

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения Российской Федерации

Л.А. Зейле, Н.И. Белоусова, Т.А. Шевцова

ХИМИЯ

ЧАСТЬ 2. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

2-е издание, исправленное и дополненное

Томск
Издательство СибГМУ
2019

УДК 54:543:546](076.5)(075.8)

ББК Г1я7+Г4я7

З 478

З 478 **Зейле Л.А.** Химия. Часть 2. Неорганическая и аналитическая химия: учебное пособие / Л. А. Зейле, Н. И. Белоусова, Т. А. Шевцова. – 2-е изд., исправл. и дополн. – Томск: Изд-во СибГМУ, 2019. – 110 с.

Учебное пособие разработано и составлено в соответствии с действующими рабочими программами по химии для медико-биологического факультета. В нём представлены темы практических занятий по неорганической и аналитической химии, включающие: мотивационное введение, цель, теоретические основы, практическую часть, вопросы для самостоятельной подготовки и самоконтроля студентов, образцы контрольных заданий. Приведены правила работы в химической лаборатории, рекомендуемая литература и справочные таблицы. Переиздание пособия, выпущенного в 2012 г., связано с необходимостью его обновления и переработки; в него внесены соответствующие дополнения и исправления.

Учебное пособие предназначено для студентов 1-го курса медико-биологического факультета медицинских вузов, обучающихся по специальностям: медицинская биохимия, медицинская биофизика, медицинская кибернетика.

УДК 54:543:546](076.5)(075.8)

ББК Г1я7+Г4я7

Рецензенты:

Т.Н. Цыбукова, канд. хим. наук, доцент кафедры химии Сибирского государственного медицинского университета,

О.К. Тихонова, канд. хим. наук, доцент кафедры химии Сибирского государственного медицинского университета.

Утверждено и рекомендовано к печати учебно-методической комиссией по направлению подготовки «Медицинская биохимия», «Медицинская биофизика», «Медицинская кибернетика» ФГБОУ ВО СибГМУ Минздрава России (протокол № 1 от 27 февраля 2019 г.).

© Издательство СибГМУ, 2019

© Л.А. Зейле, Н.И. Белоусова, Т.А. Шевцова, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Правила работы в лаборатории кафедры химии	5
Раздел 1. Неорганическая химия (химия элементов)	
Биогенность химических элементов.....	6
Тема 1. <i>s</i> -Элементы.....	9
Тема 2. <i>p</i> -Элементы	14
Тема 3. <i>d</i> -Элементы	24
Раздел 2. Аналитическая химия	
Тема 1. Введение в аналитическую химию. Титриметрический (объёмный) анализ	33
Тема 2. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)..	43
1. Ацидиметрия.....	49
2. Алкалиметрия	52
Тема 3. Окислительно-восстановительное титрование.....	58
1. Перманганатометрия.....	62
2. Иодометрия (иодиметрия).....	69
Тема 4. Комплексонометрическое титрование.....	80
Тема 5. Осадительное титрование	89
1. Аргентометрия.....	92
2. Тиоцианатометрия.....	94
Эталоны ответов к тестовым заданиям.....	104
Рекомендуемая литература	105
Приложение	106

ВВЕДЕНИЕ

Курс химии, наряду с курсами общей биологии, математики, физики, физической и коллоидной химии, является базовым предметом подготовки студентов медико-биологического факультета и имеет существенное значение для формирования естественно-научного мышления. Каждый раздел курса дает студентам знания, необходимые при рассмотрении химической сущности и механизма процессов, происходящих в организме человека на молекулярном и клеточном уровне.

В данном пособии представлены разделы неорганической и аналитической химии, которые дают студентам необходимую информацию о химических элементах, их соединениях и химико-аналитических свойствах.

В разделе неорганической химии показана связь химических свойств биогенных элементов с их положением в Периодической системе элементов и электронным строением атомов, а также описана биологическая роль элементов и их соединений. В практической части раздела приведены опыты по химии *s*-, *p*-, *d*-элементов.

Во втором разделе рассмотрены теоретические основы аналитической химии, в частности, титриметрического метода анализа, а также приведены практические работы по различным методам объёмного анализа, применяемым в санитарно-гигиенической и медико-биологической практике.

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ КАФЕДРЫ ХИМИИ

1. Во время работы в лаборатории следует находиться только в спецодежде (халате).
2. Не рекомендуется загромождать рабочее место лишней посудой, реактивами, посторонними предметами.
3. Химические реактивы, посуду следует использовать только по назначению.
4. При использовании электронагревательных приборов следует соблюдать меры предосторожности при обращении с ними.
5. При использовании открытого пламени спиртовки следует соблюдать правила противопожарной безопасности.
6. При нагревании растворов в пробирках отверстие пробирки необходимо направлять в сторону во избежание попадания горячей жидкости на окружающих.
7. При ожогах щелочами или кислотами следует нейтрализовать их действие, промывая пораженные участки проточной водой и обрабатывая их соответствующими реагентами.
8. **НЕ РАЗРЕШАЕТСЯ** находиться в верхней одежде, принимать в лаборатории пищу, пить воду и другие напитки.

РАЗДЕЛ 1

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ)

Мотивационное введение

Химические элементы играют важную биологическую роль, а их химические соединения широко применяются в медицине и фармации. С биологической точки зрения характерно то, что шесть из них (H, C, O, N, P, S) относятся к органогенам, играющим важную роль в живых организмах.

Знание химических свойств *s*-, *p*-, *d*-элементов и их соединений необходимо для объяснения многих биохимических процессов, для анализа биологических жидкостей и лекарственных препаратов, содержащих эти элементы.

Неорганическая химия имеет свое продолжение в курсах аналитической химии, физиологии, биохимии, фармакологии и др.

Цель раздела: изучить химические свойства *s*-, *p*-, *d*-элементов и получить практические навыки выполнения опытов по их свойствам.

БИОГЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Жизнь на планете Земля основана на углероде – единственном из всех элементов, атомы которого способны образовывать между собой прочные ковалентные связи, длинные углеродные цепочки и, в конечном счёте, белковые молекулы.

Химические элементы, постоянно обнаруживаемые в живых организмах, называются *биогенными*. Кроме углерода, необходимыми биогенными элементами являются кислород, водород, азот, сера, фосфор, которые вместе с углеродом называются *органогенами*. Все органогены, кроме водорода (*s*-элемент), являются *p*-элементами. Для органогенов характерны небольшой атомный радиус, высокая растворимость многих их соединений в воде, распространенность в природе.

В земной коре содержание химических элементов определяется «кларками» – процентами от массы коры. На 99,8 % земная кора состоит из 18 элементов: C, O, H, N, S, P, Si, Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Ba, Al, Ti, Cl, F, на остальные приходится 0,2 %.

Среда обитания живых организмов называется *биосферой*. Она включает в себя верхние слои литосферы, гидросферу, нижние слои атмосферы – тропосферу. Природные химические вещества и мине-

ралы образуются в результате деятельности живых организмов. Места на земном шаре, которые характеризуются определённым химическим составом флоры и фауны, называются *биогеохимическими провинциями*.

В организме животных и человека обнаружено свыше 70 химических элементов, содержащихся в макро- и микроколичествах. В настоящее время считают, что в живом веществе находятся все известные химические элементы, поэтому по мере совершенствования методик их определения сведения по данному вопросу постоянно пополняются. Масса тела человека на 96 % состоит из четырёх элементов: углерода, кислорода, водорода и азота. Ещё 3 % составляют кальций, фосфор, калий, сера и только 1 % приходится на натрий, хлор, железо, иод, магний, медь, кобальт, цинк и другие элементы периодической системы.

По количественному содержанию химических элементов в организме их условно делят на *макроэлементы*, составляющие более 10^{-2} % массы тела (С, О, N, S, P, Na, К, Mg, Cl), и *микроэлементы*, составляющие менее 10^{-3} % массы (Fe, Mn, Cu, Zn, Co, I, Mo и др.). Элементы, содержащиеся в количестве менее 10^{-12} % , относят к ультрамикроэлементам. Потребность организма в макроэлементах составляет примерно 100 мг/сутки, а в микроэлементах – менее 5-10 мг/сутки.

Биологическая роль химических элементов в организме человека многогранна. *Макроэлементы* играют в основном роль пластического материала в построении тканей, поддерживают осмотическое давление, рН среды, ионное и кислотно-щелочное равновесия, состояние коллоидов в организме и т.д. *Микроэлементы* в составе ферментов, гормонов и витаминов участвуют в процессах размножения, роста, обмена белков, жиров, углеводов.

При взаимодействии микроэлементов в организме может наблюдаться физиологический синергизм и антагонизм. При синергизме присутствие одного элемента усиливает активность другого элемента, а при антагонизме действие одного элемента направлено против другого. Так, например, Fe, Cu, Co, Mn, Zn являются синергистами в отношении кроветворения, а ионы K^+ и Ca^{2+} являются антагонистами в отношении воздействия на сердечную деятельность. Повышение содержания меди в организме может уменьшить токсичность молибдена и наоборот.

Основным источником поступления микроэлементов в организм являются пищевые продукты животного и растительного происхож-

дения. С продуктами питания и питьевой водой в организм поступают такие микроэлементы, как Mn, Cu, Zn, Co, I, Mo, которые покрывают суточную потребность в них от 1 % до 10 %. А F и Sr попадают в организм только с водой.

В случае избыточного поступления минеральных веществ происходит их отложение в различных органах. Так, железо накапливается в печени, кальций и фосфор – в костях, калий – в мышцах, натрий – в подкожной клетчатке. Эти резервы используются организмом в случае их недостаточного поступления с пищей. Количество и соотношение макро- и микроэлементов могут служить показателями состояния здоровья человека.

ТЕМА 1. *s*-ЭЛЕМЕНТЫ

Цель: изучить некоторые химические свойства важнейших *s*-элементов и освоить практику выполнения качественных реакций.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Деление элементов на семейства.
2. Электронные формулы атомов и ионов *s*-элементов.
3. Номенклатура и графические формулы классов неорганических соединений, включающих *s*-элементы.
4. Химические свойства *s*-элементов и их соединений (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразующие).
5. Медико-биологическое значение *s*-элементов и их химических соединений.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

К *s*-элементам относятся элементы главных подгрупп I и II групп периодической системы. Для них характерно заполнение электронами *s*-подуровня внешнего энергетического уровня, наличие степеней окисления +1 и +2, проявление типичных основных и восстановительных свойств. С биологической точки зрения характерно то, что один из них – водород – относится к органогенам, играющим важную биологическую роль.

***s*-Элементы** – натрий, калий, магний, кальций являются незаменимыми биогенными макроэлементами.

ИОН НАТРИЯ (Na^+) – основной внеклеточный ион, он принимает участие в поддержании кислотно-щелочного равновесия и осмотического давления внеклеточных и внутриклеточных жидкостей. 1 моль этого иона осмотически связывает 400 моль воды. Он оказывает влияние на работу ферментов, участвует в регуляции водного обмена, обладает резко выраженной способностью усиливать набухание белков.

Ионы Na^+ и K^+ принимают участие в передаче нервных импульсов через мембраны нервных клеток. Эти ионы образуют систему, обеспечивающую изотоничность клеток и окружающей среды, а также нормальное течение биоэлектрических явлений, связанных с процессами нервной и мышечной возбудимости и проводимости.

ИОН КАЛИЯ (K^+) – основной внутриклеточный ион, он участвует в синтезе белков, обмене углеводов, входит в состав некоторых ферментов и влияет на их активность.

МАГНИЙ входит в состав всех растительных и животных организмов. Половина всего магния в организме человека находится в костях, а остальное количество – в биологических жидкостях, в основном в плазме крови. Содержание ионов Mg^{2+} в сыворотке крови, эритроцитах, моче служит диагностическим тестом при различных заболеваниях. Важнейшая биологическая функция магния связана с фотосинтетической деятельностью хлорофилла в растениях, в состав которого он входит, образуя комплексное соединение подобно железу в гемоглобине.

КАЛЬЦИЙ является главным компонентом костной ткани и зубов. Ионы Ca^{2+} принимают участие в передаче нервных импульсов, регулировании работы сердца, в свертывании крови, входят в состав лецитиназы и влияют на ее активность, также влияют на кислотно-щелочное равновесие, функцию эндокринных желез, оказывают противовоспалительное и десенсибилизирующее действие. Ионы Ca^{2+} находятся в физиологическом антагонизме с ионами Na^+ , K^+ , Mg^{2+} .

ЛИТИЙ, СТРОНЦИЙ и БАРИЙ также имеют определенное значение. Ионы Li^+ влияют на транспорт ионов Na^+ в нейронных и мышечных клетках, а также образуют с мочевой кислотой легко растворимые соли и способствуют выведению её из организма. Стронций играет важную роль в образовании и прочности зубной эмали, участвует в процессах костеобразования. Как аналог кальция, он активно участвует в обмене веществ и вместе с кальцием откладывается в костной ткани, но соли стронция токсичны. Опасен радиоактивный $Sr-90$ с периодом полураспада 27,7 лет. Барий содержится в малых количествах в животных и растительных тканях, биологические функции его до конца не выяснены, но известно его присутствие в сетчатой оболочке глаза. Барий сульфат применяется в медицине как рентгеноконтрастное вещество. Но растворимые соли бария проявляют токсические свойства и действуют как сердечные яды.

Химические соединения s-элементов широко применяются в медицине и фармации. Это литий бензоат, натрий хлорид (0,9 % – физиологический раствор), натрий бромид, натрий гидрокарбонат, натрий сульфат кристаллогидрат (глауберова соль), калий иодид, калий бромид, калий ацетат, калий перманганат, кальций хлорид, кальций сульфат кристаллогидрат (гипс), кальций глюконат, кальций лак-

тат, кальций глицерофосфат, магний сульфат кристаллогидрат (магнезия), магний оксид (жженая магнезия), барий сульфат, барий сульфид.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ОПЫТ № 1. *Взаимодействие металлов с водой*

Возьмите пинцетом кусочки металлов (литий, натрий, калий, кальций) и осушите их фильтровальной бумагой (металлы хранятся в темной закрытой посуде под слоем керосина или вазелинового масла). Отрежьте от каждого металла небольшую часть, наблюдая при этом металлический блеск на срезе, и осторожно опускайте по очереди в сосуд с дистиллированной водой (кристаллизатор или эксикатор). Наблюдайте за процессом взаимодействия каждого металла с водой, отмечая при этом скорость реакции и её энергетику, выделение газа. После окончания реакций добавьте к полученному раствору несколько капель индикатора фенолфталеина и отметьте окрашивание раствора в малиновый цвет.

Какова реакция среды в полученном растворе? С помощью универсальной индикаторной бумаги определите значение рН этого раствора. Напишите уравнения реакций взаимодействия каждого металла с водой.

ОПЫТ № 2. *Окрашивание пламени летучими солями металлов*

В опыте используются летучие соли щелочных и щелочноземельных металлов: хлориды лития, натрия, калия, кальция, стронция, бария.

Подготовьте 6 стеклянных палочек (конец палочки оберните небольшим количеством ваты, уплотните и смочите несколькими каплями этилового спирта). На палочки по очереди наносите небольшое количество сухой соли, затем осторожно вносите их в верхнюю часть пламени спиртовки.

Наблюдайте за окраской пламени в каждом отдельном случае, отметьте характерный цвет пламени для всех ионов металлов.

ОПЫТ № 3. Реакции обнаружения ионов s-элементов в растворах

Li⁺: в пробирку поместите раствор соли лития и добавьте раствор аммиака, затем по каплям добавляйте раствор реагента натрий водородфосфата. Наблюдайте образование белого осадка литий фосфата. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Na⁺: в пробирку поместите раствор соли натрия и добавляйте по каплям раствор реагента калий гексагидроксоантимоната (V). Наблюдайте образование белого кристаллического осадка натрий гексагидроксоантимоната (V) – Na[Sb(OH)₆].

Условие: реакцию проводят в нейтральной или слабощелочной среде при охлаждении и потирании стеклянной палочкой о стенки пробирки для ускорения кристаллизации.

Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

K⁺: в пробирку поместите раствор соли калия и добавляйте по каплям раствор реагента натрий гексанитрокобальтата (III). Наблюдайте образование желтого осадка дикалий натрий гексанитрокобальтата (III) – K₂Na [Co(NO₂)₆]. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Mg²⁺: в пробирку поместите раствор соли магния, добавьте раствор аммиака для создания аммиачной среды и добавляйте по каплям раствор реагента динатрий водородфосфата. Наблюдайте образование белого кристаллического осадка магний аммоний фосфата – MgNH₄PO₄. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Ca²⁺: в две пробирки поместите раствор соли кальция и добавляйте по каплям раствор реагента аммоний оксалата (NH₄)₂C₂O₄ до образования белого кристаллического осадка кальций оксалата. В первую пробирку добавьте соляную кислоту, а во вторую – уксусную. Наблюдайте за растворимостью осадка. Напишите уравнения реакций образования и растворения осадка в соляной кислоте в молекулярном и ионном виде.

Sr²⁺: в пробирку поместите раствор соли стронция и добавляйте по каплям раствор свежеприготовленной гипсовой воды CaSO₄. Наблюдайте помутнение раствора и выпадение белого кристаллического осадка стронций сульфата. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Ba²⁺: в пробирку поместите раствор соли бария и добавляйте по

каплям раствор реагента дикалий хромата. Наблюдайте образование лимонно-желтого осадка барий хромата. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. По какому признаку элементы подразделяются на семейства?
2. Чем объясняется высокая реакционная способность металлов *s*-элементов?
3. В каком виде *s*-элементы встречаются в природе?
4. Какое медико-биологическое значение имеют *s*-элементы?
5. Какова роль ионов Na^+ и K^+ в организме человека?
6. Какие *s*-элементы и их соединения токсичны?
7. В чем заключается отличие бериллия от щелочно-земельных металлов?
8. Как протекают реакции между щелочами и галогенами на холоду и при нагревании?
9. Чем обусловлена жесткость воды? Как её устраняют?
10. Где применяются *s*-элементы и их соединения?

ОБРАЗЕЦ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ ПО ТЕМЕ «*s*-ЭЛЕМЕНТЫ»

1. Напишите электронную конфигурацию: Mg^{2+} ; K° .
2. Приведите молекулярную и графическую формулу: барий бис (нитрит).
3. Допишите реакцию в молекулярном и ионном виде по стадиям, укажите реакцию среды раствора:
$$\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$$
4. Уравняйте методом полуреакций, укажите окислитель и восстановитель:
$$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaCrO}_2 + \text{KOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
5. Допишите и уравняйте реакцию, назовите продукт:
$$\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{к.ч. = 6}}$$

ТЕМА 2. *p*-ЭЛЕМЕНТЫ

Цель: изучить некоторые химические свойства важнейших *p*-элементов и освоить практику выполнения качественных реакций.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Положение *p*-элементов в ПСЭ.
2. Электронные формулы атомов и ионов *p*-элементов.
3. Номенклатура и графические формулы классов неорганических соединений, включающих *p*-элементы.
4. Химические свойства *p*-элементов и их соединений (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразующие).
5. Медико-биологическое значение *p*-элементов и их химических соединений.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

К *p*-элементам относятся элементы главных подгрупп с III по VIII групп периодической системы. Для них характерно заполнение электронами *p*-подуровня внешнего энергетического уровня, наличие разных степеней окисления, проявление различных кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств. С биологической точки зрения характерно то, что пять из них (С, О, N, P, S) относятся к органогенам, играющим важную роль в живых организмах.

БОР. Его биороль изучена мало, но установлено участие бора в углеводно-фосфорном обмене. А его соединения – борная кислота H_3BO_3 и натрий тетраборат $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – применяются в виде растворов как антисептические средства.

АЛЮМИНИЙ. Биороль также мало изучена. Но многие соединения широко применяются в медицине: растворимые – оказывают местное вяжущее и противовоспалительное действие, т.к. способны соединяться с белками с образованием альбуминатов (жидкость Бурова – 8 %-й раствор $AlOH(CH_3COO)_2$, квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), а нерастворимые применяются наружно и внутрь в качестве адсорбирующих и антацидных средств ($Al(OH)_3$, Al_2O_3 , белая глина – каолин).

УГЛЕРОД. Соединения углерода с H, O, N, P, S являются основой

живых биологических структур. Они составляют основную массу живых организмов, доля углерода в которой около 10 %. Благодаря способности образовывать кратные связи, углерод участвует в создании биологически активных соединений с разными функциями.

Важнейшие неорганические соединения: углекислый газ (CO_2) – образуется в тканях человека в результате дыхания, затем поступает в кровь, где находится как в растворенном, так и в связанном состоянии: угольная кислота (H_2CO_3) играет важную роль в регуляции дыхания и кровообращения. CO_2 в смеси с O_2 применяется для ингаляций при шоке, угнетении дыхательного центра, отравлениях. Большое значение имеет активированный уголь, который за счет развитой активной поверхности способен адсорбировать газы, токсины микроорганизмов, яды. Его используют при отравлениях и пищевых интоксикациях. Токсическим действием обладает угарный газ (CO), который при вдыхании соединяется с гемоглобином крови, образуя карбоксигемоглобин, в результате чего нарушается перенос кислорода. Если концентрация CO во вдыхаемом воздухе составляет 0,1 % по объему, то это опасно для жизни, а если 1 % – смертельно. Сильным ядом является синильная (циановодородная) кислота (HCN). Её соли – цианиды – также ядовиты, смертельная доза калий цианида составляет 0,05 г. Эти вещества относят к клеточным ядам. CN^- -ионы взаимодействуют с ионами Fe^{3+} в окислительных ферментах тканей, образуя каталитически неактивные комплексные соединения. Отравление происходит вследствие тканевой асфиксии.

КРЕМНИЙ. Находится в организме практически во всех тканях, особенно много его в лимфоузлах корней легких, хрусталике, поджелудочной железе, ЖКТ. Его соединения способствуют нормальному развитию и функционированию эпителиальных и соединительных тканей, биосинтезу коллагена и образованию костной ткани. Обмен Si в организме тесно связан с обменом Ca (нарушение равновесия между ними способствует старению организма), а также с метаболизмом P , Cl , F , Na , K , Al , S , Mo . Вдыхание пыли, содержащей SiO_2 , может привести к возникновению профессионального заболевания – силикоза. Препараты, содержащие кремний (магний (II) силикат MgSiO_3 и трисиликат $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$), применяются при заболеваниях ЖКТ как адсорбирующие, обволакивающие и антацидные средства, а SiC и SiO_2 используют в стоматологии и ортопедической практике.

АЗОТ. Является органогеном и играет важную роль в обмене веществ. Азот – обязательная часть белков (15–17,6 % в составе амино-

кислот). Кроме этого, он входит в состав гемоглобина, хлорофилла, нуклеотидов, некоторых витаминов и гормонов, ферментов. В организм азот поступает из воздуха, а его соединения – с растительной и животной пищей. Из организма он выводится в виде аммиака, мочевины и других веществ.

В медицине широко применяются как сам азот, так и его соединения. Жидкий азот используют наружно для удаления бородавок, папиллом, сосудистой сетки. Азот (I) оксид (N_2O) – «веселящий газ» – средство для наркоза. Другие оксиды обладают токсическими свойствами. Органические и неорганические нитриты применяются для расширения кровеносных сосудов (нитроглицерин, натрий нитрит $NaNO_2$). Раствор аммиака (NH_4OH) – «нашатырный спирт» – применяют для возбуждения дыхательного центра, а в хирургии – для мытья рук. Аммоний хлорид (NH_4Cl) – «нашатырь» – используется как мочегонное и отхаркивающее средство. Азотная кислота (HNO_3) применяется для прижигания мозолей и бородавок.

