным зарядом или полярные молекулы, называемые *лигандами*. Лиганды могут иметь положительный или отрицательный заряд, а также могут быть нейтральными. Комплексообразователь и лиганды образуют заряженную положительно или отрицательно заряженную внутреннюю координационную сферу. Число лигандов, которое комплексообразователь может связать в комплексный ион, называют координационным числом. Следовательно, в комплексном катионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ координационное число равно 4. Например, в соединении $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: внутренняя координационная сфера - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, комплексообразователь - катион Fe^{2+} , лиганды - CN^- -ионы, координационное число - 6, внешняя координационная сфера - катионы K^+ .

Примеры систематических названий соединений с комплексным анионом:

$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ - тетраиодомеркурат (II) калия

$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ - тетрагидроксоцинкат (II) натрия

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - гексацианоферрат(III) калия

Реакции комплексообразования широко применяют в качественном анализе для обнаружения, маскирования, растворения, разделения ионов. Например, обнаружение отдельных ионов осуществляют по появлению осадка или по изменению цвета раствора в результате получения соответствующего комплекса. Осадок от раствора отделяют центрифугированием. Комплексные соединения используют и в количественном анализе при определении содержания компонентов в исследуемых веществах. Существует широко распространенный метод титриметрического анализа - комплексонометрия, а также физико-химического анализа - фотоэлектроколориметрия, основанная на определении содержания компонентов по интенсивности окраски

КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.