ФОСФОР. Является органогеном и играет важную роль в обмене веществ. Основное количество фосфора (85 %) находится в костях и зубах, также он содержится в крови, головном мозге, нервных волокнах. Он входит в состав белков, жиров, ферментов в виде фосфат-иона PO_4^{3-} . Почти все физиологические процессы в организме связаны с превращениями фосфорорганических веществ, так как фосфор легко и энергично реагирует с органическими веществами, а ортофосфорная кислота (H_3PO_4) легко образует эфиры со спиртами, которые очень реакционноспособны. Поэтому первой стадией биохимических процессов является образование сложного эфира фосфорной кислоты. Содержащаяся в тканях аденозинтрифосфорная кислота (АТФ) является основным аккумулятором энергии. Фосфаты Na и K важны для поддержания кислотно-щелочного равновесия в организме. Обмен P тесно связан с обменом Ca, для его полного усвоения нужен витамин D. Потребность организма в фосфоре удовлетворяется за счет молока и рыбопродуктов.

В медицине используются в основном органические соединения фосфора при заболеваниях сердца, нервной системы, мышечных дистрофиях, малокровии (кальций глицерофосфат, фитин, фитоферролактол), также в стоматологии используют H_3PO_4 и фосфаты в составе пломбирующих жидкостей.

МЫШЬЯК. Относится к важнейшим микроэлементам, активно участвует в биохимических процессах, оказывает положительное

влияние на процессы кроветворения и синтез гемоглобина, принимает участие в ОВР и в нуклеиновом обмене. Но мышьяк медленно выводится из организма, при его накоплении возможно хроническое отравление, он угнетает активность ферментов. А в больших количествах мышьяк и его соли – сильнейшие яды.

В медицине используют его органические соединения (осарсол, новарсенол, миарсенол) для лечения венерических заболеваний. Калий арсенит (KAsO_2) и динатрий водородарсенат ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) применяют для воздействия на кроветворение и обмен веществ.

КИСЛОРОД. Имеет исключительно большое биологическое значение. Это – органоген, участвующий во всех видах обмена веществ, необходим для дыхания, входит в состав белков (21,5–23,5 %), витаминов, гормонов, ферментов и т.д. Его биороль в значительной мере определяется способностью связывать электроны молекул веществ, входящих в состав пищи, в результате чего организму доставляется необходимая энергия.

В медицине обогащенные кислородом газовые смеси применяют для вдыхания при кислородной недостаточности, в анестезиологии кислород применяется в смеси со средствами для ингаляционного наркоза, также его назначают в послеоперационном периоде.

СЕРА. Как органоген входит в состав многих органических веществ, в том числе белков и аминокислот (цистин, цистеин, метионин), гормонов (инсулин), витаминов (B_1). Много серы в кератине волос, шерсти, костях, нервной ткани. В организме сера окисляется с образованием серной кислоты, которая участвует в обезвреживании ядовитых соединений. Элементарная сера фармакологически не активна, но при её взаимодействии с органическими веществами в организме образуются соединения, обладающие выраженным фармакологическим действием. При наружном использовании серы происходит образование сульфидов и пентатионовой кислоты, которые оказывают противомикробное и противопаразитарное действие. При употреблении внутрь часть серы (10–40 %) превращается в кишечнике в сульфиды и H_2S , которые оказывают слабительный эффект.

Большое значение имеет сероводород, содержащийся в минеральных источниках Кавказа. Сероводородные ванны применяют при различных заболеваниях. Также в медицине используются соединения, куда сера входит в составе сульфатов: BaSO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, тиосульфатов: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Из орга-

нических соединений серы широко применяются сульфаниламидные препараты.

ФТОР. Важный микроэлемент, содержится во всех органах и тканях, но концентрируется в костях, зубах и волосах. Основная его биороль связана с участием в процессах костеобразования и формирования тканей зуба. Поступает в организм с питьевой водой. При недостатке фтора развивается кариес зубов, при избыточном содержании – флюороз. Особенно важно достаточное потребление фтора для детского организма. Введение фтора в организм увеличивают за счет использования фторированной воды, а также зубных порошков и паст с фтором. Для профилактики кариеса используют органические препараты: фторурацил, фторофеназин, фторотан.

ХЛОР. Является важным макроэлементом. В организме находится в основном во внеклеточной жидкости. Свободный хлор (Cl_2) токсичен, вызывает кашель, воспаление и отёк легких, а ионы Cl^- – непременная составляющая биологических жидкостей. Они активируют ферменты, влияют на электропроводность клеточных мембран, участвуют в регуляции осмотического давления и водно-солевого обмена, входят в состав соляной кислоты, необходимой для пищеварения. В желудочном соке здорового человека содержится около 0,5 % HCl .

Для медицинских целей применяют кислоту с $W\%$ (HCl), равной 8,2–8,4 %. Широко используются также соли $NaCl$, $CaCl_2$, KCl , NH_4Cl . Хлор входит в состав органических препаратов, обладающих обезболивающим и успокаивающим действием (хлороформ, хлорэтан, хлоралгидрат). Бактерицидные свойства хлора используют в санитарно-гигиенической практике (хлорирование воды для обеззараживания, применение хлорной извести $CaCl(OCl)$, хлорамина).

БРОМ. Микроэлемент, в организме содержится в крови, спинномозговой жидкости, мозговой ткани (в гипофизе). В чистом виде Br_2 чрезвычайно ядовит, раздражает слизистые оболочки.

Препараты брома оказывают успокаивающее действие, т.к. ионы Br^- воздействуют на ЦНС (на тормозные процессы в коре головного мозга, усиливая и концентрируя их). На обмен Br^- влияет содержание хлоридов и наоборот. В медицине применяются успокаивающие средства, как неорганические ($NaBr$, KBr), так и органические (бромкамфора, карбомал, бромизовал). Но при длительном употреблении бромидов возможно отравление – бромизм.

ИОД. Жизненно необходимый микроэлемент. Участвует в синтезе гормона щитовидной железы – тироксина и является его незаме-

мым структурным компонентом. В свою очередь тироксин служит важным регулятором окислительно-восстановительных процессов в тканях. Недостаток или избыток иода вызывает заболевания щитовидной железы. Свободный I_2 обладает противомикробными свойствами, его местное действие обусловлено способностью осаждать тканевые белки; также он влияет на липидный и белковый обмен и снижает содержание холестерина в крови.

Различают 4 группы препаратов иода:

- 1) содержащие элементарный иод: спиртовой (10 %) раствор I_2 – антисептик, водный раствор I_2 с KI – раствор Люголя;
- 2) неорганические препараты – KI, NaI – применяют при гипертиреозе, заболеваниях дыхательных путей, бронхиальной астме;
- 3) органические препараты, отщепляющие иод: кальцийодин – при атеросклерозе, бронхите; иодоформ (CHI_3) – антисептик; иодиол – противовоспалительное средство; иодонат – заменитель настойки иода;
- 4) рентгеноконтрастные органические вещества: триомбрат, этиотраст, иодамид, билигност, пропилиодон, иодолипид и др., их применяют при рентгенографии почек, мочевого и желчного пузыря, кровеносных сосудов, бронхов. Также используют радиоактивные изотопы иода для диагностики и лечения тиреотоксикоза и рака щитовидной железы.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ОПЫТ № 1. *Реакции обнаружения ионов p-элементов в растворах*

а) Галогенид-ионы (Cl^- , Br^- , I^-).

В 3 пробирки поместите растворы соответствующих солей и добавьте в каждую раствор реагента серебра нитрата. Наблюдайте образование осадков галогенидов серебра. Отметьте разницу в цвете осадков. Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионной форме. Проверьте растворимость полученных осадков в растворе аммиака. Напишите уравнения прошедших реакций. Назовите полученные комплексные соединения.

б) S-содержащие ионы:

SO_4^{2-} : в пробирку поместите раствор соли Na_2SO_4 или K_2SO_4 и добавляйте по каплям раствор реагента барий хлорида. Наблюдайте образование белого осадка барий сульфата. Напишите уравнение ре-

акции в молекулярной и ионной формах. Проверьте растворимость осадка в воде и кислотах.

SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: в 2 пробирки поместите растворы солей Na_2SO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и добавляйте в каждую по каплям раствор соляной кислоты. Наблюдайте за изменениями в пробирках: по появлению запаха отметьте выделение газа в каждой пробирке и образование желтого осадка во второй. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

S^{2-} (теоретически): напишите уравнение реакции (в молекулярной и ионной формах) взаимодействия соли натрия сульфида с соляной кислотой. Каким свойством обладает полученный продукт реакции?

в) N-содержащие ионы:

NH_4^+ : в пробирку поместите раствор соли аммоний (I) хлорида и добавляйте по каплям раствор щелочи (NaOH или KOH). Отметьте появление запаха. Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

NO_2^- , NO_3^- (реакция «бурого кольца»): в 2 пробирки поместите по несколько кристаллов сухой соли железо (II) сульфата, добавьте в первую несколько капель раствора соли нитрита (KNO_2 или NaNO_2), а во вторую – нитрата (KNO_3 или NaNO_3) и осторожно по стенке пробирки добавляйте по каплям концентрированную серную кислоту до появления «бурого кольца». Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что FeSO_4 восстанавливает в кислой среде нитрит и нитрат до азот (II) оксида, который затем с избытком FeSO_4 образует комплексное соединение бурого цвета. Уравняйте ОВР ионно-электронным методом.

г) P-содержащие ионы:

PO_4^{3-} : в пробирку поместите раствор соли тринатрий фосфата и добавляйте по каплям раствор реагента серебро нитрата. Наблюдайте образование желтого осадка серебро фосфата. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

HPO_4^{2-} : в пробирку поместите раствор соли динатрий водород-фосфата и добавляйте по каплям раствор реагента магниевой смеси ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$). Наблюдайте образование белого кристаллического осадка магний аммоний фосфата. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

д) C-содержащие ионы (CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_3COO^-).

В 3 пробирки поместите растворы соответствующих солей (Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaCH_3COO) и добавьте в каждую по каплям раствор сильной кислоты. Наблюдайте выделение пузырьков углекислого газа в первых двух пробирках и появление запаха уксусной кислоты в третьей. Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

е) В-содержащие ионы ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, BO_2^- , BO_3^{3-}).

В тигель поместите 1-2 мл раствора буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), выпарьте досуха, добавьте несколько капель концентрированной серной кислоты, перемешайте стеклянной палочкой. Затем добавьте 2-3 мл этилового спирта, перемешайте палочкой и подожгите. Наблюдайте окрашивание пламени в зеленый цвет. Напишите реакцию взаимодействия буры с серной кислотой в присутствии воды в молекулярной и ионной формах и реакцию образования борно-этилового эфира.

ОПЫТ № 2. *Двойственное поведение азота (III)*

а) Восстановительные свойства.

В пробирку поместите несколько капель раствора окислителя калий перманганата и столько же разбавленной серной кислоты, добавляйте по каплям раствор калий нитрита или натрий тиосульфата. Наблюдайте исчезновение окраски. Напишите молекулярное уравнение реакции. Уравняйте его ионно-электронным методом.

б) Окислительные свойства.

В пробирку поместите несколько капель раствора восстановителя калий иодида и столько же разбавленной серной кислоты, добавляйте по каплям раствор калий нитрита. Наблюдайте изменение окраски раствора за счет образующегося иода. Напишите молекулярное уравнение реакции. Уравняйте его ионно-электронным методом.

ОПЫТ № 3. *Двойственное поведение серы (IV)*

а) Восстановительные свойства.

В пробирку поместите несколько капель раствора окислителя калий дихромата и столько же разбавленной серной кислоты. Добавляйте по каплям раствор калий сульфита и наблюдайте за изменением окраски (переход из оранжевого в зелёный цвет). Напишите молекулярное уравнение реакции. Уравняйте его ионно-электронным методом.

б) Окислительно-восстановительные свойства (теоретически).

При термическом разложении соли калий сульфита происходит образование двух солей: калий сульфата и калий сульфида вследствие реакции диспропорционирования. Образование калий сульфида доказывается действием на сухой продукт раствора сильной кислоты, при этом выделяется сероводород, обладающий характерным запахом. Напишите уравнение реакции диспропорционирования калий сульфита, уравняйте её методом электронного баланса. Приведите уравнение реакции взаимодействия калий сульфида с серной кислотой в молекулярном и ионном виде.

ОПЫТ № 4. *Взаимодействие кислот с металлами*

а) Азотная кислота (опыты проводятся в вытяжном шкафу).

В 2 пробирки поместите небольшое количество медной стружки, в первую добавьте несколько капель концентрированной HNO_3 , а во вторую – разбавленной. Наблюдайте выделение бурого газа и окрашивание раствора в голубой цвет.

Объясните, почему во второй пробирке бурый газ появляется только на выходе из пробирки? Чем обусловлена голубая окраска раствора? Напишите уравнения соответствующих реакций, уравняйте их ионно-электронным методом.

б) Серная кислота (опыты проводятся в вытяжном шкафу).

1) В 2 пробирки внесите по 1 мл (20 капель) концентрированной H_2SO_4 , в первую опустите кусочек цинка, а во вторую – медную стружку.

Наблюдайте за изменениями в пробирках, объясните, в чём отличие. Напишите уравнения соответствующих реакций, уравняйте их ионно-электронным методом.

2) В 2 пробирки внесите по 10–15 капель разбавленной H_2SO_4 , в первую опустите кусочек цинка, а во вторую – медную стружку. Содержимое пробирок можно подогреть.

В какой пробирке происходят изменения? Почему? Напишите уравнение прошедшей реакции.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. По какому признаку элементы относят к *p*-семейству?
2. Какие элементы относятся к органогенам?
3. В чем разница между макро- и микроэлементами?
4. Какое медико-биологическое значение имеют *p*-элементы?

5. Какова роль кислорода в организме человека?
6. Какие *p*-элементы и их соединения токсичны?
7. В каком виде находятся в организме *p*-элементы (в составе анионов или катионов)?
8. Чем отличается поведение разбавленных и концентрированных кислот в реакциях с металлами различной активности?
9. Какие свойства характерны для атомов S и N в промежуточных степенях окисления?
10. Каково применение *p*-элементов и их соединений в медицине?

**ОБРАЗЕЦ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ
ПО ТЕМЕ «*p*-ЭЛЕМЕНТЫ»**

1. Напишите электронную конфигурацию: N^{-3} ; S^{+4} ; Cl^{+1} .
2. Напишите молекулярную и графическую формулу:
 - а) железо (III) диводородфосфат
 - б) бис (медь гидроксид) сульфат
3. Допишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде по стадиям, укажите реакцию среды раствора:

$$Na_2S + H_2O \rightleftharpoons$$
4. Уравняйте методом полуреакций, укажите окислитель и восстановитель:
 - а) $S + HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + NO_2 \uparrow + \dots$
 - б) $Ca(OH)_2 + Cl_2 \longrightarrow CaCl_2 + Ca(ClO_2)_2 + H_2O$

ТЕМА 3. *d*-ЭЛЕМЕНТЫ

Цель: изучить некоторые химические свойства важнейших *d*-элементов и освоить практику выполнения качественных реакций.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Положение *d*-элементов в периодической системе элементов Д.И. Менделеева.
2. Электронные формулы атомов и ионов *d*-элементов.
3. Номенклатура и графические формулы классов неорганических соединений, включающих *d*-элементы.
4. Химические свойства *d*-элементов и их соединений (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразующие).
5. Медико-биологическое значение *d*-элементов и их химических соединений.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

К *d*-элементам относятся элементы, в атомах которых электронами заполняется предвнешний *d*-подуровень. Все *d*-элементы являются металлами, т.е. их атомы могут быть только восстановителями. *d*-Элементы по сравнению с *s*-элементами менее активны, некоторые из них (Cu, Ag, Pt, Au, Hg и др.) могут находиться в природе в свободном виде.

У *d*-элементов валентными являются *s*-электроны внешнего и *d*-электроны предвнешнего, заполняющегося уровня. Этим объясняется большое число степеней окисления. Для всех *d*-элементов характерно участие в окислительно-восстановительных реакциях и образование комплексных соединений. В низших степенях окисления *d*-элементы проявляют основные свойства, а с увеличением степени окисления усиливаются неметаллические (кислотные) свойства.

В организме человека *d*-элементы составляют более трети всех микроэлементов. Они существуют в виде комплексных соединений или гидратированных ионов. В биохимических реакциях *d*-элементы в основном ведут себя как комплексообразователи с биолигандами. Они входят в состав ферментов – биокатализаторов, например, каталазы, карбоангидразы, пероксидазы, цитохромов и др. *d*-Элементы

играют важную биологическую роль в жизнедеятельности организмов, их соединения применяются в медицинской практике.

МЕДЬ. Элемент содержится в тканях животных и растений. Общая масса меди в организме взрослого человека примерно 0,1 г, причем около трети её содержится в мышцах. Медь входит в состав цитохромоксидазы, обеспечивая клеточное дыхание, содержится в гемоглобине, который является переносчиком кислорода в крови моллюсков и членистоногих.

Суточная потребность организма в меди составляет 2,5–5 мг. При дефиците меди может возникнуть медьдефицитная анемия. Однако соединения меди являются токсинами для человека. Опасно употреблять пищу из медной посуды, не содержащей защитного покрытия.

ЦИНК. В организме человека содержится до двух граммов цинка: в мышцах (65 %), костях (20 %), а также в плазме крови, печени, предстательной железе. Цинк всегда только двухвалентен. Он входит в состав более 40 ферментов, которые катализируют гидролиз белков и эфиров. Цинк содержится в карбоангидразе, которая способствует гидратации диоксида углерода и обеспечивает нормальное дыхание. Цинк активизирует биосинтез витаминов С и В, положительно влияет на секрецию инсулина – гормона поджелудочной железы. При недостатке цинка в растениях нарушается белковый и углеводный обмен, а повышенное его содержание в тканях может привести к злокачественному процессу.

ХРОМ. Является необходимым микроэлементом для животных и растительных организмов. В организме взрослого человека содержится примерно 6 мг хрома.

Металлический хром нетоксичен, но соединения хрома (III) и хрома (VI) опасны, они могут вызвать дерматит, а 0,3 г дихромата калия являются смертельной дозой. Соединения хрома (VI) применяют в качестве фунгицидов, а оксид хрома (VI) используют в медицине как прижигающее средство.

МАРГАНЕЦ. Один из десяти металлов жизни, необходимый для нормального протекания процессов в живых организмах. В теле взрослого человека содержится около 20 мг марганца: в основном – в костях, а также в мышцах и мозге. Он входит в состав ферментов: аргиназы, холинэстеразы, пируваткарбоксилазы и др. Марганец (II) может замещать железо (II) в порфириновом комплексе эритроцита, а также цинк в ферментах, что объясняется близостью атомных радиусов этих ионов.

ЖЕЛЕЗО. Биогенный элемент, содержится в тканях животных и растений. В организме взрослого человека примерно 5 г железа. Оно входит в состав гемоглобина, миоглобина, каталазы и др. Гемоглобины – главная часть эритроцитов крови. Железо обеспечивает внешнее дыхание, перенося кислород от легких к тканям. Центральным ионом гемоглобина является ион железа (II). При недостатке железа в организме может развиваться железодефицитная анемия (малокровие).

В качестве лекарственных препаратов применяют железо (II) хлорид или сульфат, иногда используют мелкодисперсный порошок металлического железа, который легко растворяется в соляной кислоте желудочного сока.

КОБАЛЬТ. Важнейший микроэлемент, в организме человека содержится примерно 1,2 мг кобальта. Он входит в состав витамина B₁₂ (цианокобаламин), который участвует в кроветворении. Дефицит кобальта может привести к злокачественной анемии (лейкозу).

В медицине применяют лекарственные препараты, содержащие кобальт: коамид, ферковен и др. Изотоп Co-60 используют для лучевой терапии опухолей и в радиодиагностике.

НИКЕЛЬ. В организме человека около 5–10 мг никеля. Он содержится в основном в печени и почках и влияет на углеводный обмен. У инфекционных больных никель нормализует содержание гемоглобина. Соединения никеля обладают высокой токсичностью.

СЕРЕБРО и ЗОЛОТО. В организме взрослого человека обнаруживается около 1 мг серебра и до 10 мг золота. В клинической медицине применяют препараты, содержащие серебро (протаргол, колларгол, аргин и др.). Для прижигающего действия при кожных заболеваниях используют ляписный карандаш, в состав которого входит серебро нитрат. Микроколичеств ионов серебра достаточно для получения практически стерильной воды («серебряная вода»), т.к. серебро инактивирует определенные участки молекул ферментов микроорганизмов, действуя как ферментный яд. Соединения золота (хризанол) применяют для лечения ревматоидного артрита. Лечение соединениями золота называется хризотерапией.

РТУТЬ и КАДМИЙ. В организме взрослого человека содержится до 50 мг кадмия и до 13 мг ртути. Около 70 % ртути находится в жировой и мышечной ткани. Кадмий в основном обнаруживается в почках, а также в печени, легких, поджелудочной железе. Соединения кадмия и ртути и пары металлической ртути при попадании в организм вызывают отравление. Токсичность ртути связана с агглютина-

цией (слипанием) эритроцитов и ингибированием ферментов. Кадмий связывается с ДНК и нарушает ее функционирование. Кадмий и ртуть могут замещать кальций в костях, что ведет к разрушению костной ткани. В медицине применяют препараты, содержащие ртуть, при лечении глазных и кожных болезней, а также некоторых желудочных заболеваний.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ОПЫТ № 1. Реакции обнаружения ионов *d*-элементов в растворах

Качественная реакция на ион Fe^{2+} с калий гексацианоферратом (III).

Поместите в пробирку 3–4 капли раствора соли железа (II), добавьте столько же раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется осадок турнбулевой сини – комплексного соединения гексацианоферрата (III) железа (II), нерастворимого в кислотах. Реакция специфична. Напишите уравнение реакции, учитывая, что в качестве продукта реакции можно написать как среднюю ($\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$), так и двойную ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) комплексные соли. Отметьте цвет выпавшего осадка.

Качественные реакции на ион Fe^{3+} .

а) Реакция с калий гексацианоферратом (II).

В пробирку поместите 3–4 капли раствора соли железа (III) и по каплям добавляйте раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется осадок берлинской лазури – комплексного соединения гексацианоферрата (II) железа (III). Реакция специфична. Напишите уравнение реакции, записав продукт в виде средней ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) или двойной ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) комплексной соли. Отметьте цвет выпавшего осадка.

б) Реакция с тиоцианатом (роданидом) калия или аммония.

К 3–4 каплям раствора соли железа (III) добавьте 2–3 капли раствора тиоцианата. Наблюдайте изменение окраски раствора. Реакция специфична. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Продукт реакции запишите в виде тиоцианата железа (III) или комплексного соединения $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$. Отметьте цвет раствора.

Качественные реакции на ион Mn^{2+} .

а) Реакция с натрий висмутатом.

В пробирку поместите 1-2 капли раствора соли марганца (II), долейте до 1/4 объема пробирки разбавленного раствора азотной кисло-

ты и добавьте с помощью микрошпателя несколько крупинок сухой соли NaBiO_3 . Наблюдайте изменение цвета раствора. Какой ион придает ему такую окраску?

Запишите уравнение реакции:

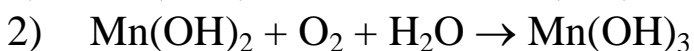


Подберите коэффициенты, используя метод ионно-электронного баланса (метод полуреакций).

б) Реакция со щавелевой кислотой.

В пробирку поместите 3–4 капли раствора соли марганца (II), добавьте столько же раствора щелочи. Образовавшийся белый осадок гидроксида марганца (II) должен постоять некоторое время до появления на его поверхности бурого осадка $\text{Mn}(\text{OH})_3$ (или $\text{MnO}(\text{OH})_2$), к которому добавьте 3–4 капли щавелевой кислоты. Не перемешивайте! Отметьте цвет раствора вследствие образования комплексного соединения (к.ч. = 6).

Запишите последовательно уравнения происходящих реакций:



Расставьте коэффициенты (реакцию (2) уравняйте методом электронного баланса) и назовите продукт реакции.

Реакция обнаружения иона Cu^{2+} с раствором аммиака.

В пробирку поместите 3–4 капли раствора меди (II) сульфата и добавляйте по каплям концентрированный раствор аммиака. Наблюдайте сначала появление осадка, а затем – его растворение. Реакция специфична. Отметьте цвет осадка и раствора и напишите уравнения реакций:

а) получение осадка основной соли меди $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$;

б) образование аммиаката меди (II) с к.ч. = 4. Дайте название полученному комплексному соединению.

Качественная реакция на ион Zn^{2+} с калий гексацианоферратом (II).

В пробирку с 2–3 каплями раствора цинк (II) сульфата добавьте столько же раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдайте образование осадка $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, отметьте его цвет. Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

Реакция обнаружения иона Hg^{2+} с калий иодидом.

Поместите в пробирку 2 капли раствора ртути (II) нитрата и по

каплям добавляйте раствор KI. Наблюдайте появление осадка, который растворяется при добавлении значительного избытка раствора калий иодида. Напишите уравнения реакций: а) образования осадка HgI_2 (отметьте его цвет); б) растворения осадка с образованием анионного комплекса с к.ч. = 4. Назовите полученное соединение.

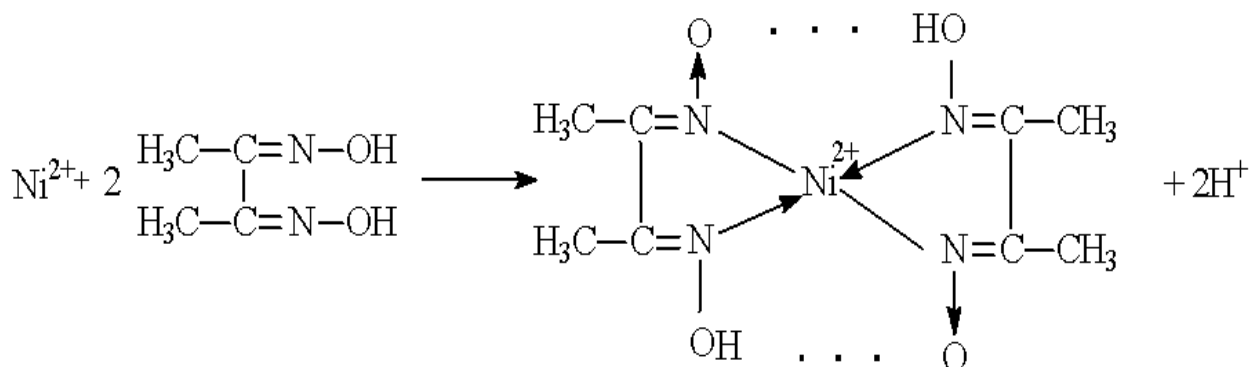
Реакция обнаружения иона Co^{2+} с тиоцианатом аммония в ацетоне.

К 2–3 каплям раствора соли кобальта (II) добавьте несколько капель раствора аммоний тиоцианата (роданида) в ацетоне. Отметьте цвет полученного раствора. Запишите уравнение реакции образования тиоцианатного комплекса с к.ч. = 4 и дайте его название.

Качественная реакция на ион Ni^{2+} с диметилглиоксимом (реактивом Чугаева).

В пробирку с 2–3 каплями раствора соли никеля (II) добавьте 3–4 капли концентрированного раствора аммиака. Напишите уравнение реакции образования аммиаката с к.ч. = 6 и назовите его.

При добавлении в полученный раствор реактива Чугаева выпадает осадок диметилглиоксимата никеля. Отметьте цвет полученного осадка. Запишите уравнение реакции:



ОПЫТ № 2. Реакции на ионы хрома (III) и (VI)

а) Амфотерные свойства хром (III) гидроксида.

В пробирку поместите 3-4 капли раствора соли хрома (III) и добавляйте по каплям раствор KOH до образования серо-зеленого осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Осадок разделите на 2 пробирки: в одну добавьте сильной кислоты (H_2SO_4), а в другую – избыток щелочи (KOH) до растворения осадка с образованием гидроксиокомплекса (к.ч. = 6). Напишите уравнения проведенных реакций в молекулярной и ионной формах, от-

метьте цвета полученных растворов и сделайте вывод об амфотерных свойствах гидроксида хрома (III).

б) Переход хроматов в дихроматы и наоборот.

Поместите в пробирку несколько капель раствора хромата калия или натрия, добавьте столько же разбавленной сильной кислоты (HCl или H₂SO₄) до изменения окраски раствора. В ту же пробирку вновь добавьте раствора щелочи (KOH или NaOH) и отметьте появление прежней окраски. Запишите уравнения проведенных реакций перехода хромата в дихромат и обратного процесса – дихромата в хромат, и объясните изменение цвета раствора. Сделайте вывод о том, какие ионы Cr (VI) существуют в кислой, а какие – в щелочной среде.

в) Качественная реакция на ион хрома (VI).

В пробирку поместите несколько капель раствора калий хромата и добавляйте по каплям раствор соли бария. Наблюдайте образование лимонно-желтого осадка барий хромата. Напишите уравнение реакции.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. По какому признаку элементы относятся к *d*-семейству?
2. Какие типы реакций наиболее характерны для катионов *d*-элементов?
3. Каково медико-биологическое значение семейства *d*-элементов?
4. Приведите примеры реакций окисления-восстановления для ионов марганца, хрома, железа.
5. В виде каких ионов присутствуют в растворах хром (III) и (VI) в зависимости от реакции среды?
6. Приведите примеры реакций комплексообразования для катионов *d*-элементов.
7. Какие качественные реакции на ионы *d*-элементов называются специфическими?
8. Какие *d*-элементы и их соединения токсичны?
9. Приведите примеры основных лекарственных препаратов изученных *d*-элементов.
10. Назовите микроэлементы *d*-семейства в организме человека.

**ОБРАЗЕЦ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ
ПО ТЕМЕ «d-ЭЛЕМЕНТЫ»**

**для студентов, обучающихся по специальности
«медицинская биохимия»**

1. Приведите электронную конфигурацию: Au^{+3} ; Fe^{+3} ; Zn^0 .
2. Напишите молекулярную и графическую формулу:
марганец (II) гидроксид сульфат
3. Допишите уравнения реакций гидролиза в молекулярном и ионном виде по стадиям, укажите реакцию среды раствора:
$$\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$$
4. Уравняйте методом полуреакций, укажите окислитель и восстановитель:
$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$$
5. Допишите уравнение реакции, назовите продукт:
$$\text{NiSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} \xrightarrow{\text{к.ч.}=6}$$

**ОБРАЗЦЫ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ
ПО РАЗДЕЛУ «НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ)»**

**для студентов, обучающихся по специальности
«медицинская биофизика»**

1. Напишите электронные формулы:
$$\text{Cl}^0, \text{S}^{+6}, \text{P}^{-3}, \text{Cu}^0$$
2. Дайте вторые названия и изобразите графические формулы солей:
а) натрий (I) диводородфосфат;
б) барий (II) гидроксид гипохлорит.
3. Допишите реакцию а) и уравняйте обе реакции ионно-электронным методом (методом полуреакций):
а) $\text{Rb} + \text{HNO}_3$ (разб.) \rightarrow
б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
4. Допишите реакцию комплексообразования, назовите продукт, составьте выражение для $K_{\text{нест}}$.:
$$\text{CuSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} \xrightarrow{\text{к.ч.}=4}$$
5. Напишите молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей по ступеням: Na_2CO_3 ; FeCl_2 . Укажите реакцию среды.
6. Приведите качественные реакции на ионы: Mn^{2+} , I^- .
Укажите внешний эффект этих реакций.

**для студентов, обучающихся по специальности
«медицинская кибернетика»**

1. Напишите электронные формулы:
 $\text{Li}^0, \text{Mg}^{+2}, \text{Cl}^{+5}, \text{Co}^0$
2. Изобразите графические формулы:
а) алюминий (III) водородсульфат;
б) цинк (II) гидроксид нитрат.
3. Допишите реакцию а) и уравняйте обе реакции ионно-электронным методом (методом полуреакций):
а) $\text{Na} + \text{HNO}_3$ (разб.) \rightarrow
б) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
4. Допишите реакцию комплексообразования, назовите продукт, составьте выражение для $K_{\text{нест.}}$:
$$\text{Fe}(\text{CN})_2 + \text{KCN} \xrightarrow{\text{к.ч. = 6}}$$
5. Напишите молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей по ступеням: $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Укажите реакцию среды.

РАЗДЕЛ 2 АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕМА 1. ВВЕДЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКУЮ ХИМИЮ. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ (ОБЪЁМНЫЙ) АНАЛИЗ

Мотивационное введение

Аналитическая химия является фундаментальной химической наукой. Она изучает теоретические основы и методы качественного и количественного анализа веществ.

Знакомство с этими методами необходимо будущим медико-биологам для изучения таких дисциплин, как биохимия, физиология, микробиология, фармакология, общая гигиена, а также для дальнейшей научно-исследовательской работы.

Цель: изучить теоретические основы аналитической химии и методы титриметрического (объёмного) анализа.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Аналитическая химия – это наука о методах установления качественного и количественного состава исследуемых веществ или смесей. Поэтому она включает в себя два раздела – качественный и количественный анализ.

Качественный анализ устанавливает, какие атомы, ионы или молекулы входят в состав исследуемого образца. Например, качественная реакция на ионы Ba^{2+} :

$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$ (белый осадок, нерастворимый в кислотах, кроме концентрированной серной кислоты).

Количественный анализ устанавливает, в каком соотношении атомы, ионы или молекулы входят в состав исследуемого образца.

Классификация методов аналитической химии

Все методы аналитической химии подразделяют на три группы:

1. *Физические методы*. Исследуемое вещество определяют непосредственно, измеряя какой-либо его физический параметр. Это, например, спектральный анализ, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), инфракрасная спектроскопия (ИКС), люминесцентный анализ и др.

2. *Химические методы*. Они основаны на химических превращениях анализируемого вещества в удобную для анализа форму с последующим определением его качественного или количественного состава. Это методы осаждения, нейтрализации, окислительно-восстановительного титрования и др.

3. *Физико-химические методы*. В их основе лежат химические превращения анализируемого вещества с последующим измерением определенного физического параметра. Например, фотоколориметрия, хроматография, кондуктометрия, полярография и др.

Количественный химический анализ

Различают *три вида* количественного химического анализа:

1. *Весовой* (гравиметрический), в основе которого лежит точное взвешивание на аналитических весах исследуемого вещества в удобной для анализа форме.

2. *Объёмный* (волюмометрический, *титриметрический*). В его основе лежит точное измерение объемов растворов реагирующих веществ.

3. *Газовый анализ*, сущность которого заключается в определении объемов отдельных компонентов анализируемой газовой смеси при помощи, например, поглощения их теми или иными реагентами. По уменьшению объема газовой смеси судят о количестве поглощённого компонента.

Сущность титриметрического (объёмного) анализа

В основе титриметрического (объёмного) анализа лежит количественное определение массы или концентрации химического вещества в растворе путём точного измерения объемов растворов двух веществ, вступающих между собой в какую-либо химическую реакцию. Основной операцией этого анализа является титрование.

Особенность титриметрического анализа состоит в том, что при титровании используют количество реагента, точно отвечающее уравнению реакции и химически эквивалентное количеству определяемого вещества. Для этого необходимо определить момент окончания реакции – конечную точку титрования (КТТ), а затем произвести расчёты на основе следствия из закона эквивалентов:

$$C\left(\frac{1}{z_1} X_1\right) \cdot V_1 = C\left(\frac{1}{z_2} X_2\right) \cdot V_2, \text{ где:}$$

$C\left(\frac{1}{z} X\right)$ – молярная концентрация эквивалента вещества (моль/л), V – объём раствора (мл или л).

Физический смысл этого выражения состоит в том, что число моль-эквивалентов одного вещества равно числу моль-эквивалентов реагирующего с ним другого вещества. Таким образом, зная объём раствора и молярную концентрацию эквивалента одного из реагирующих веществ, а также объём раствора или молярную концентрацию эквивалента другого вещества, можно рассчитать соответствующую неизвестную величину ($C(\frac{1}{z}X)$ или V).

Требования к реакциям, лежащим в основе титриметрического анализа.

Реакция должна:

1) описываться только одним химическим уравнением (вещества, вступающие в реакцию, должны реагировать в строго эквивалентных количествах, не допускается протекание побочных реакций);

2) быть необратимой (протекать до конца);

3) идти с большой скоростью, практически мгновенно (для ускорения реакции возможно нагревание или использование катализаторов);

4) должна быть возможность для фиксирования точки эквивалентности (момента окончания реакции), т.е. для индикации конечной точки титрования.

Классификация методов титриметрического анализа

Методы титриметрического анализа классифицируют по *типу* химических реакций, лежащих в основе определений веществ, и по *способу* титрования.

По типу реакций:

- кислотно-основное титрование основано на реакции нейтрализации;

- окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия или оксидиметрия) основано на окислительно-восстановительных реакциях;

- комплексиметрическое титрование основано на реакциях комплексообразования;

- осадительное титрование основано на реакциях осаждения.

По способу титрования:

- *прямое* титрование (определяемое вещество X титруют раствором титранта T или наоборот).

Схема процесса: $X + T = П$,

где П – продукт реакции;

- *обратное* титрование или титрование *по остатку* (к раствору с определяемым веществом X приливают точно измеренный избыток первого титранта T_1 , а затем непрореагировавшую его часть, т.е. остаток, оттитровывают с помощью второго титранта T_2).

Схема процесса: 1) $X + T_1 (\text{избыток}) = П_1$
2) $T_{1(\text{остаток})} + T_2 = П_2$,

где $П_1, П_2$ – продукты реакций;

- *заместительное* титрование (к раствору с определяемым веществом X приливают точно измеренный объём реагента Р, образующего с определяемым веществом эквивалентное ему количество продукта реакции $П_1$, которое оттитровывают с помощью подходящего титранта Т).

Схема процесса: 1) $X + P = П_1$
2) $П_1 + T = П_2$.

Чаще всего используют прямое титрование. Обратное титрование применяют в том случае, когда нет подходящего индикатора или реакция идёт медленно. Заместительное титрование применяют при определении неустойчивых веществ, так как в этом случае трудно определить точку эквивалентности.

Методы индикации конечной точки титрования

Для индикации точки эквивалентности – конечной точки титрования (КТТ) используют визуальные и инструментальные методы.

Визуальные методы позволяют установить КТТ по резкому изменению видимого свойства титруемого раствора (появление, изменение или исчезновение окраски; образование или растворение осадка). Различают две группы методов:

- *индикаторные* визуальные методы (титрование проводят в присутствии подходящего индикатора в зависимости от специфики его работы в конкретном определении; существуют кислотно-основные, металлохромные, осадительные, окислительно-восстановительные, адсорбционные и др. индикаторы);

- *безиндикаторные* визуальные методы (титрование проводят без индикатора, в процессе титрования происходят изменения в окраске либо титранта, либо титруемого раствора).

Инструментальные методы устанавливают КТТ по изменению физико-химических свойств титруемых растворов: оптической плот-

ности, удельной электропроводимости, потенциала, флуоресценции и др. В данных методах используют различные приборы.

Основные операции титриметрического анализа

1. Приготовление растворов.
2. Титрование.
3. Фиксирование точки эквивалентности.
4. Точное измерение объема раствора, пошедшего на титрование.
5. Вычисление массы навески или концентрации раствора анализируемого вещества.
6. Вычисление ошибок (погрешностей) анализа.

Рассмотрим основные операции объёмного (титриметрического) анализа.

1. Приготовление растворов.

Для приготовления растворов с точно известной концентрацией применяют *стандартные (установочные или исходные)* вещества. Растворы таких веществ называются *стандартными*. Их используют для *стандартизации титрантов*, т.е. для установления точной концентрации раствора реагента, с помощью которого проводят *титрование*.

Существует *несколько способов приготовления растворов*:

- 1) по точной навеске (первичный стандарт);
- 2) по приблизительной навеске с последующей стандартизацией полученного раствора (вторичный стандарт);
- 3) из фиксаля.

По точной навеске готовят растворы из стандартных веществ, которые отвечают определенным требованиям. Вещество должно:

- а) строго соответствовать по составу химической формуле;
- б) быть химически чистым;
- в) быть устойчивым при хранении;
- г) иметь возможно большую молярную массу эквивалента, чтобы уменьшить ошибку при взвешивании, в связи с чем предпочтительнее брать не безводное вещество, а его кристаллогидрат.

Стандартных веществ немного. Например: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура); Na_2CO_3 ; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; NaCl ; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Методика. По формуле $m(\text{X}) = C\left(\frac{1}{z} \text{X}\right) \cdot M\left(\frac{1}{z} \text{X}\right) \cdot V$ вычисляют массу вещества, берут навеску на технических или аптечных весах, а затем точно взвешивают на аналитических весах. Полученную навеску количественно, то есть без потерь, переносят в мерную колбу нужно-

го объема, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доливают ее до метки. Полученный раствор перемешивают. Находят титр и молярную концентрацию или молярную концентрацию эквивалента раствора по формулам:

$$T = \frac{m}{V} \text{ (г/мл); } C\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{T \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{z} X\right)} \text{ (моль/л)}$$

По приблизительной навеске готовят большинство растворов титрантов, например, кислот и щелочей, а также других веществ, не удовлетворяющих требованиям стандартных.

Методика. Навеску вещества, близкую к рассчитанной, в сухом виде или в виде раствора растворяют в мерном цилиндре в небольшом количестве дистиллированной воды. Доливают ее до нужного объема и перемешивают. Затем стандартизируют полученный раствор по стандартному или другому раствору с точно известной концентрацией. Получают вторичный стандарт (титрант).

Фиксанал (стандарт-титр) – это запаянная стеклянная ампула, содержащая точное количество сухого или растворенного вещества (0,1 моль-эквивалент).

Методика. Для приготовления раствора содержимое фиксанала количественно, т.е. без потерь, переносят через воронку в мерную колбу нужного объема и доливают дистиллированной водой до метки. Перемешивают и получают раствор с точной концентрацией. Варьируя объёмы мерных колб или число ампул фиксаналов, можно приготовить раствор заданной концентрации.

2. Титрование.

Титрование – это постепенное прибавление рабочего раствора (титранта) из бюретки или мерной пипетки к точному объему (аликвоте) анализируемого раствора, который находится в колбе для титрования, вплоть до окончания реакции (точка эквивалентности).

3. Фиксирование точки эквивалентности.

Точку эквивалентности (конец реакции) фиксируют несколькими способами:

а) *индикаторным* – с помощью индикаторов, меняющих свою окраску в конце титрования;

б) *безиндикаторным* – роль индикатора играет реагент, меняющий окраску раствора при титровании;

в) *графическим* – с помощью приборов определяют физический параметр и строят график его зависимости (например, рН) от объёма

прибавленного титранта. Точку эквивалентности находят графическим способом по скачку на кривой титрования.

4. Точное измерение объема раствора, пошедшего на титрование.

Точный объем раствора, пошедшего на титрование, определяют по бюретке или мерной пипетке с точностью до 0,05 мл по нижнему мениску жидкости для бесцветных растворов и по верхнему – для окрашенных.

5. Вычисление массы навески или концентрации анализируемого вещества.

Расчеты массы навески и концентрации раствора проводят, используя следующие формулы: $m(X) = C\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot V$ (г),

$$C\left(\frac{1}{z_1} X_1\right) \cdot V_1 = C\left(\frac{1}{z_2} X_2\right) \cdot V_2 \quad (\text{следствие из закона эквивалентов}),$$

где: $m(X)$ – масса навески (г),

$C\left(\frac{1}{z} X\right)$ – молярная концентрация эквивалента вещества (моль/л),

$M\left(\frac{1}{z} X\right)$ – молярная масса эквивалента вещества (г/моль),

V – объем раствора (л). *Примечание:* объем в следствии из закона эквивалентов может быть выражен в мл.

6. Вычисление ошибок (погрешностей) анализа.

Ошибки анализа делят на систематические, случайные и грубые:

а) *систематические* вызваны постоянно действующими причинами, завышающими или занижающими результаты анализа. Их источники – методические, инструментальные, индивидуальные ошибки;

б) *случайные* показывают отличие результатов параллельных определений друг от друга, причины их однозначно указать невозможно;

в) *грубые* (промахи) обусловлены несоблюдением методики анализа, устраняются при повторном проведении анализа с соблюдением всех условий.

При обработке результатов анализа рассчитывают *абсолютную* ($D_{\text{абс.}}$) и *относительную* ($D_{\text{отн.}}$) погрешности определения (ошибки):

$$D_{\text{абс.}} = \pm (m_{\text{пр.}} - m_{\text{теор.}});$$
$$D_{\text{отн.}} = \frac{|D_{\text{абс.}}| \cdot 100\%}{m_{\text{теор.}}}$$

В титриметрическом анализе относительная ошибка ($D_{\text{отн.}}$) не должна превышать 5 %.

Аналитическая посуда

Используемая при выполнении лабораторных работ аналитическая посуда подразделяется на три группы:

1. Посуда общего назначения (пробирки, воронки, химические стаканы, колбы, капельницы, капельные пипетки, стеклянные палочки, микрошпатели, ёмкости для сухих сыпучих веществ и др.).

2. Посуда специального назначения (эксикаторы, бюксы и др.).

3. Мерная посуда (мерные цилиндры, мензурки, мерные пробирки и стаканы, мерные пипетки, бюретки, мерные колбы).

Для точного измерения объёмов применяются мерные колбы, мерные (градуированные и Мора) пипетки и бюретки.

Мерные колбы используют при приготовлении растворов методом точной навески или из фиксанала, а также при подготовке исследуемого раствора для контрольного определения (задача).

Бюретки и градуированные пипетки используют при титровании и для отбора аликвоты раствора.

Примечания:

а) измерение объема неокрашенных жидкостей производят при фиксировании на уровне глаз нижнего края мениска жидкости, а окрашенных – верхнего края;

б) мерные колбы рассчитаны на вливаемый объем жидкости, а бюретки и пипетки – на выливаемый объем.

Приблизжённое измерение объёмов проводят с помощью мерных цилиндров, мерных стаканов и мерных пробирок.

Мерные цилиндры и стаканы используют для приготовления растворов методом приблизительной концентрации для разбавления более концентрированных растворов.

Мерные пробирки используют для добавления растворов реагентов приблизительного объёма (например, для создания определенной реакции среды в растворе).

Перед работой вся посуда, используемая в титриметрическом анализе, должна быть тщательно вымыта и ополоснута дистиллированной водой. Пипетки ополаскиваются теми растворами, для измерения объема которых они предназначены.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что изучает аналитическая химия? Из каких разделов она состоит?
2. Что изучает качественный и количественный анализ?
3. Какова классификация методов аналитической химии?

4. На чём основан весовой (гравиметрический) количественный анализ?
5. Какой закон лежит в основе объёмного (титриметрического) анализа?
6. В чём заключается сущность титриметрического анализа?
7. Какие требования предъявляются к реакциям в объёмном анализе?
8. Какова классификация методов титриметрического анализа?
9. Перечислите основные операции этого анализа.
10. Какие способы приготовления растворов используют в титриметрическом анализе?
11. Что такое стандартные (исходные) вещества? Приведите примеры. Перечислите требования к стандартным веществам.
12. Как готовят растворы стандартных веществ? Приведите примеры.
13. Что такое раствор титранта?
14. Что такое титрование?
15. Какие виды титрования применяются в объёмном анализе?
16. Что называется точкой эквивалентности?
17. Какими способами фиксируют точку эквивалентности реакции?
18. По каким основным формулам проводят расчёты в объёмном анализе?
19. Какие существуют виды ошибок и как производится расчёт абсолютной и относительной погрешностей определения?
20. Какая посуда используется в титриметрическом анализе? Каково назначение мерной посуды?

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ИЗУЧАЕТ
 - 1) классы химических соединений
 - 2) основные законы химии
 - 3) качественный и количественный состав исследуемых веществ
 - 4) весовой и объёмный анализ
 - 5) кинетику химических реакций
2. МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПОДРАЗДЕЛЯЮТ НА
 - 1) физические

- 2) математические
- 3) физико-химические
- 4) химические
- 5) биологические

3. СТАНДАРТНЫЕ РАСТВОРЫ ВЕЩЕСТВ ГОТОВЯТ

- 1) по приблизительной навеске
- 2) по точной навеске
- 3) разбавлением концентрированного раствора
- 4) из фиксанала
- 5) укреплением разбавленного раствора

4. ВЫРАЖЕНИЕ СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЗАКОНА ЭКВИВАЛЕНТОВ

$$1) m(X) = C\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot V$$

$$2) C\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{T(X) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{z} X\right)}$$

$$3) C\left(\frac{1}{z_1} X_1\right) \cdot V_1 = C\left(\frac{1}{z_2} X_2\right) \cdot V_2$$

$$4) C(X_1) = \frac{C(X_2) \cdot V_2}{V_1}$$

$$5) C(X_1) \cdot V_1 = C(X_2) \cdot V_2$$

5. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ПОГРЕШНОСТЬ (ОШИБКА) ПРЯМОГО ТИТРОВАНИЯ НЕ ДОЛЖНА ПРЕВЫШАТЬ

- 1) 10 %
- 2) 3–5%
- 3) 0,3–0,5%
- 4) 1%
- 5) 0,1%

ТЕМА 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (метод нейтрализации)

Мотивационное введение

Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации) является одним из наиболее распространенных методов титриметрического анализа. Это обусловлено доступностью аппаратуры, быстротой проведения анализа, а также достаточно высокой точностью определения.

Данный метод позволяет проводить количественные определения веществ кислотного и основного характера. Метод применяется для количественного анализа различных лекарственных препаратов: борной, аскорбиновой, ацетилсалициловой кислот, гексаметилентетрамина (уротропина) и т.д.; в клинических лабораториях – при определении аммиака и кислот в составе мочи, для определения кислотности (рН) желудочного сока и других биологических жидкостей, при анализе состава крови; в санитарно-гигиенической практике для анализа различных пищевых продуктов, питьевых и сточных вод и т.д.

Цель: овладеть методом кислотно-основного титрования и провести количественное определение веществ с помощью ацидиметрического и алкалиметрического титрования.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Теоретические основы и классификация методов кислотно-основного титрования.
2. Индикаторы кислотно-основного титрования. Теория Оствальда.
3. Кривые кислотно-основного титрования. Выбор индикатора.
4. Основные понятия титриметрического анализа.
5. Характеристика и способы приготовления растворов титрантов метода нейтрализации.
6. Стандартные вещества в методе кислотно-основного титрования и способы приготовления их растворов.
7. Применение метода нейтрализации в аналитической практике.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Сущность метода

В основе кислотно-основного титрования лежит реакция взаимодействия кислоты с основанием. В зависимости от применяемого титранта различают 2 метода титрования – *ацидиметрия* (титрант – сильная кислота) и *алкалиметрия* (титрант – щёлочь). Ацидиметрия применяется для определения оснований, основных солей и основных оксидов, а алкалиметрия – для определения кислот, кислых солей и кислотных оксидов. Титрантами в ацидиметрии могут быть растворы серной, азотной, хлороводородной (соляной) кислот, а в алкалиметрии – растворы натрий гидроксида или калий гидроксида. Стандартными веществами в ацидиметрии являются кристаллогидрат натрий тетрабората $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) или безводный натрий карбонат Na_2CO_3 (сода), а в алкалиметрии – щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Существуют следующие *виды титрования* по методу нейтрализации:

1. Сильная кислота + сильное основание, при этом образуется соль, которая не гидролизуется, и в точке эквивалентности $\text{pH} = 7$.
2. Сильная кислота + слабое основание, при этом образуется соль, которая гидролизуется, и в точке эквивалентности $\text{pH} < 7$.
3. Слабая кислота + сильное основание, при этом образуется соль, которая гидролизуется, и в точке эквивалентности $\text{pH} > 7$.
4. Слабая кислота + слабое основание, при этом образуется соль, которая сильно гидролизуется, в точке эквивалентности $\text{pH} \approx 7$, но так как реакция обратима, то на практике это титрование не применяется.

Кривые титрования метода нейтрализации

Кривая титрования – это графическое изображение процесса титрования. Существует четыре типа кривых титрования метода нейтрализации по числу видов титрования.

1. Кривая титрования сильной кислоты (0,1 моль/л HCl) сильным основанием (0,1 моль/л NaOH).

Расчет кривой (без учёта изменения общего объёма раствора):

а) Пусть для титрования взято 100 мл раствора HCl, найдем pH этого раствора:

$$C(\text{HCl}) = C(\text{H}^+) = 0,1 \text{ моль/л, тогда } \text{pH} = -\lg 0,1 = -\lg 10^{-1} = 1.$$

б) Пусть оттитровано 90 мл HCl, в растворе осталось 10 мл HCl. Найдем $C(\text{H}^+)$ и pH раствора, составив пропорцию:

100 мл ————— 0,1 моль/л

10 мл ————— $C(H^+)$,

отсюда: $C(H^+) = 10^{-2}$ моль/л; $pH = -\lg 10^{-2} = 2$.

в) Пусть оттитровано 99 мл HCl, в растворе остался 1 мл HCl. Найдем $C(H^+)$ и pH раствора:

100 мл ————— 0,1 моль/л

1 мл ————— $C(H^+)$,

отсюда: $C(H^+) = 10^{-3}$ моль/л; $pH = -\lg 10^{-3} = 3$.

г) Пусть оттитровано 99,99 мл HCl, осталось в растворе 0,01 мл HCl. Найдем $C(H^+)$ и pH раствора:

100 мл ————— 0,1 моль/л

0,01 мл ————— $C(H^+)$,

отсюда: $C(H^+) = 10^{-5}$ моль/л ; $pH = -\lg 10^{-5} = 5$.

После достижения *точки эквивалентности* (ТЭ) ($pH = 7$):

а) Добавим в раствор 0,1 мл избытка раствора NaOH. Найдем $C(H^+)$ и pH раствора:

100 мл NaOH — 0,1 моль/л

0,1 мл ————— $C(OH^-)$

отсюда: $C(OH^-) = 10^{-4}$; $pOH = -\lg 10^{-4} = 4$,

тогда $pH = 14 - pOH = 14 - 4 = 10$.

б) Добавим 1 мл избытка раствора NaOH. Найдем $C(OH^-)$ и pH:

100 мл NaOH — 0,1 моль/л

1 мл ————— $C(OH^-)$,

отсюда: $C(OH^-) = 10^{-3}$; $pOH = -\lg 10^{-3} = 3$;

тогда: $pH = 14 - pOH = 14 - 3 = 11$.

в) Добавим в титруемый раствор 10 мл избытка раствора NaOH. Найдем $C(OH^-)$ и pH раствора:

100 мл NaOH — 0,1 моль/л

10 мл ————— $C(OH^-)$;

отсюда: $C(OH^-) = 10^{-2}$ моль/л; $pOH = -\lg 10^{-2} = 2$;

тогда $pH = 14 - pOH = 14 - 2 = 12$.

Перенесем полученные точки на оси координат и построим кривую титрования (1).

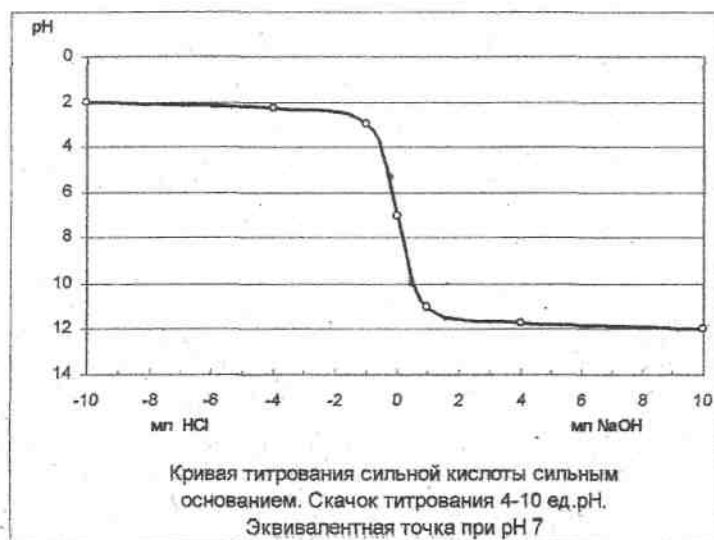
Аналогично, но с использованием других формул расчёта pH, можно построить кривые титрования слабой кислоты (**0,1 моль/л CH_3COOH**) сильным основанием (**0,1 моль/л NaOH**) (2); сильной кислоты (**0,1 моль/л HCl**) слабым основанием (**0,1 моль/л NH_4OH**) (3); слабой кислоты (**0,1 моль/л CH_3COOH**) слабым основанием

(0,1 моль/л NH_4OH) (4).

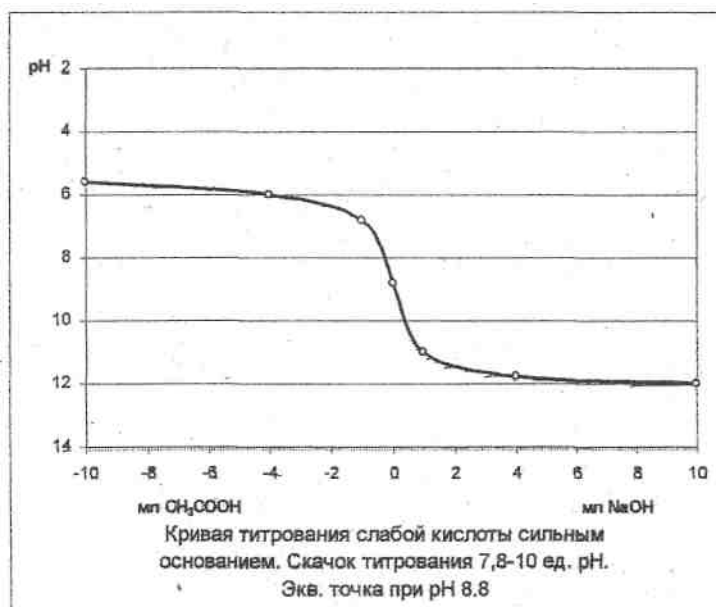
Область резкого изменения значений рН вблизи точки эквивалентности называется *скачком титрования*.

Величины скачков титрования и ТЭ указаны под соответствующими графиками. В связи с отсутствием скачка на кривой титрования и затруднениями с применением индикаторов, титрование (4) на практике не применяется.

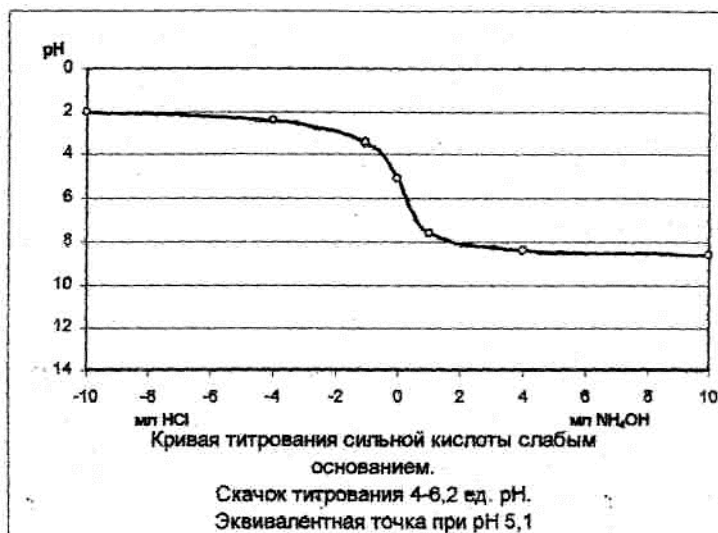
Кривая титрования (1) сильной кислоты (0,1 моль/л HCl) сильным основанием (0,1 моль/л NaOH):



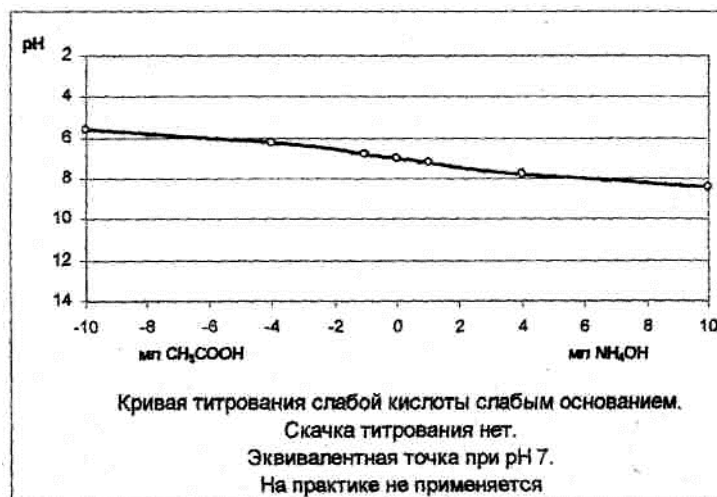
Кривая титрования (2) слабой кислоты (0,1 моль/л CH_3COOH) сильным основанием (0,1 моль/л NaOH):



Кривая титрования (3) сильной кислоты (0,1 моль/л HCl) слабым основанием (0,1 моль/л NH₄OH):



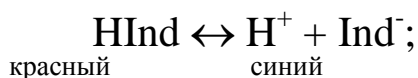
Кривая титрования (4) слабой кислоты (0,1 моль/л CH₃COOH) слабым основанием (0,1 моль/л NH₄OH):



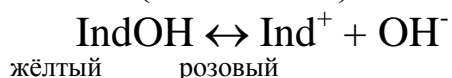
Индикаторы метода нейтрализации. Выбор индикатора

В методе нейтрализации применяются **pH-индикаторы**, которые меняют свою окраску в определенном интервале значений pH.

По теории Оствальда (1894 г.), индикатор – это вещество (обычно, слабая органическая кислота или слабое органическое основание), которое меняет свою окраску при определенных значениях pH среды. В растворе индикатор диссоциирует по типу слабой кислоты или слабого основания, причем, *молекулы и ионы индикатора имеют различную окраску*. Например, для лакмуса (кислота):



для метилового оранжевого (основание):



При добавлении к индикатору кислоты или основания равновесие его диссоциации смещается по принципу Ле Шателье в сторону молекул или ионов, при этом индикатор изменяет свою окраску. Например, лакмус – слабая кислота, его молекулы (HInd) имеют красный цвет, а анионы (Ind⁻) – синий. Поэтому в кислой среде равновесие диссоциации смещается влево, и индикатор становится красным, а в щелочной среде – вправо, и индикатор становится синим.

Окраска индикатора меняется в определенном интервале значений pH, который называется **интервалом перехода** окраски или **зоной перехода индикатора** и лежит на единицу слева и справа от значения **pK** индикатора (pK – это отрицательный десятичный логарифм от константы диссоциации индикатора).

pK является табличной величиной, а зона перехода индикатора находится в интервале: pK(инд) ± 1.

То значение pH, при котором заканчивается титрование с данным индикатором, называется **показателем титрования** индикатора и обозначается **pT**. Значение pT приблизительно равно середине интервала перехода индикатора. Таблица значений pK и pT наиболее распространенных индикаторов приведена ниже.

индикатор	окраска		pK _{инд.} ± 1	pT
	кислая среда	щелочная среда		
лакмус	красный	синий	5 – 8	7
метилоранжевый	розовый	желтый	3,1 – 4,4	4
фенолфталеин	бесцветный	малиновый	8,2 – 10	9

Выбор индикатора: для каждого титрования необходимо правильно подобрать индикатор таким образом, чтобы его *pT* не выходил за пределы скачка титрования на кривой титрования (см. кривые титрования). Так, для первой кривой можно применять все перечисленные в таблице индикаторы. Для второй кривой лучше всего подходит фенолфталеин, но нельзя применять метилоранжевый

(метилоранж); для третьей кривой подходит, напротив, метиловый оранжевый, но нельзя применять фенолфталеин.

Методические указания к лабораторным работам:

1. Перед работой вся посуда, используемая в титриметрическом анализе, должна быть тщательно вымыта и ополоснута дистиллированной водой. Пипетки ополаскиваются растворами, для измерения объема которых они предназначены.
2. Раствор стандартного вещества готовят по точной навеске с использованием сначала аптечных, затем аналитических весов или из фиксанала.
3. Растворы кислоты и щелочи готовят методом приблизительной концентрации, а затем их стандартизируют.
4. Каждое титрование проводят из пипетки, заполненной до нулевой отметки. Объем измеряют по нижнему мениску жидкости.
5. При выполнении контрольных определений необходимо вычисление абсолютной ($D_{\text{абс.}}$) и относительной ($D_{\text{отн.}}$) погрешностей определения. При прямом титровании работа выполнена правильно, если $D_{\text{отн.}}$ не превышает 3–5 %, при обратном – 10 %.
6. При оформлении отчетов необходимо отразить химизм процесса, изменение окраски индикатора в ходе титрования, расчеты результатов анализа и вычисление погрешностей.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. АЦИДИМЕТРИЯ

1. Приготовление раствора титранта сильной кислоты (HNO_3 или HCl)

Раствор готовят методом приблизительной концентрации, т.к. сильные кислоты не удовлетворяют требованиям стандартных веществ (эти кислоты неустойчивы при хранении). Титр раствора устанавливают с помощью стандартных веществ: натрий тетрабората $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (буры) или безводного натрий карбоната Na_2CO_3 (сода).

ЗАДАНИЕ: приготовить 200 мл раствора HNO_3 с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л из раствора HNO_3 с массовой долей 56 % и плотностью 1,35 г/мл.

РЕШЕНИЕ:

1) Находим массу вещества HNO_3 по формуле:

$$m(X) = C\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot V(X) \quad (\text{г}),$$

$$m(\text{HNO}_3) = 0,1 \cdot 63 \cdot 0,2 = 1,26 (\text{г}).$$

2) Находим массу раствора HNO_3 по формуле:

$$m(p - \text{ра}) = \frac{m(X)}{W\%} \cdot 100\% (\text{г}),$$

$$m(\text{HNO}_3) = \frac{1,26}{56\%} \cdot 100\% = 2,25 (\text{г})$$

3) Находим объем раствора HNO_3 по формуле:

$$V(p - \text{ра}) = \frac{m(p - \text{ра})}{\rho} (\text{мл}),$$

$$V(\text{HNO}_3) = \frac{2,25}{1,35} = 1,67 (\text{мл}).$$

Методика. Рассчитанный объем концентрированного раствора HNO_3 (примерно 1,7 мл) отмеривают мерной пробиркой, переносят в мерный цилиндр с небольшим количеством дистиллированной воды, доливают водой до отметки 200 мл и перемешивают. Затем переливают полученный раствор в колбу для титранта и делают на ней этикетку.

II. Приготовление стандартного раствора соды (Na_2CO_3)

Раствор соды готовят по точной навеске, т.к. это вещество устойчиво и удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, или готовят из фиксанала.

ЗАДАНИЕ: приготовить 100 мл раствора соды с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

РЕШЕНИЕ:

Находим массу соды по формуле: $m(X) = C\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot V(X) \quad (\text{г}),$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1 \cdot 53 \cdot 0,1 = 0,53 (\text{г}).$$

Методика. Рассчитанную навеску соды взвешивают сначала приблизительно на аптечных весах, а затем на аналитических (с точностью до 0,0002 г) или торсионных весах. Взвешенную навеску соды через сухую воронку пересыпают в тщательно вымытую мерную колбу на 100 мл, наливают дистиллированную воду до 1/3 объема колбы и растворяют сухое вещество. Затем доливают воду до метки (последние капли добавляют с помощью капельной пипетки). Полученный раствор перемешивают.

Расчеты титра и молярной концентрации эквивалента раствора соды ведут по формулам:

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_{\text{колбы}}} \text{ (Г/мл);} \quad C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{T(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)} \text{ (моль/л)}$$

III. Стандартизация приготовленного раствора титранта HNO_3

Уравнение протекающей реакции имеет следующий вид:



или в ионном виде: $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Методика. В три колбы для титрования отбирают аликвоты (точный объём) стандартного раствора соды градуированной пипеткой на 5 мл, предварительно ополоснув ее этим раствором; добавляют в каждую колбу по 2–3 капли индикатора метилового оранжевого, окраска растворов становится желтой. Мерную пипетку на 10 мл ополаскивают и заполняют раствором HNO_3 , затем проводят титрование до перехода окраски раствора в розовый цвет. Из полученных результатов вычисляют средний объем титранта по формуле:

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл).}$$

Примечание: отсчет объема делается с точностью до 0,05 мл; значения трех объемов не должны отличаться более чем на 0,1 мл от среднего значения; точка отсчета при измерении должна быть на уровне глаз.

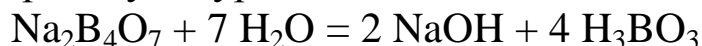
Расчеты молярной концентрации эквивалента и титра раствора титранта HNO_3 проводят по формулам:

$$C(\text{HNO}_3) = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{\bar{V}(\text{HNO}_3)} \text{ (моль/л);}$$

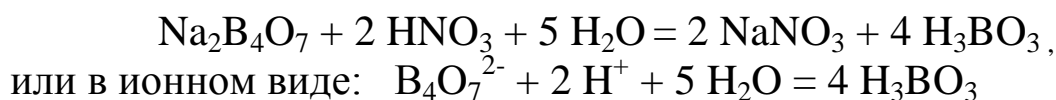
$$T(\text{HNO}_3) = \frac{C(\text{HNO}_3) \cdot M(\text{HNO}_3)}{1000} \text{ (Г/мл).}$$

IV. Контрольное определение содержания буры в растворе

Бура является солью слабой кислоты и сильного основания и подвергается гидролизу по уравнению:



При добавлении кислоты (в процессе титрования) ионы OH^- щелочи связываются ионами H^+ и гидролиз идет до конца. Поэтому бура реагирует с кислотой по уравнению:



Методика. Полученный в мерной колбе на 50 мл раствор с неизвестным содержанием буры разбавляют дистиллированной водой, доводя объем до метки (последние капли воды добавляют капельной пипеткой), и перемешивают. В три колбы для титрования отбирают аликвоты (по 5 мл) исследуемого раствора, добавляют по 2–3 капли индикатора метилового оранжевого (растворы приобретают жёлтую окраску). Затем проводят титрование раствором HNO_3 из мерной пипетки на 10 мл (до перехода окраски в розовый цвет) и вычисляют средний объем титранта по формуле:

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad (\text{мл}).$$

Расчет практической массы буры проводят по формуле:

$$m(\text{буры}) = \frac{C(\text{HNO}_3) \cdot \bar{V}(\text{HNO}_3) \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{ буры}\right)}{1000} \cdot \frac{V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{аликвоты}}} \quad (\text{г}).$$

Узнают у преподавателя истинный результат массы буры ($m_{\text{теор.}}$) и вычисляют абсолютную и относительную погрешности определения ($D_{\text{абс.}}$ и $D_{\text{отн.}}$) по формулам:

$$D_{\text{абс.}} = \pm(m_{\text{пр.}} - m_{\text{теор.}}) \quad (\text{г});$$

$$D_{\text{отн.}} = \frac{|D_{\text{абс.}}|}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\% \quad (D_{\text{отн.}} \leq 5\%).$$

Оформляют отчет и сдают его на проверку.

2. АЛКАЛИМЕТРИЯ

1. Приготовление раствора титранта щелочи (KOH или NaOH)

Щелочи не удовлетворяют требованиям стандартных веществ, так как неустойчивы (поглощают CO_2 и H_2O из воздуха), поэтому их растворы готовят методом приблизительной концентрации, а затем стандартизируют. Раствор щелочи можно готовить двумя способами: по навеске из сухого вещества и путем разбавления более концентрированного раствора.

I СПОСОБ: по навеске сухого вещества.

Навеску КОН или NaOH взвешивают в полтора раза больше рассчитанной по формуле:

$$m(X) = C\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot V(X) \text{ (г)},$$

так как сухое вещество всегда содержит некоторое количество карбоната. Переносят ее в колбу и ополаскивают небольшим количеством дистиллированной воды для растворения K_2CO_3 на поверхности гранул; воду быстро сливают. Затем мерным цилиндром отмеривают нужный объем дистиллированной воды, переливают в колбу и растворяют промытую щелочь, раствор тщательно перемешивают. Колбу закрывают и делают на ней этикетку.

II СПОСОБ: метод разбавления.

ЗАДАНИЕ: приготовить 200 мл раствора КОН с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л из раствора с массовой долей 15 % и плотностью 1,14 г/мл.

Расчеты проводят аналогично приготовлению титранта кислоты (см. ранее):

$$1. m_{(\text{KOH})} = 0,1 \cdot 56 \cdot 0,2 = 1,12 \text{ (г)},$$

$$2. m_{(\text{раствора})} = \frac{1,12}{15\%} \cdot 100\% = 7,47 \text{ (г)},$$

$$3. V_{(\text{KOH})} = \frac{7,47}{1,14} = 6,55 \text{ (мл)}.$$

Методика. Рассчитанный объем концентрированного раствора КОН (примерно 6,6 мл) отмеривают мерной пробиркой, переносят в мерный цилиндр с небольшим количеством дистиллированной воды, доливают водой до отметки 200 мл и перемешивают. Затем переливают полученный раствор в колбу для титранта и делают на ней этикетку.

Примечание: особое внимание нужно уделять хранению растворов щелочей. Для устранения их соприкосновения с атмосферой, содержащей CO_2 , склянки закрывают пробками, в которые вставлены специальные поглотительные трубки с натронной известью ($CaO + NaOH$).

II. Стандартизация приготовленного раствора титранта КОН

Точную концентрацию приготовленного раствора щелочи можно установить по титрованному раствору HNO_3 .

При этом идет реакция: $\text{HNO}_3 + \text{KOH} = \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$,

или в ионном виде: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.

Методика. В три колбы для титрования отбирают аликвоты стандартизированного раствора HNO_3 (по 5 мл), добавляют 2-3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют раствором KOH из пипетки на 10 мл до перехода окраски из розовой в желтую.

Вычисляют средний объем титранта:

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad (\text{мл}).$$

Расчеты молярной концентрации эквивалента KOH и его титра проводят по формулам:

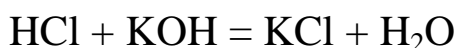
$$C(\text{KOH}) = \frac{C(\text{HNO}_3) \cdot V(\text{HNO}_3)}{\bar{V}(\text{KOH})} \quad (\text{моль/л});$$

$$T(\text{KOH}) = \frac{C(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH})}{1000} \quad (\text{г/мл}).$$

III. Контрольное определение pH раствора биологической жидкости

Биологическая жидкость – модельная, имитирующая состав желудочного сока, pH которого в норме от 0,9 до 2,2.

Уравнение реакции, лежащей в основе определения:



Методика. Полученный в мерной колбе на 50 мл раствор с неизвестным содержанием соляной кислоты разбавляют дистиллированной водой, доводя объем до метки (последние капли воды добавляют капельной пипеткой) и перемешивают. В три колбы для титрования отбирают аликвоты (по 5 мл) исследуемого раствора, добавляют по 2-3 капли индикатора метилового оранжевого (растворы становятся розовыми). Затем проводят титрование раствором KOH из пипетки на 10 мл до перехода окраски в желтый цвет и вычисляют средний объем титранта по формуле:

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad (\text{мл}).$$

Расчеты проводят по формулам:

$$C(\text{HCl}) = \frac{C(\text{KOH}) \cdot \bar{V}(\text{KOH})}{V(\text{HCl})} \quad (\text{моль/л});$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg C(\text{HCl}).$$

Узнают у преподавателя истинное значение рН раствора биологической жидкости и производят расчет абсолютной и относительной погрешностей определения по формулам:

$$D_{\text{абс.}} = \pm(\text{pH}_{\text{пр.}} - \text{pH}_{\text{теор.}});$$

$$D_{\text{отн.}} (\%) = \frac{|D_{\text{абс.}}| \cdot 100\%}{\text{pH}_{\text{теор.}}} \quad (D_{\text{отн.}} \leq 5\%).$$

Оформляют отчёт и сдают его на проверку.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В чем заключается суть метода нейтрализации?
2. Как определяется фактор эквивалентности в кислотно-основных реакциях?
3. От чего зависит рН в точке эквивалентности (ТЭ)?
4. Изобразите разные виды кривых титрования.
5. Что называется скачком титрования?
6. Как проводится выбор индикатора в кислотно-основном титровании?
7. Какие индикаторы применяют в методе нейтрализации?
8. Что называется интервалом (зоной) перехода индикатора?
9. Что называется показателем титрования индикатора?
10. Почему сильные и слабые кислоты определяются с разными индикаторами?
11. Назовите основные виды титрования метода нейтрализации.
12. Какие титранты используются для определения кислот и щелочей?
13. Какими способами можно готовить растворы титрантов?
14. Какие стандартные вещества используют в кислотно-основном титровании?
15. Как готовят раствор стандартного вещества?
16. Что такое стандартизация? Как её проводят?
17. Как математически выражается следствие из закона эквивалентов?
18. Какая связь существует между молярной концентрацией эквивалента и титром раствора?
19. Как оценивается точность проведения титриметрических определений?
20. Каково практическое применение метода нейтрализации?

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. В ОСНОВЕ МЕТОДА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ЛЕЖИТ РЕАКЦИЯ
 - 1) окисления-восстановления
 - 2) комплексообразования
 - 3) осаждения
 - 4) между кислотой и основанием
 - 5) присоединения
2. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ ОТРАЖАЮТ
 - 1) количественное содержание кислоты в растворе
 - 2) количественное содержание щелочи в растворе
 - 3) графическое изображение процесса титрования
 - 4) зависимость рН раствора от объёма титранта
 - 5) зависимость объёма кислоты от объёма щёлочи
3. МОЛЯРНУЮ КОНЦЕНТРАЦИЮ ЭКВИВАЛЕНТА МОЖНО РАССЧИТАТЬ, ИСХОДЯ ИЗ ФОРМУЛ
 - 1) $m(X) = C\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot V$
 - 2) $C\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{T(X) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{z} X\right)}$
 - 3) $C\left(\frac{1}{z_1} X_1\right) \cdot V_1 = C\left(\frac{1}{z_2} X_2\right) \cdot V_2$
 - 4) $C(X_1) = \frac{C(X_2) \cdot V_2}{V_1}$
 - 5) $C(X_1) \cdot V_1 = C(X_2) \cdot V_2$
4. ТИТРАНТОМ В АЦИДИМЕТРИИ ЯВЛЯЕТСЯ РАСТВОР
 - 1) соляной кислоты
 - 2) натрий гидроксида
 - 3) натрий карбоната
 - 4) серной кислоты
 - 5) натрий тетрабората

5. ИНДИКАТОРАМИ МЕТОДА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ
ЯВЛЯЮТСЯ

- 1) фенолфталеин
- 2) бура
- 3) лакмус
- 4) сода
- 5) метиловый оранжевый

ТЕМА 3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Мотивационное введение

Окислительно-восстановительное титрование (оксидиметрия или редоксиметрия) – это метод титриметрического анализа, в основе которого лежат окислительно-восстановительные реакции. Данный метод широко применяется в медико-биологической, санитарно-гигиенической и клинической практике. Это обусловлено доступностью аппаратуры, быстротой проведения анализа, а также достаточно высокой точностью определения.

В медико-биологической практике наиболее часто используют перманганатометрическое и иодометрическое титрование.

Перманганатометрия применяется для определения восстановителей: катионов Fe^{2+} , Cu^+ , Mn^{2+} , Sn^{2+} и др., анионов NO_2^- , SCN^- , SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, а также ряда лекарственных препаратов – *пероксида водорода* H_2O_2 , *пероксида магния* MgO_2 , *железа закисного сульфата*, *лактата и глюконата кальция*, металлического железа и некоторых других металлов, карбоновых кислот.

В клиническом анализе методом перманганатометрии определяют содержание *мочевой кислоты* в моче и крови, *кальция* в сыворотке крови и оксалате, окислительного фермента *каталазы* и *сахара* в крови, легкоокисляющихся органических соединений (щавелевой, винной, яблочной, лимонной кислот). В санитарно-гигиенической практике исследуют общую окисляемость воды и почвы, продуктов питания (т.е. сумму восстановителей в этих объектах).

С помощью иодометрии (иодиметрии) проводят количественные определения *сахара* в крови, фермента *пероксидазы*; фермента *диастазы* в моче и плазме крови; остаточного *хлора* в воде, активного хлора в хлорной извести. Также его используют при анализе лекарственных препаратов: сульфаниламидных, *анальгина*, *витамина С*, *антипирина* и др. В количественном анализе иодометрия применяется для определения таких восстановителей как SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , I^- и др.

Цель: овладеть методом окислительно-восстановительного титрования (ОВТ) и провести количественное определение веществ с помощью перманганатометрического и иодометрического титрований.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Сущность понятий: окислитель, восстановитель, окислительно-восстановительные реакции (ОВР), окислительно-восстановительный потенциал (ОВП).
2. Уравнение Нернста в общем и приведённом виде.
3. Понятие ЭДС (разность значений ОВП) для двух взаимодействующих окислительно-восстановительных пар.
4. Условия проведения ОВР в прямом направлении.
5. Метод полуреакций для ОВР в кислой, нейтральной и щелочной средах.
6. Факторы эквивалентности окислителей и восстановителей.
7. Формулы для расчётов концентраций растворов и массы определяемых веществ.
8. Сущность метода перманганатометрии.
9. Титрант и стандартное вещество метода перманганатометрии.
10. Поведение калий перманганата в ОВР в различных средах.
11. Фиксирование точки эквивалентности в методе перманганатометрии.
12. Условия и особенности проведения перманганатометрического титрования.
13. Сущность метода иодометрии.
14. Определение восстановителей и окислителей с помощью иодометрического титрования.
15. Титранты и стандартное вещество метода иодометрии. Способы их приготовления и стандартизация титрантов.
16. Фиксирование точки эквивалентности в иодометрии.
17. Условия иодометрического титрования.
18. Практическое применение методов перманганатометрии и иодометрии в клиническом, санитарно-гигиеническом и фармацевтическом анализах.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оксидиметрия (редоксиметрия) – титриметрический метод количественного анализа, в основе которого лежат ОВР.

В любой ОВР участвуют не менее двух редокс-пар, а продуктами являются более слабые, чем исходные, окислитель и восстановитель.

Химическая активность каждой из редокс-пар характеризуется табличной величиной стандартного окислительно-

восстановительного потенциала (ОВП), измеренного относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принимается равным нулю. В условиях, отличающихся от стандартных, значение реального ОВП (E), измеряемого в вольтах, рассчитывают по общему уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{ок.}]}{[\text{восст.}]},$$

где: $R = 8,314$ Дж/моль · К;

$F = 96500$ Кл;

$T = 273 + t^{\circ}\text{C}$ (К);

n – число электронов, участвующих в данной реакции.

Для температуры 25°C используют приведённое уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{ок.}]}{[\text{восст.}]}$$

Сравнивая значения окислительно-восстановительных потенциалов (E) двух взаимодействующих редокс-пар, можно определить, в каком направлении будет протекать окислительно-восстановительная реакция:

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{окислителя}} - E^0_{\text{восстановителя}}$$

Если разность ΔE^0 (ЭДС) больше нуля, то реакция пойдёт в прямом направлении, а если – меньше нуля, то процесс в данных условиях невозможен.

Если в редокс-паре при переходе из одной формы в другую участвуют ионы водорода или гидроксо-группы, то их тоже вводят в подлогарифменное выражение уравнения Нернста, причем, в степенях их стехиометрических коэффициентов, полученных при уравнивании ионно-электронным методом (методом полуреакций). Концентрация воды считается постоянной и её не вводят в уравнение при расчёте ОВП.

При количественных определениях в оксидиметрии необходимо соблюдать нужную реакцию среды (рН) в титруемых растворах.

Классификация методов оксидиметрии

В зависимости от применяемых рабочих растворов (титрантов), методы оксидиметрии классифицируют:

По типу титранта:

- перманганатометрия (KMnO_4)
- иодометрия (I_2)

- дихроматометрия ($K_2Cr_2O_7$)
- нитритометрия ($NaNO_2$)
- броматометрия ($KBrO_3$) и др.

По способу титрования:

- прямое
- обратное
- заместительное.

Оксидиметрия позволяет проводить количественные определения восстановителей и окислителей методами прямого, обратного и заместительного титрования.

При выборе метода титрования следует учитывать тот факт, что чем больше разность ЭДС редокс-пар, тем больше скачок титрования и тем точнее количественное определение.

Методы индикации конечной точки титрования (точки эквивалентности)

Для фиксирования точки эквивалентности (конца реакции) в оксидиметрии применяют следующие способы:

- 1) безиндикаторный (например, в перманганатометрии);
- 2) с применением специфических индикаторов (например, *крахмал* в иодометрии);
- 3) с применением редокс-индикаторов (например, *дифениламин* в нитритометрии).

При титровании раствором калий перманганата происходит обесцвечивание титруемого раствора и в конце реакции лишняя капля титранта окрашивает раствор в розовый цвет.

В иодометрии крахмал в присутствии иода окрашивает раствор в синий цвет, а при восстановлении иода до иодид-ионов происходит обесцвечивание раствора.

Если титруемые растворы и продукты реакции бесцветны, то применяют редокс-индикаторы, которые представляют собой соединения, окисленная и восстановленная форма которых имеют различную окраску. Например, *дифениламин* в нитритометрии: его восстановленная форма бесцветная, а окисленная форма имеет фиолетовую окраску.

Для каждого редокс-индикатора существует своё табличное значение стандартного ОВП (E^0), а интервал перехода индикатора (E^0_{Ind}) будет находиться между значениями двух потенциалов, один из которых на $0,059/n$ больше, а другой – на $0,059/n$ меньше, чем его E^0 , где n

– число электронов, участвующих в переходе от восстановленной к окисленной форме индикатора. Так, для дифениламина $n = 2$, $E^0 = 0,76$ В, тогда интервал перехода лежит в пределах от 0,73 В до 0,79 В.

Таким образом, чтобы правильно подобрать редокс-индикатор для каждого окислительно-восстановительного титрования (ОВТ), необходимо рассчитать и построить кривую титрования, а затем взять индикатор с таким значением E^0 , чтобы оно не выходило за пределы скачка титрования на кривой. Чем ближе будет E^0 индикатора к значению E (ОВП) в точке эквивалентности, тем меньше индикаторная ошибка и тем точнее результат определения.

Кривые титрования в оксидиметрии

Кривые ОВТ строят в координатах зависимости ОВП (E , вольт) от объёма прибавленного титранта (V , мл). Расчёт промежуточных значений E проводят по приведённому уравнению Нернста. Полученные теоретические кривые служат для определения приблизительного значения ОВП (E) в точке эквивалентности и для правильного выбора редокс-индикатора.

Вид кривых ОВТ аналогичен виду кривых в методах нейтрализации, комплексонометрии и осаждения. Величина скачка на кривой титрования зависит от реальных ОВП редокс-пар, участвующих в ОВР. Чем больше разность потенциалов (ЭДС), тем больше величина скачка. Но ТЭ находится не посередине скачка титрования, её положение определяется стехиометрией реакции.

1. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

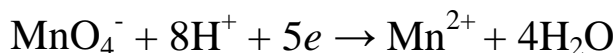
Перманганатометрическое титрование основано на количественном определении различных веществ с помощью титранта калий перманганата.

Калий перманганат применяют как антисептическое средство для промывания ран (0,1–0,5 %-ные водные растворы), для полоскания полости рта и горла (0,01–0,1 %), для смазывания язвенных и ожоговых поверхностей (2–5 %). Слабые 0,02–0,1 %-ные растворы используют для спринцеваний и промываний в гинекологической и урологической практике, для промывания желудка при отравлениях морфином, фосфором и другими веществами.

Титрант и стандартное вещество метода

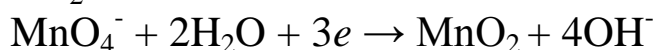
Титрант калий перманганат – сильный окислитель. В зависимости от кислотности раствора окислительные свойства перманганат-иона проявляются по-разному.

В *сильнокислой среде* перманганат-ион восстанавливается до катионов марганца (II), при этом интенсивная малиново-фиолетовая окраска исчезает:



Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ равен 1,51 В. Это очень высокое значение ОВП, поэтому раствором KMnO_4 в кислой среде можно оттитровать любые восстановители из редокс-пар с меньшими значениями ОВП. В окислительно-восстановительной полуреакции участвуют пять электронов, поэтому фактор эквивалентности KMnO_4 равен 1/5, а молярная масса эквивалента $M(1/5 \text{KMnO}_4) = 31,6$ г/моль.

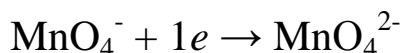
В *нейтральной среде* перманганат-ион восстанавливается до марганец диоксида MnO_2 :



Фактор эквивалентности $\text{KMnO}_4 = 1/3$; $M(1/3 \text{KMnO}_4) = 52,6$ г/моль.

$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 0,60$ В. Значение стандартного ОВП невелико, поэтому окислительная активность калий перманганата в нейтральной среде значительно ниже, чем в сильнокислых растворах. Выпадение бурого осадка MnO_2 также мешает процессу титрования, поэтому в качестве титранта калий перманганат в нейтральной среде практически не применяется.

В *сильнощелочной среде* перманганат-ион восстанавливается до манганат-иона MnO_4^{2-} :



Фактор эквивалентности $\text{KMnO}_4 = 1$; $M(\text{KMnO}_4) = 158$ г/моль.

$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = 0,56$ В, т.е. в щелочных средах калий перманганат как окислитель менее эффективен, чем в кислых растворах. Переход из малиново-фиолетовой окраски до зелёной, которую имеет манганат-ион, плохо заметен, что затрудняет фиксирование конечной точки титрования.

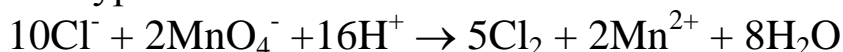
Таким образом, *перманганатометрическое титрование проводят преимущественно в сильнокислых средах.*

Стандартным веществом метода является раствор щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который отвечает всем требованиям стандартных (исходных) веществ.

Условия титрования

При проведении перманганатометрического титрования необходимо соблюдать следующие условия.

1) *Влияние pH среды.* Титрование проводят в сильноокислой среде при концентрации ионов водорода 1-2 моль/л. Кислая среда создается добавлением раствора разбавленной серной кислоты. Азотную кислоту применять нельзя, т.к. она сама проявляет сильные окислительные свойства и может взаимодействовать с определяемыми веществами-восстановителями. Хлороводородную кислоту (особенно концентрированную) не используют, так как хлорид-ионы окисляются перманганат-ионами по уравнению:

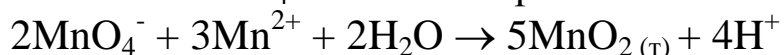


Часть титранта расходуется на этот процесс, что приводит к искажению результатов анализа. Таким образом, титрование проводят в *серноокислой среде*.

2) *Влияние температуры.* Обычно определение многих веществ проводят при комнатной температуре. Однако, при титровании некоторых слабых восстановителей (щавелевой кислоты и оксалатов) реакции протекают медленно, поэтому их ускоряют нагреванием растворов до 60–80°C.

3) Для *ускорения реакции* между калий перманганатом и щавелевой кислотой в титруемый раствор вместо нагревания часто добавляют катализатор MnSO_4 . Ионы Mn^{2+} , образующиеся при титровании в результате восстановления перманганат-ионов, дополнительно катализируют процесс титрования (автокатализ). В начале титрования первые капли KMnO_4 обесцвечиваются медленно, в дальнейшем реакция ускоряется при достижении определенной концентрации Mn^{2+} -ионов за счет катализатора и ионов Mn^{2+} , образующихся в достаточном количестве при восстановлении MnO_4^- -ионов.

4) *Фиксирование конечной точки титрования* проводится без участия индикатора, т.к. сам титрант калий перманганат имеет малиново-фиолетовую окраску, которая в процессе титрования обесцвечивается. В точке эквивалентности раствор окрашивается в розовый цвет от прибавления одной избыточной капли титранта. Через 1–2 минуты окраска может исчезнуть в результате протекания побочной реакции (взаимодействие ионов MnO_4^- и Mn^{2+} с образованием MnO_2):



5) *Титрование* раствором калий перманганата проводят медленно (особенно в начале титрования), при тщательном перемешивании для

того, чтобы в растворе отсутствовал избыток окислителя, не протекали побочные процессы, а также достигалась достаточная скорость для количественного протекания реакции.

Достоинства и недостатки метода

Широкое использование перманганатометрии в количественном анализе объясняется рядом её достоинств:

- 1) высокое значение ОВП пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ в кислой среде позволяет определять большое количество веществ;
- 2) титрование проводится без индикатора;
- 3) калий перманганат доступен и недорог.

К недостаткам метода можно отнести следующее:

- 1) раствор титранта KMnO_4 нельзя приготовить по точной навеске;
- 2) неустойчивость титранта при хранении; периодический контроль его титра;
- 3) необходимость соблюдения условий проведения титрования;
- 4) проведение титрования только в кислой среде.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Приготовление раствора титранта калий перманганата

Раствор титранта калий перманганата не отвечает требованиям, предъявляемым к стандартным веществам. Он неустойчив при хранении, т.к. перманганат-ионы восстанавливаются до MnO_2 :



Поэтому раствор титранта нельзя приготовить по точной навеске. Его готовят по приближенной навеске. Можно приготовить раствор калий перманганата с приблизительной концентрацией, разбавляя дистиллированной водой более концентрированный раствор, или его раствор из фиксаля. В связи с неустойчивостью раствора титр KMnO_4 необходимо периодически проверять.

Обычно готовят раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,02 или 0,05 моль/л. Массу навески калий перманганата, выраженную в граммах, рассчитывают по формуле:

$$m(\text{KMnO}_4) = C(1/5 \text{ KMnO}_4) \cdot M(1/5 \text{ KMnO}_4) \cdot V$$

Например, для приготовления 500 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л требуется:

$$m(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ моль/л} \cdot \frac{158}{5} \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л} = 0,316 \text{ г}$$

$$M(1/5 \text{ KMnO}_4) = 31,61 \text{ г/моль.}$$

Методика. Для приготовления раствора берут на аптечных весах приближённую навеску кристаллического калий перманганата, отмеряют цилиндром необходимый объём дистиллированной воды. Воду нагревают почти до кипения и обрабатывают ею навеску KMnO_4 в стакане или колбе до растворения. Приготовленный раствор калий перманганата либо кипятят, охлаждают и фильтруют от осадка MnO_2 через *стеклянный* фильтр, либо помещают в склянку из тёмного стекла и оставляют в темном месте на 7–10 дней для стабилизации концентрации. Затем полученный раствор осторожно сливают с осадка и фильтруют через стеклянный фильтр. Титрант хранят в склянках из тёмного стекла с притёртыми пробками. Стандартизацию титранта проводят по различным установочным веществам: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , KI , по металлическому железу и др. Чаще всего используют щавелевую кислоту, т.к. она отвечает требованиям, предъявляемым к стандартным веществам.

II. Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты

Раствор щавелевой кислоты готовят по точной навеске или из фиксанала.

Массу навески щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выраженную в граммах, рассчитывают по формуле:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) \cdot V$$

Обычно готовят 100 или 200 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,02 или 0,05 моль/л.

Например, для приготовления 100 мл щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л потребуется:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,02 \text{ моль/л} \cdot \frac{126}{2} \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л} = 0,126 \text{ г}$$

$$M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) = 63,03 \text{ г/моль}.$$

Методика. На аптечных весах берут приближённую навеску щавелевой кислоты, переносят ее в бюкс или маленький стаканчик и взвешивают повторно на аналитических весах с точностью до 0,0002 г или на торсионных весах с точностью до 0,002 г. Навеску количественно переносят в мерную колбу, растворяют её в небольшом объёме дистиллированной воды и доливают ее до метки. Раствор тщательно перемешивают.

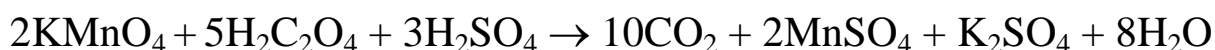
Рассчитывают титр и молярную концентрацию эквивалента по формулам:

$$T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{V} \quad (\text{г/мл});$$

$$C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) = \frac{T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right)} \quad (\text{моль/л}).$$

III. Стандартизация раствора титранта калий перманганата

Стандартизацию раствора калий перманганата проводят по раствору щавелевой кислоты согласно реакции:



$$E^0 \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = +1,51 \text{ В}; \quad E^0 2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = -0,49 \text{ В}.$$

Несмотря на большую разность ОВП редокс-пар $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ и $2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, реакция между ними протекает медленно, поэтому для ускорения процесса исследуемые растворы нагревают или добавляют катализатор.

Методика. В три колбы для титрования помещают мерной пипеткой аликвоты (по 5 мл) стандартного раствора щавелевой кислоты, прибавляют мерной пробиркой или мерным цилиндром такой же объём разбавленной серной кислоты (2 моль/л) и 1 микрошпатель катализатора MnSO_4 (или нагревают содержимое колбы до 60–80°C). Медленно титруют раствором калий перманганата до появления не исчезающей в течение 1–2 минут слабо-розовой окраски раствора.

Рассчитывают средний объём израсходованного на титрование раствора титранта KMnO_4 . Определение молярной концентрации эквивалента и титра раствора KMnO_4 проводят по формулам:

$$C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{\bar{V}(\text{KMnO}_4)} \quad (\text{моль/л});$$

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot M\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)}{1000} \quad (\text{г/мл}).$$

IV. Контрольное определение массы железа (II) в растворе соли Мора

Перманганатометрия используется для определения железа (II) в соли Мора, которая представляет собой двойную соль – сульфат аммония и железа (II) – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В растворе соль полностью диссоциирует на ионы:



В основе определения лежит следующая реакция:



Фактор эквивалентности Fe^{2+} равен 1; $M(\text{Fe}^{2+}) = 56$ г/моль.

Реакция протекает быстро, поэтому титрование проводят при комнатной температуре и без катализатора.

Методика. Полученный в мерной колбе на 50 мл раствор соли Мора с неизвестным содержанием железа (II) доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. В три колбы для титрования помещают мерной пипеткой аликвоты (по 5 мл) исследуемого раствора, прибавляют мерной пробиркой такой же объём разбавленного (2 моль/л) раствора серной кислоты и титруют раствором титранта KMnO_4 до слабо-розовой окраски раствора. Находят средний объём титранта (в мл). Содержание ионов железа (II) рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \cdot \bar{V}(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{мерной колбы})}{V(\text{аликвоты } \text{Fe}^{2+}) \cdot 1000} \quad (\text{г})$$

Узнают у преподавателя теоретическую массу (истинный результат) ионов Fe^{2+} в контрольном растворе и производят расчет абсолютной и относительной погрешностей определения по формулам:

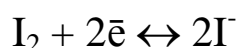
$$D_{\text{абс.}} = \pm(m_{\text{пр.}} - m_{\text{теор.}}) \quad (\text{г});$$

$$D_{\text{отн.}} (\%) = \frac{|D_{\text{абс.}}| \cdot 100\%}{m_{\text{теор.}}} .$$

Оформляют отчёт и сдают его на проверку.

2. ИОДОМЕТРИЯ (ИОДИМЕТРИЯ)

Иодометрия (иодиметрия) – это метод ОВТ, основанный на реакциях восстановления I_2 до I^- и окисления I^- -ионов до I_2 :



Стандартный ОВП редокс-пары $I_2/2I^-$ равен 0,54 В. Это значение ОВП невелико, т.е. I_2 более слабый окислитель, чем, например, $KMnO_4$, но I^- -ионы являются сильными восстановителями. В окислительно-восстановительной полуреакции участвуют два электрона, поэтому фактор эквивалентности I_2 равен $\frac{1}{2}$, а молярная масса эквивалента $M(\frac{1}{2}I_2) = 127$ г/моль.

Методом иодометрии определяют те восстановители, которые могут окисляться свободным иодом, их ОВП должен быть меньше 0,54 В. Например: Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$, $SnCl_2$ и др. Определения проводят прямым и обратным титрованием. Также методом иодометрии определяют те окислители, которые могут окислять I^- -ионы до I_2 , их ОВП должен быть больше 0,54 В. Например: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 и др. Эти определения проводят с помощью заместительного титрования.

Титранты и стандартное вещество метода

В методе иодометрии используют два титранта: растворы иода (I_2) и натрий тиосульфата ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$). Оба вещества не удовлетворяют требованиям стандартных веществ, так как неустойчивы. Поэтому их растворы готовят методом приблизительной концентрации (по приближённой навеске), а затем стандартизируют.

В качестве стандартного вещества для стандартизации натрий тиосульфата используют раствор калий дихромата ($K_2Cr_2O_7$), удовлетворяющего всем требованиям стандартных веществ. Для стандартизации раствора иода используют стандартизированный или фиксальный раствор натрий тиосульфата.

Индикатор метода

Для фиксирования точки эквивалентности в методе иодометрии применяют водный 0,5–1,0 %-ный раствор крахмала.

Крахмал является специфическим индикатором на иод. С крахмалом иод образует прочное растворимое комплексное соединение характерного синего цвета. На практике крахмал прибавляют не сразу, а в конце титрования, когда основная часть иода будет оттитрована и раствор приобретет соломенно-жёлтую окраску.

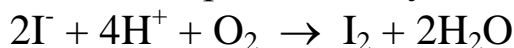
Условия титрования (условия иодометрических определений)

1. Иодометрические определения проводят без нагревания, т.к. иод – титрант метода – летуч.
2. Не допускается щелочная среда, т.к. в ней иод диспропорционирует:



Образующиеся при этом гипоиодит-ионы являются сильными окислителями, поэтому могут протекать побочные реакции.

3. Не допускается сильноокислая среда, т.к. в ней на свету иодид-ионы способны окисляться кислородом воздуха:



4. Так как скорость реакций с иодом невелика (иод – слабый окислитель), то в методе обратного титрования титруют не сразу, а через 5-7 минут после прибавления иода, реакционную смесь в закрытом виде сохраняют в темном прохладном месте.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

I. Приготовление стандартного раствора калий дихромата

Калий дихромат удовлетворяет всем требованиям стандартных веществ, поэтому его раствор готовят по точной навеске в мерной колбе. Массу навески калий дихромата рассчитывают по формуле:

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = C(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \quad (\text{г}).$$

Например, для приготовления 100 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л потребуется:

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02 \text{ моль/л} \cdot 294 / 6 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л} = 0,098 \text{ г}.$$

Методика. Навеску, близкую к расчётной, взвешивают сначала на аптечных, а затем на аналитических весах и количественно переносят в мерную колбу заданного объёма, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают. Расчеты титра и молярной концентрации эквивалента калий дихромата проводят по формулам:

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m}{V} \quad (\text{г/мл});$$

$$C\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = \frac{T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)} \quad (\text{моль / л}).$$

II. Приготовление раствора титранта натрий тиосульфата

Раствор натрий тиосульфата готовят из кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по приблизительной навеске, так как он не отвечает требованиям к исходным веществам: окисляется кислородом воздуха, разлагается тиобактериями, взаимодействует с углекислым газом воздуха. Навеску кристаллогидрата натрий тиосульфата рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \text{ (г)}.$$

Например, для приготовления 500 мл раствора натрий тиосульфата с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л потребуется:
 $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,02 \text{ моль/л} \cdot 248 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л} = 2,48 \text{ г}.$

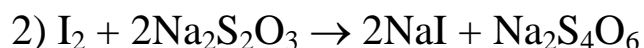
Методика. Навеску кристаллогидрата натрий тиосульфата взвешивают на аптечных или технических весах, переносят в склянку для хранения и доливают нужный объем дистиллированной воды с помощью мерного цилиндра. Раствор перемешивают и хранят в закрытом виде, в защищенном от света месте. Стандартизируют полученный раствор через 5–7 дней после приготовления по стандартному раствору калий дихромата.

III. Стандартизация раствора титранта натрий тиосульфата (заместительное титрование)

В основе стандартизации лежат следующие реакции:



Фактор эквивалентности $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равен 1/6, а калий иодида – 1.



Фактор эквивалентности $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ равен 1, а иода – 1/2.

Методика. В три колбы для титрования мерной пипеткой отбирают аликвоты (по 5 мл) стандартного раствора калий дихромата, добавляют мерной пробиркой или цилиндром такой же объем разбавленной серной кислоты и столько же раствора калий иодида с массовой долей 5 %. Колбы накрывают часовым стеклом и оставляют в темном месте на 7–10 минут. Затем выделившийся иод оттитровывают раствором титранта натрий тиосульфата до соломенно-желтой окраски, добавляют несколько капель раствора крахмала и продол-

жают титрование до обесцвечивания синей окраски раствора от одной капли титранта натрий тиосульфата. Титруют медленно, особенно в конце титрования, с постоянным перемешиванием. Находят средний объем титранта:

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad (\text{мл}).$$

Молярную концентрацию эквивалента и титр раствора натрий тиосульфата рассчитывают по формулам:

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{\bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \quad (\text{моль/л});$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} \quad (\text{г/мл}).$$

IV. Приготовление раствора титранта иода

Иод – летуч, поэтому не отвечает требованиям, предъявляемым к стандартным веществам. Раствор иода готовят по приблизительной навеске из сублимированного (очищенного возгонкой) кристаллического иода с добавлением калий иодида для повышения растворимости иода в воде. При этом образуется устойчивый комплекс $\text{K}[\text{I}_3]$.

Например, для приготовления 200 мл раствора иода с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л требуется:

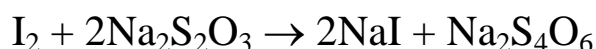
$$m(\text{I}_2) = 0,02 \text{ моль/л} \cdot \frac{254}{2} \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л} = 0,508 \text{ г}.$$

Методика. Навеску кристаллического иода, близкую к расчетной, взвешивают на аптечных или технических весах и растворяют в небольшом количестве насыщенного раствора калий иодида, затем доливают дистиллированной водой в мерном цилиндре до объема 200 мл, перемешивают. Раствор хранят в закрытой склянке из темного стекла в прохладном защищенном от света месте.

V. Стандартизация раствора титранта иода (прямое титрование)

Стандартизацию раствора титранта иода проводят по раствору стандартизированного (или фиксанального) натрий тиосульфата.

В основе стандартизации лежит следующая реакция:



Фактор эквивалентности $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ равен 1, а иода – 1/2.

Методика. В три колбы для титрования из бюретки помещают аликвоты (по 5 мл) раствора иода и титруют раствором титранта натрий тиосульфата до соломенно-желтой окраски, добавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания синей окраски раствора от одной капли титранта натрий тиосульфата. Титруют медленно, особенно в конце титрования, с постоянным перемешиванием. Находят средний объем титранта:

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad (\text{мл}).$$

Молярную концентрацию эквивалента и титр раствора иода рассчитывают по формулам:

$$C\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{I}_2)} \quad (\text{моль/л});$$

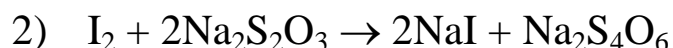
$$T(\text{I}_2) = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right)}{1000} \quad (\text{г/мл}).$$

VI. Контрольное определение массы сульфит-ионов в растворе (обратное титрование)

В основе данного определения лежат следующие реакции:



Факторы эквивалентности SO_3^{2-} и иода равны 1/2.



Методика. Полученный в мерной колбе на 50 мл раствор с неизвестным содержанием сульфит-ионов разбавляют до метки дистилли-

рованной водой (последние капли воды добавляют капельной пипеткой) и перемешивают. В три колбы для титрования градуированной пипеткой отбирают аликвоты контрольного раствора (по 5 мл), добавляют из бюретки точный избыточный (приблизительно в два раза) объем титрованного раствора иода. Колбы закрывают часовыми стеклами и ставят в темное прохладное место. Через 10–15 минут непрореагировавший остаток иода оттитровывают раствором натрий тиосульфата с добавлением нескольких капель раствора крахмала в конце титрования до обесцвечивания синей окраски. Записывают объем натрий тиосульфата, пошедший на титрование.

Находят средний объем титранта натрий тиосульфата:

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad (\text{мл})$$

и рассчитывают практическую массу сульфит-ионов (в граммах) по формуле:

$$m(\text{SO}_3^{2-}) = \frac{[C(\frac{1}{2}\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) - C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)] \cdot M(\frac{1}{2}\text{SO}_3^{2-}) \cdot V(\text{м. к.})}{1000 \cdot V(\text{аликвоты } \text{SO}_3^{2-})},$$

где $V(\text{м. к.})$ – объём мерной колбы.

Узнают у преподавателя теоретическую массу сульфит-ионов (истинный результат) в контрольном растворе и производят расчет абсолютной и относительной погрешностей определения по формулам:

$$D_{\text{абс.}} = \pm(m_{\text{пр.}} - m_{\text{теор.}}) \quad (\text{г});$$

$$D_{\text{отн.}} (\%) = \frac{|D_{\text{абс.}}| \cdot 100\%}{m_{\text{теор.}}} \quad (D_{\text{отн.}} \leq 10\%)$$

Оформляют отчет и сдают его на проверку.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В чём заключается сущность метода оксидиметрии?
2. Что представляет собой редокс-пара?
3. Что означает понятие ОВП?
4. Какой величиной характеризуется сила окислителя редокс-пары при стандартных условиях?
5. От каких факторов зависит величина ОВП?

6. По какому уравнению рассчитывают значение реального ОВП?
7. В каких случаях для расчёта ОВП используют приведённое уравнение Нернста?
8. Как определяют принципиальную возможность осуществления ОВР в прямом направлении?
9. Как по величине ЭДС (ΔE) можно определить глубину протекания ОВР?
10. От чего зависит величина скачка титрования в оксидиметрии?
11. Как классифицируют методы ОВТ?
12. Какими способами проводят количественные определения окислителей и восстановителей в оксидиметрии?
13. Какие методы фиксирования точки эквивалентности (конца реакции) используют в оксидиметрии?
14. Что такое редокс-индикаторы? В каких случаях их применяют?
15. По какому принципу выбирают редокс-индикатор для конкретного титрования в оксидиметрии?
16. Чем отличается восстановление калий перманганата в кислой, нейтральной и щелочной средах? Чему равны факторы эквивалентности KMnO_4 в этих средах?
17. Почему для титрования применяется именно кислая среда? Какое вещество удобно использовать для её создания и какой мерной посудой отмеряют необходимый объём раствора этого вещества?
18. Является ли калий перманганат стандартным веществом? Почему нецелесообразно брать точную навеску KMnO_4 при приготовлении раствора титранта?
19. Почему раствор калий перманганата стандартизируют через несколько дней после приготовления и фильтруют перед употреблением?
20. Применяют ли в перманганатометрии индикаторы? Как правильно зафиксировать конечную точку титрования?
21. Какое стандартное вещество используется для установления точной концентрации раствора калий перманганата?
22. Как ускорить процесс титрования раствора щавелевой кислоты титрантом KMnO_4 ? Нужно ли применять катализатор MnSO_4 при определении содержания железа (II)?
23. Какие факторы эквивалентности у щавелевой кислоты, железа (II) и H_2O_2 ?
24. Какие формулы используются для расчёта молярной концентрации эквивалента и титра растворов калий перманганата и щавеле-

- вой кислоты, а также массы железа (II) в растворе соли Мора?
25. На чём основан метод иодометрии?
 26. В каких условиях проводят титрование методом иодометрии?
 27. Как готовят стандартный раствор калий дихромата и раствор титрантов натрий тиосульфата и иода?
 28. Какие реакции лежат в основе стандартизации титранта натрий тиосульфата?
 29. Как проводят стандартизацию раствора титранта иода?
 30. Как провести определение массы сульфит-ионов методом обратного титрования?
 31. Какой индикатор применяется в иодометрии? В чём заключается суть его действия?
 32. Как оценивается точность проведенных иодометрических определений?
 33. Применение методов перманганатометрии и иодометрии в медико-биологической практике.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. В ОСНОВЕ МЕТОДА ОКСИДИМЕТРИИ ЛЕЖИТ РЕАКЦИЯ
 - 1) между кислотой и основанием
 - 2) комплексообразования
 - 3) осаждения
 - 4) окисления-восстановления
 - 5) присоединения

2. ДЛЯ РАСЧЁТА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ИСПОЛЬЗУЮТ УРАВНЕНИЕ
 - 1) Рауля
 - 2) Вант-Гоффа
 - 3) Гендерсона-Гассельбаха
 - 4) Нернста
 - 5) Аррениуса

3. ВОЗМОЖНОСТЬ ПРОТЕКАНИЯ ОВР В ПРЯМОМ НАПРАВЛЕНИИ ОПРЕДЕЛЯЮТ ПО ЗНАЧЕНИЮ
 - 1) pH раствора

- 2) ЭДС реакции
- 3) концентрации восстановителя
- 4) температуры
- 5) концентрации окислителя

4. МЕТОДЫ ОКСИДИМЕТРИИ КЛАССИФИЦИРУЮТ ПО

- 1) типу титранта
- 2) способу титрования
- 3) реакции среды раствора
- 4) величине ОВП
- 5) виду индикатора

5. В ОКСИДИМЕТРИИ В КАЧЕСТВЕ ИНДИКАТОРОВ ПРИМЕНЯЮТ

- 1) фенолфталеин
- 2) редокс-индикаторы
- 3) рН-индикаторы
- 4) лакмус
- 5) метилоранж

6. ТИТРАНТОМ В ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИИ ЯВЛЯЕТСЯ РАСТВОР

- 1) щавелевой кислоты
- 2) серной кислоты
- 3) щёлочи
- 4) калий перманганата
- 5) буры

7. ФАКТОР ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ КАЛИЙ ПЕРМАНГАНАТА В КИСЛОЙ СРЕДЕ РАВЕН

- 1) $\frac{1}{2}$
- 2) $\frac{1}{3}$
- 3) $\frac{1}{5}$
- 4) $\frac{1}{6}$
- 5) 1

8. СТАНДАРТНЫЙ РАСТВОР ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ГОТОВЯТ

- 1) по приблизительной навеске
- 2) по точной навеске
- 3) разбавлением концентрированного раствора
- 4) из фиксаля
- 5) укреплением разбавленного раствора

9. КОНЕЦ ТИТРОВАНИЯ В ПЕРМАНГАНОМЕТРИИ ФИКСИРУЮТ

- 1) с помощью метилоранжа
- 2) без применения индикатора
- 3) с применением редокс-индикаторов
- 4) с помощью фенолфталеина
- 5) с помощью лакмуса

10. РАСТВОР ТИТРАНТА КАЛИЙ ПЕРМАНГАНАТА ГОТОВЯТ

- 1) по точной навеске
- 2) по приблизительной навеске
- 3) разбавлением концентрированного раствора
- 4) в мерной колбе
- 5) укреплением разбавленного раствора

11. ТИТРАНТОМ В ИОДОМЕТРИИ ЯВЛЯЕТСЯ РАСТВОР

- 1) иода
- 2) серной кислоты
- 3) натрий тиосульфата
- 4) калий перманганата
- 5) натрий тетрабората

12. ФАКТОР ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ИОДА РАВЕН

- 1) 1
- 2) $\frac{1}{2}$
- 3) $\frac{1}{6}$
- 4) $\frac{1}{4}$
- 5) 0,5

13. СТАНДАРТНЫЙ РАСТВОР КАЛИЙ ДИХРОМАТА
ГОТОВЯТ

- 1) по приблизительной навеске
- 2) по точной навеске
- 3) разбавлением концентрированного раствора
- 4) из фиксаля
- 5) укреплением разбавленного раствора

14. КОНЕЦ ТИТРОВАНИЯ В ИОДОМЕТРИИ ФИКСИРУЮТ

- 1) с помощью метилоранжа
- 2) без применения индикатора
- 3) с применением редокс-индикаторов
- 4) с помощью фенолфталеина
- 5) с помощью крахмала

15. В ИОДОМЕТРИИ ИСПОЛЬЗУЮТ МЕТОДЫ

- 1) прямого титрования
- 2) кислотно-основного титрования
- 3) обратного титрования
- 4) заместительного титрования
- 5) комплексонометрического титрования

ТЕМА 4. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Мотивационное введение

Комплексонометрия – широко применяемый метод титриметрического анализа: а) в клиническом анализе – для определения содержания Са (II) в плазме крови, токсических ионов тяжелых металлов при отравлениях; б) в фармацевтическом анализе – для количественного определения солей кальция (хлорида, глюконата, лактата), препаратов цинка (оксида и сульфата), магния (магнезии), ртути (ртутных мазей), основного нитрата висмута; в) в санитарно-гигиенической практике – для определения жесткости воды (содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде), очистки и консервации крови.

Наиболее распространенный из комплексонов комплексон III (этилендиаминтетраацетат натрия – ЭДТА) или трилон Б применяется при отравлениях соединениями кальция (CaO , Ca(OH)_2 , CaC_2) и тяжелых металлов. Трилон Б, связывая ионы кальция, превращается в тетрацин, который, в свою очередь, является эффективным антидотом при отравлении свинцом и кадмием, т.к. катионы этих металлов вытесняют из комплексона ион кальция, образующий менее прочный комплекс с ЭДТА. Комплексоном пентацин успешно применяют при отравлениях радиоактивными элементами.

Метод также широко применяется и в медико-биологической практике.

Цель: изучить теоретические основы и освоить на практике метод комплексонометрического титрования.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Сущность метода комплексонометрии.
2. Комплексоны и комплексономаты.
3. Условия комплексонометрического титрования.
4. Функции аммиачного буферного раствора.
5. Металлохромные индикаторы и механизм их действия. Фиксирование точки эквивалентности.
6. Титрант (ЭДТА) и стандартное вещество ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) метода. Способы приготовления их растворов.
7. Применение метода комплексонометрии (трилонометрии) в аналитической практике.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

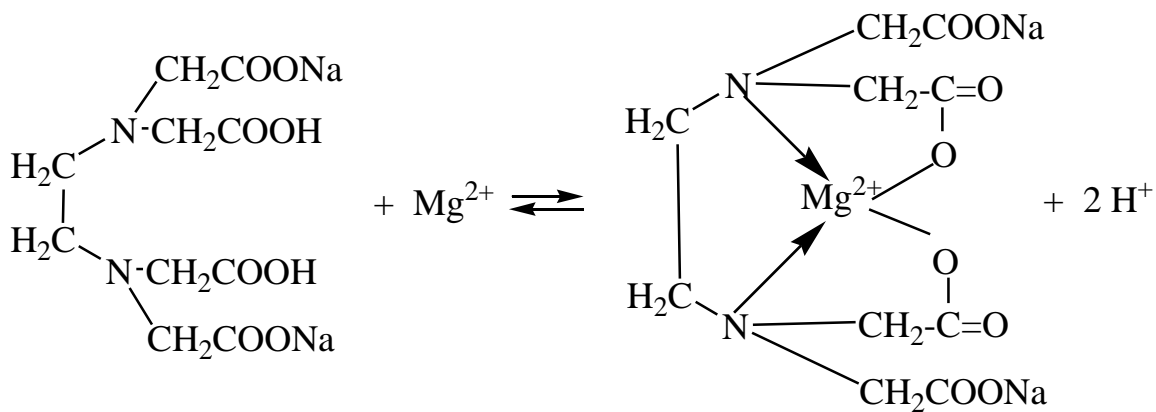
Комплексометрия – один из методов титриметрического анализа, в основе которого лежат реакции образования комплексных соединений определяемых ионов металлов (Me) с полидентантными органическими реагентами, называемыми комплексоном. Эти комплексы образуются в соотношении Me : лиганд = 1 : 1; они устойчивы, хорошо растворимы в воде и не имеют окраски. Указанные реакции протекают быстро и стехиометрично.

Титранты метода

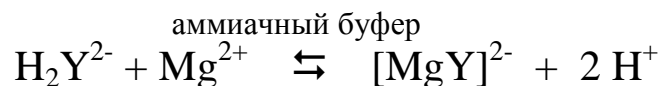
В качестве титрантов метода используются комплексоны. Комплексоны – это чаще всего многоосновные аминополикарбоновые кислоты и их соли, содержащие иминодиацетатную группу, связанную с различными алифатическими и ароматическими радикалами. Анионы комплексонов выступают в роли полидентантных хелатообразующих лигандов (к.ч. = 6, т.е. имеют 6 пар электронов) и образуют со многими катионами металлов-комплексобразователей (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} и др.) устойчивые, растворимые в воде комплексы – комплексонаты. Комплексоны были предложены в 1945 г. Г. Шварценбахом. Известно несколько десятков комплексонов, наибольшее распространение из которых получил *комплексон III* или *трилон Б* в связи с его лучшей растворимостью в воде и образованием более прочных комплексов с ионами металлов. Это кислая динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), а метод, в котором титрантом является трилон Б, называется *трилонометрией*.

Органический анион комплексонов обозначают символом Y с соответствующим зарядом. У трилона Б краткая формула $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ или в ионном виде H_2Y^{2-} .

Высокая устойчивость комплексов с ЭДТА обусловлена наличием в молекуле ЭДТА шести функциональных групп с донорными атомами азота и кислорода, образующими координационные связи с ионами металла, например, Mg^{2+} . Таким образом, в комплексонатах ЭДТА проявляет себя как гексадентантный лиганд, занимающий шесть координационных мест во внутренней сфере комплексоната. Наличие хелатных циклов в комплексонатах (*chela* – клешня) увеличивает их устойчивость.



Или в ионном виде ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} - \text{ЭДТА}$):



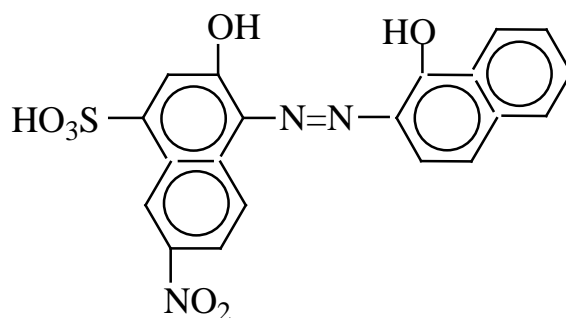
Многие катионы металлов, особенно *s*-элементов (кроме щелочных), образуют достаточно устойчивые комплексы в щелочной среде при $\text{pH} = 10 - 12$. Это значение pH создается и поддерживается постоянным с помощью аммиачного буферного раствора ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$). Кроме того, этот буфер связывает ионы водорода, выделяющиеся при реакциях комплексообразования катионов металлов с ЭДТА и металлохромным индикатором, что смещает равновесие реакции вправо.

Индикаторы комплексометрического титрования

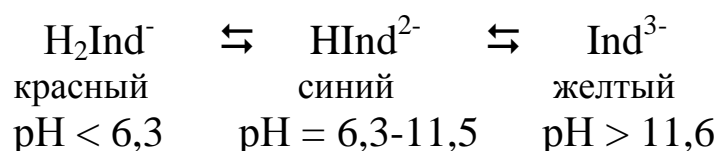
В комплексометрии чаще всего используют металлохромные индикаторы. Это слабые протолиты, обратимо образующие с ионами определяемых металлов окрашенные комплексы, *цвет которых отличается от цвета свободного индикатора*.

Металлохромные индикаторы образуют достаточно прочные окрашенные растворимые комплексы с определяемыми катионами металлов, которые должны быть менее устойчивыми, чем комплексы этих же катионов с комплексоном. Изменение окраски раствора в ТЭ должно быть контрастным и устойчивым.

Наиболее распространённым металлохромным индикатором является *эриохром черный Т (ЭХЧТ)* (кислотный хромовый черный специальный) – 1-(1-окси-2-нафтилазо)-6-нитро-2-нафтол-4-сульфооксида. Свободный индикатор – чёрный или тёмно-коричневый порошок, малорастворимый в воде. Применяется в виде 0,05–5 % спиртового раствора или в сухой смеси с NaCl (1 : 200) для повышения его растворимости в воде.

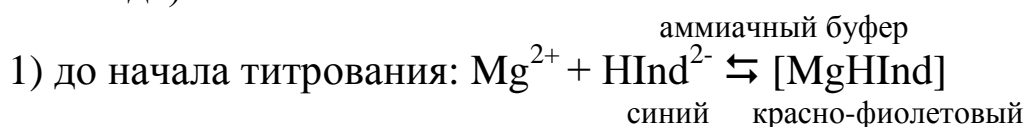


Индикатор относится к группе азокрасителей, является слабой трёхосновной кислотой. В водных растворах в зависимости от рН ионные формы индикатора имеют различную окраску:

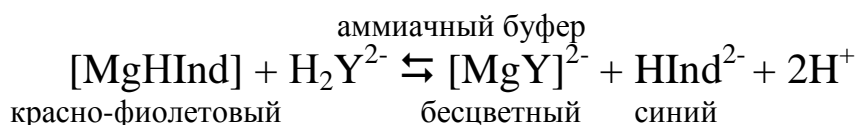


Наиболее удобным и контрастным для фиксации КТТ является переход синий \leftrightarrow красный, который достигается в слабо-щелочной среде. При рН = 9–10 индикатор образует с ионами многих металлов комплексы красно-фиолетового цвета. Для этого к анализируемому раствору, содержащему, например, ионы Mg^{2+} , до начала титрования добавляется индикатор и аммиачная буферная смесь ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$).

В ходе определения идут следующие реакции (схемы реакций в ионном виде):



2) в процессе титрования раствором комплексона менее прочный окрашенный комплекс $[\text{MgHInd}]$ постепенно переходит в более прочный бесцветный комплекс $[\text{MgY}]^{2-}$. Вблизи ТЭ при прямом титровании происходит разрушение комплекса $[\text{MgHInd}]$ и окраска раствора переходит из красно-фиолетовой в синюю, т.е. раствор приобретает цвет ионов индикатора:



($\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$ – смещение равновесия реакции вправо).

Кривые титрования в комплексонометрии

Кривые комплексонометрического титрования строят в координатах зависимости показателя концентрации определяемого иона металла ($p [Me^{2+}] = -\lg [Me^{2+}]$) от объёма прибавленного титранта (V , мл). Вид кривых аналогичен виду кривых в методах кислотно-основного титрования. Они симметричны относительно ТЭ. Величина скачка на кривой титрования зависит от устойчивости комплексонов и от концентрации растворов (прямая зависимость). Кривые титрования используются для правильного выбора индикатора и для изучения условий титрования.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

I. Приготовление стандартного раствора магний сульфата

Раствор готовят методом точной навески из кристаллогидрата $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, который удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к стандартным веществам.

Необходимую массу навески рассчитывают по формуле:

$$m(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = C\left(\frac{1}{2}MgSO_4\right) \cdot V(\text{л}) \cdot M\left(\frac{1}{2}MgSO_4 \cdot 7H_2O\right) \text{ (г)}$$

Например, для приготовления 100 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л:

$$m(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = 0,02 \cdot 0,1 \cdot \frac{246,3}{2} = 0,25 \text{ (г)}$$

Методика. Рассчитанную массу навески взвешивают сначала приблизительно на аптечных, а затем на аналитических (с точностью до 0,0002 г) весах, количественно переносят в мерную колбу. Навеску растворяют сначала в небольшом объеме дистиллированной воды, затем её доливают до метки, полученный раствор перемешивают.

Расчеты титра и молярной концентрации эквивалента $MgSO_4$ проводят по формулам:

$$T(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = \frac{m(MgSO_4 \cdot 7H_2O)}{V} \text{ (г/мл);}$$
$$C\left(\frac{1}{2}MgSO_4\right) = \frac{T(MgSO_4 \cdot 7H_2O) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2}MgSO_4 \cdot 7H_2O\right)} \text{ (моль/л)}$$

II. Приготовление раствора титранта ЭДТА (трилона Б)

Поскольку титрант ЭДТА не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, его раствор готовят приблизительно концентрации из кристаллогидрата ЭДТА · 2Н₂О, а затем проводят стандартизацию по раствору MgSO₄ · 7Н₂О.

Расчет массы навески проводят по формуле:

$$m(\text{ЭДТА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = C\left(\frac{1}{2}\text{ЭДТА}\right) \cdot V(\text{л}) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{ЭДТА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) \quad (\text{г})$$

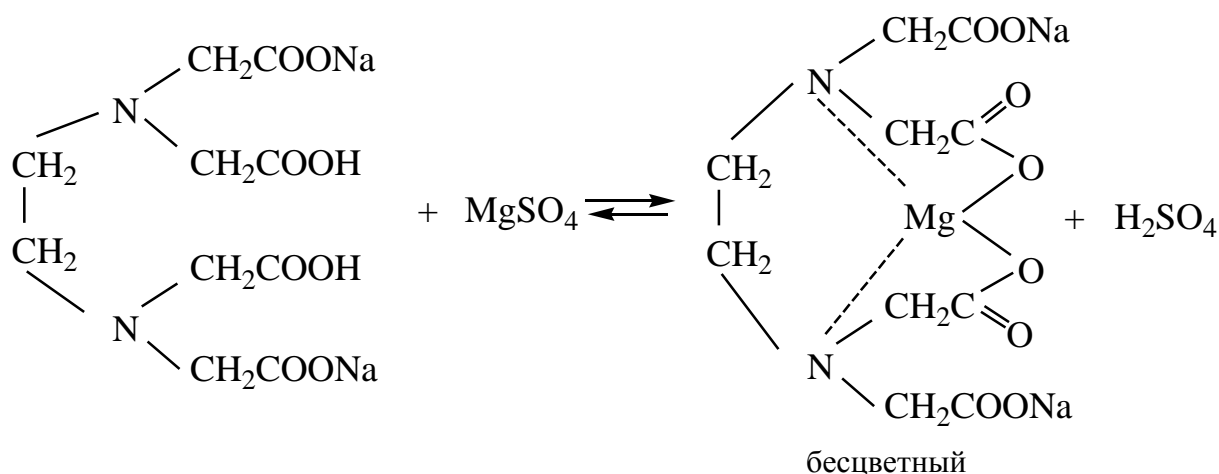
Например, для приготовления 200 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л потребуется:

$$m(\text{ЭДТА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,05 \cdot 0,2 \cdot \frac{372,2}{2} = 1,86 \text{ (г)}$$

Методика. Рассчитанную массу вещества взвешивают на аптечных весах и растворяют в дистиллированной воде, объем которой отмеряют с помощью мерного цилиндра.

III. Стандартизация раствора титранта ЭДТА (трилона Б)

Стандартизацию титранта трилона Б проводят по стандартному раствору магний сульфата методом прямого титрования. Уравнение проходящей при этом реакции имеет следующий вид:



Методика. В три колбы для титрования отбирают мерной пипеткой по 5 мл (аликвота) стандартного раствора MgSO₄, добавляют мерной пробиркой по 5 мл аммиачного буферного раствора и по 0,1 г (один микрошпатель) индикатора эриохрома черного Т (ЭХЧТ). Раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет (окраска комплекса Mg²⁺ с ЭХЧТ в слабощелочной среде). Титруют раствором ЭДТА из

мерной пипетки на 10 мл до перехода окраски в синюю (цвет ионов индикатора в слабощелочной среде).

Записывают результаты титрования и вычисляют средний объем по формуле:

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$$

Расчеты молярной концентрации эквивалента и титра ЭДТА проводят по формулам:

$$C\left(\frac{1}{2}\text{ЭДТА}\right) = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4\right) \cdot V(\text{MgSO}_4)}{\bar{V}(\text{ЭДТА})} \text{ (моль/л)};$$

$$T(\text{ЭДТА}) = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{ЭДТА}\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{ЭДТА}\right)}{1000} \text{ (г/мл)}, \text{ где } M\left(\frac{1}{2}\text{ЭДТА}\right) = 168,1 \text{ (г/моль)}.$$

IV. Контрольное определение содержания ионов Ca^{2+} в биологической жидкости (исследуемый раствор имитирует сыворотку крови)

Уравнения реакций аналогичны уравнениям реакций, протекающих при стандартизации ЭДТА (вместо ионов Mg^{2+} – ионы Ca^{2+}).

Методика. Полученный в мерной колбе на 50 мл исследуемый раствор разбавляют дистиллированной водой, доливают до метки и перемешивают. В 3 колбы для титрования мерной пипеткой на 5 мл отбирают аликвоты исследуемого раствора, добавляют мерной пробиркой по 5 мл аммиачного буферного раствора, по 0,1 г индикатора ЭХЧТ и титруют раствором ЭДТА из мерной пипетки на 10 мл до перехода окраски раствора из красно-фиолетовой в синюю.

Вычисляют средний объем титранта по формуле:

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$$

Расчет содержания ионов Ca^{2+} проводят по формуле:

$$m(\text{Ca}^{2+}) = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{ЭДТА}\right) \cdot \bar{V}(\text{ЭДТА}) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}\right) \cdot V(\text{мерной колбы})}{1000 \cdot V(\text{аликвоты } \text{Ca}^{2+})} \text{ (г)}.$$

Узнают у преподавателя истинный результат массы ионов Ca^{2+} ($m_{\text{теор.}}$) и вычисляют погрешности по формулам:

$$D_{\text{абс.}} = \pm(m_{\text{пр.}} - m_{\text{теор.}}) \text{ (г);}$$

$$D_{\text{отн.}} (\%) = \frac{|D_{\text{абс.}}| \cdot 100\%}{m_{\text{теор.}}} \quad (D_{\text{отн.}} \leq 5\%)$$

Оформляют отчет и сдают его на проверку.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. На чем основан метод комплексонометрии?
2. Каковы его достоинства и недостатки?
3. Какие ионы можно определять этим методом?
4. В чём заключаются особенности основной реакции трилонометрии? Какие условия протекания этой реакции необходимо соблюдать?
5. Для чего добавляется аммиачный буферный раствор при комплексонометрическом титровании?
6. Какие индикаторы используют в трилонометрии? Каков механизм действия металлохромного индикатора ЭХЧТ?
7. Чему равен фактор эквивалентности в реакции комплексообразования?
8. Каковы методики приготовления растворов титранта ЭДТА и стандартного вещества $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а также стандартизации титранта?
9. Как провести количественное определение ионов Ca^{2+} в растворе?
10. Какие формулы используются для расчёта молярной концентрации эквивалента и титра растворов ЭДТА и магний сульфата, а также массы ионов кальция (II) в биологической жидкости?

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. ТИТРАНТОМ В ТРИЛОНОМЕТРИИ ЯВЛЯЕТСЯ
 - 1) магний сульфат
 - 2) трилон Б
 - 3) комплексон III
 - 4) натрий этилендиаминтетраацетат
 - 5) эриохром чёрный Т

2. В ТРИЛОНОМЕТРИИ ИСПОЛЬЗУЮТ БУФЕРНЫЙ РАСТВОР

- 1) ацетатный
- 2) аммиачный
- 3) фосфатный
- 4) гидрокарбонатный
- 5) оксалатный

3. СТАНДАРТНЫЙ РАСТВОР МАГНИЙ СУЛЬФАТА ГОТОВЯТ

- 1) по приблизительной навеске
- 2) по точной навеске
- 3) разбавлением концентрированного раствора
- 4) из фиксаля
- 5) укреплением разбавленного раствора

4. В ТРИЛОНОМЕТРИИ ПРИМЕНЯЮТ ИНДИКАТОР

- 1) метиловый оранжевый
- 2) эриохром чёрный Т в смеси с натрий хлоридом
- 3) крахмал
- 4) фенолфталеин
- 5) калий хромат

5. МЕТОДОМ ТРИЛОНОМЕТРИИ ОПРЕДЕЛЯЮТ ИОНЫ

- 1) кальция
- 2) натрия
- 3) магния
- 4) калия
- 5) лития

ТЕМА 5. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Мотивационное введение

Методы осадительного титрования (методы осаждения) являются распространенными методами титриметрического анализа. Это обусловлено доступностью аппаратуры, быстротой проведения анализа, а также достаточно высокой точностью определения. Методы осаждения имеют большое медико-биологическое значение.

Данные методы позволяют количественно проводить определение содержания различных веществ в растворах. Методы применяются в медико-биологической практике, а также в фармации для количественного определения веществ, в том числе лекарственных препаратов, содержащих галогенид-ионы (Cl^- , Br^- , I^-), ионы Ag^+ , цианид-ионы (CN^-), тиоцианат-ионы (SCN^-) и др.

Цель: изучить теоретические основы осадительного титрования.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Теоретические основы и классификация методов осадительного титрования.
2. Классификация индикаторов осадительного титрования.
3. Аргентометрия.
4. Тиоцианатометрия.
5. Применение методов осаждения в аналитической практике.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Осадительное титрование – это метод титриметрического анализа, основанный на применении титрантов, образующих с определяемыми веществами малорастворимые соединения (осадки).

Требования к реакциям в осадительном титровании

1. Реакции между определяемым веществом и титрантом должны протекать строго стехиометрично (в соответствии с уравнением реакции).
2. Не допускается протекание побочных реакций (явление соосаждения).
3. Реакция должна быть необратимой (протекать до конца). Произведение растворимости (ПР) осадка должно быть меньше или равно $1 \cdot 10^{-8}$. Осаждение при этом соответствует практически 99,9 %.
4. Осадки должны выпадать быстро, желательнее при комнатной

температуре, причём без образования пересыщенных растворов.

5. Должна быть возможность для фиксирования ТЭ (момента окончания реакции), т.е. для индикации КТТ.

Классификация методов осадительного титрования

Методы осадительного титрования классифицируют по природе (*по типу*) активного реагента (титранта), взаимодействующего с определяемым веществом и по *способу* титрования.

По типу титранта:

- аргентометрия (AgNO_3)
- тиоцианатометрия (NH_4SCN или KSCN)
- меркурометрия ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$)
- гексацианоферратометрия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

По способу титрования:

- прямое
- обратное
- заместительное.

Чаще всего используют прямое и обратное титрование.

Методы индикации конечной точки титрования

Для индикации КТТ используют визуальные индикаторные методы.

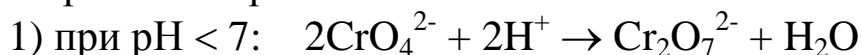
В осадительном титровании применяют три группы индикаторов.

1. Осадительные индикаторы

В КТТ они образуют с титрантом цветные осадки. При их появлении титрование заканчивают.

Пример: индикатор Мора (K_2CrO_4). Индикатор назван по фамилии учёного, предложившего его к использованию. Метод, в котором применяют данный индикатор, также называют *методом Мора*.

Условие применения осадительных индикаторов: значение ПР осадка титранта с индикатором должно быть больше, чем ПР осадка титранта с определяемым веществом, т.е. осадок титранта с индикатором должен образовываться после того, как определяемое вещество полностью (количественно) прореагирует с титрантом. Реакция среды должна быть нейтральной или слабощелочной ($\text{pH} \geq 7$), т.к. в других условиях могут протекать нежелательные побочные реакции, например в аргентометрии:



т.к. разлагается по реакции: $2\text{AgOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$).

Примечание: применение K_2CrO_4 в аргентометрии требует тщательного подбора концентраций растворов, т.к. $\text{PP}(\text{AgCl}) = 1 \cdot 10^{-10}$, а $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1 \cdot 10^{-12}$. Оптимальные значения концентраций титранта и индикатора соответствуют: $\text{C}(\text{AgCl}) = 0,1$ моль/л; $\text{C}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 0,01$ моль/л. При этих значениях AgCl образуется при $\text{C}(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-9}$ моль/л, а Ag_2CrO_4 образуется при $\text{C}(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, т.е. после AgCl .

2. Металлохромные индикаторы

В КТТ они образуют с титрантом цветные растворимые комплексные соединения.

Пример: индикатор Фольгарда ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Индикатор назван по фамилии учёного, предложившего его к использованию. Метод, в котором применяют данный индикатор, также называют *методом Фольгарда*.

Условие применения индикатора: так как соли $\text{Fe}(\text{III})$ хорошо гидролизуются, то определения с этим индикатором следует проводить в кислой среде ($\text{pH} < 7$) для подавления нежелательного процесса гидролиза индикатора.

3. Адсорбционные индикаторы

В КТТ они адсорбируются (накапливаются) на поверхности образовавшегося осадка титранта с определяемым веществом и окрашивают его.

Примеры: флуоресцеин, эозин. Эти индикаторы предложили использовать Фаянс и Ходаков. Метод, в котором применяют данные индикаторы, также называют *методом Фаянса-Ходакова*.

Условие применения индикаторов: ионы индикатора должны адсорбироваться осадком слабее, чем ионы определяемого вещества, иначе изменение окраски произойдёт до ТЭ и раствор будет недотитрован. Так как процесс адсорбции обратим, то титровать нужно медленно, с обязательным перемешиванием.

Примечание: адсорбционные процессы будут рассматриваться в курсе коллоидной химии.

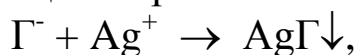
Кривые титрования в осадительном титровании

Кривые осадительного титрования строят в координатах зависимости показателя концентрации определяемого иона или титранта (например, $p[Ag^+] = -\lg [Ag^+]$) от объёма прибавленного титранта (V , мл). Вид кривых аналогичен виду кривых в методах кислотно-основного и комплексонометрического титрования. Они симметричны относительно ТЭ. Величина скачка на кривой титрования зависит от величины ПР образующихся осадков. Чем меньше значение ПР и больше концентрация реагентов, тем больше скачок титрования и тем точнее количественное определение.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. АРГЕНТОМЕТРИЯ

Метод основан на реакции образования галогенидов серебра:



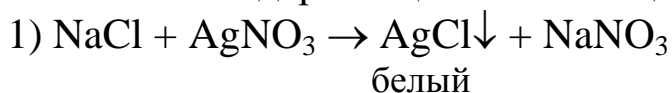
где $Г^-$: Cl^- , Br^- , I^- , а также SCN^- .

Титрант метода – раствор $AgNO_3$. Это вещество не является стандартным, т.к. неустойчиво при хранении, поэтому его раствор готовят по приближенной навеске, а затем стандартизируют.

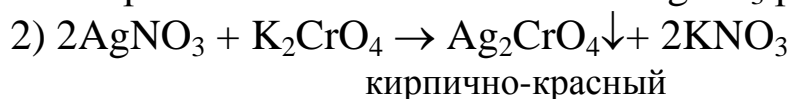
Стандартное вещество метода – раствор $NaCl$. Это соединение удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, поэтому его раствор готовится по точной навеске или из фиксаля.

1. Стандартизация раствора титранта $AgNO_3$ (прямое титрование по методу Мора)

В основе стандартизации лежат следующие реакции:



Факторы эквивалентности $NaCl$ и $AgNO_3$ равны 1.



Методика. В три маленькие колбы для титрования мерной пипеткой отбирают аликвоты (1 мл) стандартного раствора натрия хлорида, добавляют по 2–3 капли индикатора Мора (условие: нейтральная или слабощелочная среда) и титруют раствор в каждой колбе титрантом $AgNO_3$ (мерная пипетка на 2 мл) медленно, с постоянным пе-

ремешиванием до появления кирпично-красного осадка. Находят средний объем титранта:

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad (\text{мл}).$$

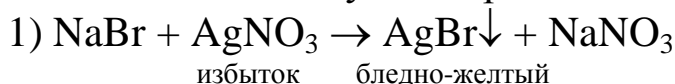
Молярную концентрацию эквивалента и титр раствора AgNO_3 рассчитывают по формулам:

$$C(\text{AgNO}_3) = \frac{C(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{\bar{V}(\text{AgNO}_3)} \quad (\text{моль/л});$$

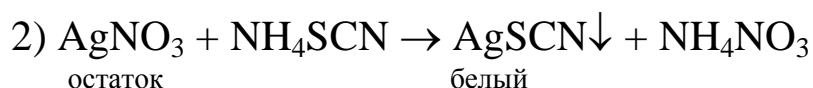
$$T(\text{AgNO}_3) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{AgNO}_3)}{1000} \quad (\text{г/мл}).$$

II. Контрольное определение содержания в растворе массы бромид-ионов Br^- (обратное титрование по методу Фольгарда)

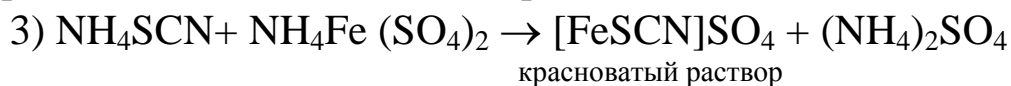
В основе определения лежат следующие реакции:



Факторы эквивалентности NaBr и AgNO_3 равны 1.



Фактор эквивалентности NH_4SCN равен 1.



Методика. В три маленькие колбы для титрования мерной пипеткой отбирают аликвоты (1 мл) исследуемого раствора натрий бромида, добавляют избыточное количество (2 мл – т.е. в два раза больше) титранта AgNO_3 , при этом образуется осадок AgBr , затем прибавляют 2–3 капли индикатора Фольгарда (условие: $\text{pH} < 7$ для подавления возможного гидролиза соли Fe^{3+}) и титруют раствор в каждой колбе титрантом NH_4SCN (или KSCN) из мерной пипетки на 2 мл. При этом происходит взаимодействие оставшегося AgNO_3 с NH_4SCN с образованием осадка AgSCN . Титруют медленно, с постоянным перемешиванием, до появления красноватой окраски раствора над осадком. Эту окраску дают комплексные ионы $[\text{FeSCN}]^{2+}$. Находят средний объем титранта NH_4SCN :

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad (\text{мл}).$$

Затем по формуле для обратного титрования рассчитывают массу определяемых бромид-ионов:

$$m(\text{Br}^-) = \frac{[C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) - C(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot \bar{V}(\text{NH}_4\text{SCN})] \cdot M(\text{Br}^-) \cdot V(\text{м. к.})}{1000 \cdot V(\text{аликвоты Br}^-)},$$

где $V(\text{м. к.})$ – объём мерной колбы.

Узнают у преподавателя теоретическую массу (истинный результат) массы бромид-ионов в контрольном растворе и производят расчет абсолютной и относительной погрешностей определения по формулам:

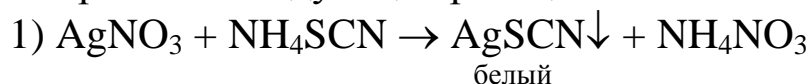
$$D_{\text{абс.}} = \pm(m_{\text{пр.}} - m_{\text{теор.}}) \quad (\text{г});$$

$$D_{\text{отн.}} (\%) = \frac{|D_{\text{абс.}}| \cdot 100\%}{m_{\text{теор.}}} \quad (D_{\text{отн.}} \leq 10\%).$$

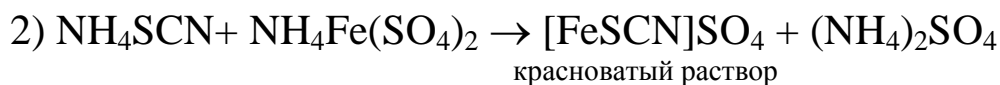
Оформляют отчет и сдают его на проверку.

2. ТИОЦИАНАТОМЕТРИЯ

Это метод прямого титрования солей серебра раствором титранта тиоцианата NH_4SCN (или KSCN) в присутствии индикатора Фольгарда в условиях кислой среды. Титрант не удовлетворяет требованиям стандартных веществ, поэтому его стандартизацию проводят по предварительно стандартизованному раствору AgNO_3 . Аналогично проводят и определение массы ионов Ag^+ в исследуемом растворе. Для этого необходимо провести следующие реакции:



Факторы эквивалентности AgNO_3 и NH_4SCN равны 1.



Методика. В три маленькие колбы для титрования мерной пипеткой отбирают аликвоты (1 мл) исследуемого раствора AgNO_3 , прибавляют 2-3 капли индикатора Фольгарда (условие: $\text{pH} < 7$ для подавления возможного гидролиза соли $\text{Fe}(\text{III})$) и титруют раствор в

каждой колбе раствором титранта тиоцианата NH_4SCN (или KSCN) из мерной пипетки на 2 мл. При этом происходит взаимодействие AgNO_3 с NH_4SCN с образованием осадка AgSCN . Титруют медленно, с постоянным перемешиванием, до появления красноватой окраски раствора над осадком. Эту окраску дают комплексные ионы $[\text{FeSCN}]^{2+}$. Находят средний объем раствора титранта NH_4SCN :

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad (\text{мл}).$$

Молярную концентрацию эквивалента и титр раствора NH_4SCN рассчитывают по формулам:

$$C(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{\bar{V}(\text{NH}_4\text{SCN})} \quad (\text{моль/л});$$

$$T(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{C(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot M(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000} \quad (\text{г/мл}).$$

Массу определяемых ионов серебра рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Ag}^+) = \frac{C(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot \bar{V}(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot M(\text{Ag}^+) \cdot V(\text{мерной колбы})}{1000 \cdot V(\text{аликвоты } \text{Ag}^+)} \quad (\text{г})$$

и производят расчет абсолютной и относительной погрешностей определения по формулам:

$$D_{\text{абс.}} = \pm(m_{\text{пр.}} - m_{\text{теор.}}) \quad (\text{г});$$

$$D_{\text{отн.}} (\%) = \frac{|D_{\text{абс.}}| \cdot 100\%}{m_{\text{теор.}}} \quad (D_{\text{отн.}} \leq 5\%)$$

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В чём заключается суть метода осаждения?
2. Какие требования предъявляются к реакциям в осадительном титровании?
3. Как классифицируют методы осаждения по типу титранта?
4. Какие соединения являются титрантом и стандартным веществом метода аргентометрии? Как готовят эти растворы?

5. Как классифицируют методы осаждения по типу применяемого индикатора?
6. В чём заключается суть метода Мора? Каковы условия применения осадительного индикатора?
7. В чём заключается сущность метода Фольгарда? Каковы условия применения металлохромного индикатора?
8. В чём заключается суть метода Фаянса? Какие адсорбционные индикаторы используются в методе?
9. Как проводится стандартизация раствора титранта в аргентометрии?
10. Каково практическое применение метода аргентометрии?
11. По каким формулам производится расчёт массы определяемого иона в растворе при прямом и обратном титровании?
12. Какие вещества используют в качестве титрантов метода тиоцианатометрии? Как готовят растворы этих веществ?
13. Для каких определений применяют метод тиоцианатометрии?

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. ТИТРАНТОМ В АРГЕНТОМЕТРИИ ЯВЛЯЕТСЯ РАСТВОР

- 1) натрий тиосульфата
- 2) серной кислоты
- 3) серебро нитрата
- 4) калий перманганата
- 5) аммоний тиоцианата

2. МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ АНАЛИЗИРУЮТ

- 1) натрий хлорид
- 2) натрий карбонат
- 3) аммоний тиоцианат
- 4) калий перманганат
- 5) калий бромид

3. БРОМИДЫ В РАСТВОРЕ ОПРЕДЕЛЯЮТ МЕТОДОМ

- 1) прямого титрования
- 2) обратного титрования
- 3) Фольгарда
- 4) Мора
- 5) заместительного титрования

4. КОНЕЦ ТИТРОВАНИЯ В АРГЕНТОМЕТРИИ ФИКСИРУЮТ
 - 1) с помощью калий хромата
 - 2) без применения индикатора
 - 3) с применением металлохромного индикатора
 - 4) с помощью крахмала
 - 5) с помощью адсорбционного индикатора

5. МЕТОДОМ ТИОЦИАНОМЕТРИИ ОПРЕДЕЛЯЮТ ИОНЫ
 - 1) магния
 - 2) серебра
 - 3) железа
 - 4) бария
 - 5) кальция

**КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ
ПО РАЗДЕЛУ 2 «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

**для студентов, обучающихся по специальности
«медицинская биохимия»**

1. Предмет и задачи аналитической химии. Классификация методов.
2. Основные операции объемного анализа.
3. Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации). Сущность метода. Виды титрования по методу нейтрализации.
4. Типы кривых титрования по методу нейтрализации (без расчета) и их анализ.
5. Индикаторы метода нейтрализации. Теории индикаторов. Выбор рН-индикатора для данного вида титрования.
6. Расчёт кривой титрования сильной кислоты сильным основанием.
7. Ацидиметрия. Приготовление и стандартизация раствора титранта азотной кислоты.
8. Определение массы буры в растворе (контрольно-аналитическая задача).
9. Алкалометрия. Приготовление и стандартизация раствора титранта щелочи.
10. Определение рН биологической жидкости (контрольно-аналитическая задача).

11. Комплексонометрическое титрование. Трилонометрия. Сущность метода.
12. Растворы титрантов и стандартные растворы в трилонометрии.
13. Приготовление стандартного раствора $MgSO_4$.
14. Приготовление и стандартизация раствора титранта трилона Б.
15. Условия титрования в трилонометрии.
16. Индикаторы в трилонометрии, механизм действия металлохромных индикаторов.
17. Определение массы ионов кальция в растворе методом трилонометрии (контрольно-аналитическая задача).
18. Окислительно-восстановительное титрование (оксидиметрия, редоксиметрия). Сущность метода.
19. Классификация методов оксидиметрии.
20. Перманганатометрия. Восстановление калий перманганата в различных средах. Фактор эквивалентности окислителя и восстановителя.
21. Приготовление и стандартизация раствора титранта калий перманганата.
22. Условия титрования в перманганатометрии, фиксирование точки эквивалентности.
23. Понятие о редокс-индикаторах, их выбор для титрования по методу оксидиметрии.
24. Определение массы ионов Fe^{2+} в соли Мора методом перманганатометрии (контрольно-аналитическая задача).
25. Иодометрия. Растворы титрантов и стандартные растворы.
26. Приготовление и стандартизация раствора титранта натрий тиосульфата.
27. Приготовление и стандартизация раствора титранта иода.
28. Условия титрования в иодометрии.
29. Индикатор в иодометрии и особенности его применения.
30. Определение массы сульфит-ионов методом обратного титрования (контрольно-аналитическая задача).

**для студентов, обучающихся по специальности
«медицинская биофизика»**

1. Введение в аналитическую химию.

Значение и применение аналитической химии. Качественный и количественный анализ и их методы. Классификация химических методов анализа.

2. Титриметрический анализ.

Основные понятия: титрование, точка эквивалентности, индикаторы, стандартный раствор, стандартное вещество, раствор титранта. Требования к стандартным веществам. Требования к реакциям в титриметрическом анализе. Классификация методов титриметрического анализа. Основные операции анализа.

3. Способы выражения концентрации растворов. Способы приготовления растворов. Аналитическая посуда.

4. Кислотно-основное титрование.

Основные положения. Кислотно-основные индикаторы, требования к ним, их характеристики. Ионная теория индикаторов. Кривые кислотно-основного титрования.

5. Ацидиметрия.

Основные положения метода и его применение. Приготовление раствора стандартного вещества метода. Приготовление и стандартизация раствора титранта кислоты. Контрольно-аналитическая задача: определение массы буры в растворе.

6. Алкалиметрия.

Основные положения метода и его применение. Приготовление и стандартизация раствора титранта щелочи. Контрольно-аналитическая задача: определение рН раствора биологической жидкости и массы соляной кислоты в этом растворе.

7. Окислительно-восстановительное титрование.

Основные положения. Требования к реакциям. Классификация методов. Индикация точки конца титрования. Кривые титрования.

8. Перманганатометрия.

Значение метода. Поведение KMnO_4 в разных средах. Характеристика титранта. Условия титрования. Приготовление раствора стандартного вещества щавелевой кислоты. Приготовление и стандартизация раствора титранта KMnO_4 . Контрольно-аналитическая задача: определение массы ионов $\text{Fe}(\text{II})$ в растворе соли Мора.

9. Иодометрия.

Значение метода. Определение восстановителей и окислителей. Титранты метода: растворы иода и натрий тиосульфата. Их характеристика, приготовление и стандартизация. Стандартное вещество метода. Индикатор метода. Контрольно-аналитическая задача: определение массы сульфит-ионов в растворе методом обратного титрования.

10. Комплексиметрическое титрование.

Значение метода. Комплексоны. Образование комплексонов. Требования к реакциям. Индикация точки конца титрования. Металлохромный индикатор эриохром черный Т. Механизм его действия. Кривые титрования.

11. Комплексонометрия.

Приготовление раствора стандартного вещества $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Приготовление и стандартизация раствора титранта ЭДТА. Контрольно-аналитическая задача: определение массы ионов Ca (II) в растворе. Применение метода комплексонометрии.

12. Осадительное титрование.

Общие положения. Требования к реакциям. Индикаторы (осадительные, металлохромные, адсорбционные). Механизм их действия.

13. Аргентометрия.

Титрант метода – раствор $AgNO_3$. Его характеристика, приготовление и стандартизация. Методы Мора, Фольгарда, Фаянса. Их применение.

14. Тиоцианатометрия.

Основные положения и применение метода.

для студентов, обучающихся по специальности «медицинская кибернетика»

1. Предмет и задачи аналитической химии. Качественный и количественный анализы и их методы. Сущность титриметрического анализа. Требования к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе.
2. Классификации методов титриметрического анализа. Аналитическая посуда. Ошибки в количественном анализе. Расчет погрешностей определения.
3. Метод кислотно-основного титрования. Титранты, стандартные вещества и способы приготовления их растворов. Требования к стандартным веществам.
4. Виды титрования и кривые титрования (без расчёта) в методе

кислотно-основного титрования. Выбор рН-индикаторов для каждого вида титрования.

5. Расчет и построение кривой титрования сильной кислоты сильным основанием. Выбор индикаторов.
6. Индикаторы метода кислотно-основного титрования. рТ и рК индикаторов.
7. Приготовление и стандартизация титранта кислоты в методе кислотно-основного титрования. Показать пример расчёта объёма концентрированной кислоты, необходимого для приготовления раствора титранта кислоты.
8. Контрольно-аналитическая задача: определение массы буры в растворе (метод ацидиметрии).
9. Приготовление и стандартизация титранта щелочи в методе кислотно-основного титрования.
10. Контрольно-аналитическая задача: определение рН биологической жидкости методом алкалиметрии.
11. Окислительно-восстановительное титрование. Классификация методов. Индикаторы.
12. Уравнение Нернста, стандартный окислительно-восстановительный потенциал. Определение направления ОВР.
13. Теоретические основы перманганатометрии. Применение метода.
14. Титрант калий перманганат, его восстановление в различных средах.
15. Приготовление и стандартизация раствора титранта KMnO_4 .
16. Контрольно-аналитическая задача: определение массы Fe^{2+} -ионов в растворе соли Мора методом перманганатометрии.
17. Теоретические основы метода комплексонометрии. Трилонометрия. Условия титрования. Применение метода.
18. Механизм действия индикаторов в комплексонометрии.
19. Приготовление и стандартизация раствора титранта ЭДТА в трилонометрии.
20. Контрольно-аналитическая задача: определение массы ионов кальция в биологической жидкости методом трилонометрии. Условия протекания реакций.

ОБРАЗЦЫ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

для студентов, обучающихся по специальности «медицинская биохимия»

1. Что изучает качественный и количественный анализ? Виды количественного анализа.
2. Приготовление и стандартизация раствора титранта азотной кислоты. Опишите ход работы, приведите уравнение реакции и расчетные формулы.
3. Какие индикаторы применяются в трилонометрии? Каков механизм их действия?
4. Найдите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора калий перманганата, если на титрование 10 мл раствора щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л расходуется 5,82 мл калий перманганата.
5. Опишите условия титрования в иодометрии.
6. В каком направлении пойдёт реакция, если: $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$; $E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 \text{ В}$.

для студентов, обучающихся по специальности «медицинская биофизика»

1. Теоретические основы метода иодометрического титрования. Характеристика титрантов I_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Условия титрования. Индикация точки конца титрования.
2. Определение рН раствора биологической жидкости методом алкалометрии. Опишите ход определения, приведите уравнение реакции и расчетные формулы.
3. Определите титр и массу ионов Ca^{2+} в 100 мл раствора, если на титрование 5,0 мл этого раствора затрачено 5,75 мл раствора титранта ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Какова молярная концентрация эквивалента ионов Ca^{2+} в растворе?

для студентов, обучающихся по специальности «медицинская кибернетика»

1. Теоретические основы метода комплексонометрии. Трилонометрия. Условия титрования. Применение метода.
2. Приготовление и стандартизация раствора титранта кислоты в методе кислотно-основного титрования. Показать пример расчёта

объёма концентрированной кислоты, необходимого для приготовления раствора титранта кислоты.

3. Рассчитайте массу Fe^{2+} в растворе, если на его титрование затрачено 4,5 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,025 моль/л.

ЭТАЛОНЫ ОТВЕТОВ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ

ТЕМА 1

- 1.– 3), 4)
- 2.– 1), 3), 4)
- 3.– 2), 4)
- 4.– 3)
- 5.– 2)

ТЕМА 2

- 1 – 4)
- 2.– 3), 4)
- 3.– 1), 2), 3)
- 4.– 1), 4)
- 5.– 1), 3), 5)

ТЕМА 3

- 1.– 4)
- 2.– 4)
- 3.– 2)
- 4.– 1)
- 5.– 2)
- 6.– 4)
- 7.– 3)
- 8.– 2), 4)
- 9.– 2)
- 10.– 2)
- 11.– 1), 3)
- 12.– 2)
- 13.– 2), 4)
- 14.– 5)
- 15.– 1), 3), 4)

ТЕМА 4

- 1.– 2), 3), 4)
- 2.– 2)
- 3.– 2), 4)
- 4.– 2)
- 5.– 1), 3)

ТЕМА 5

- 1.– 3)
- 2.– 1), 3), 5)
- 3.– 2), 3)
- 4.– 1), 3), 5)
- 5.– 2)

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

ОСНОВНАЯ

1. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого [Текст] : учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям и специальностям / В. И. Слесарев. – 6-е изд., испр. – СПб. : Химиздат, 2015. – 784 с.
2. Глинка, Н. Л. Общая химия в 2 т. Том 1 : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 20-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 353 с. : Режим доступа: <http://biblio-online.ru>.
3. Глинка, Н. Л. Общая химия в 2 т. Том 2 : учебник для СПО / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 20-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 379 с. : Режим доступа: <http://biblio-online.ru>
4. Зейле, Л. А. Химия [Электронный ресурс] : учебное пособие к практическим занятиям для студентов 1 курса медико-биологического факультета / Л. А. Зейле, Н. И. Белоусова, Т. А. Шевцова ; Сибирский медицинский университет (Томск). – Электрон. текстовые дан. – Томск : Сибирский государственный медицинский университет, Часть 1 : Общая химия. – 2018. – 112 с. Режим доступа: <http://irbis64.medlib.tomsk.ru>.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

1. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика [Текст] : учебник для студентов вузов, обучающихся по фармацевтическим и нехимическим специальностям: в 2 книгах / Ю. Я. Харитонов. – 3-е изд., стереотип. – М. : Высшая школа. Книга 2 : Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – 2005. – 559 с.
2. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов в 2 кн. Книга 1 : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд. — 10-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 215 с. : Режим доступа: <http://www.biblio-online.ru>.
3. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов в 2 кн. Книга 2 : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд. — 10-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 2360 с. : Режим доступа: <http://www.biblio-online.ru>.
4. Белоусова Н.И. Тест-контроль по химии (общая, неорганическая и аналитическая химия). [Электронный ресурс]: учебное пособие. /Н.И. Белоусова, Т.А. Шевцова. — Электрон. текстовые дан. – Томск: СибГМУ, 2009. – 36 с.– Режим доступа: <http://irbis64.medlib.tomsk.ru>.

Растворимость некоторых оснований и солей в воде

Таблица 1

ПРИЛОЖЕНИЕ

Катионы Анионы	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Pb ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Sn ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	
OH ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	-	-	М	М	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Н	М	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	-	М	М	М	Н	-	-	-	М	М	-	М	Н	Н	Н	?	Н	?	-	-
PO ₄ ³⁻	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	М	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
S ²⁻	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Р	Р	Р	-	-	Н	Н	Н	Н	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	Р	Р	Р	Р	М
J ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Р	Р	Н	Н
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р - растворим, Н - нерастворим, М - малорастворим,

- - соединения разлагается, подвергается гидролизу или не существует,

? - данные отсутствуют

Таблица 2

Произведение растворимости (ПР) некоторых малорастворимых электролитов при 18-25⁰С

Электролит	ПР	Электролит	ПР
Pb(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$	Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$
Al(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-32}$	BaCO ₃	$4 \cdot 10^{-10}$
Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$	CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$
Zn(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-17}$	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Sn(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-27}$	CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-12}$
Fe(OH) ₂	$8 \cdot 10^{-16}$	CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$	SrC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Mg(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-12}$	BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Mn(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$	Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Sb(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-42}$	CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Cd(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-14}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$	Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$
Co(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-15}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$	Bi ₂ S ₃	$1 \cdot 10^{-97}$
PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Hg ₂ Br ₂	$5,2 \cdot 10^{-23}$	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$
PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$	CoS	$4 \cdot 10^{-21}$
AgJ	$8,3 \cdot 10^{-17}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
Hg ₂ J ₂	$4,5 \cdot 10^{-29}$	Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$
PbJ ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	AgBrO ₃	$5,5 \cdot 10^{-5}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	Ag ₃ AsO ₃	$1 \cdot 10^{-17}$
SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$	Ag ₃ AsO ₄	$1 \cdot 10^{-22}$
Hg ₂ SO ₄	$6,8 \cdot 10^{-7}$	KHC ₄ H ₄ O ₆	$3 \cdot 10^{-4}$

Таблица 3

Константы ионизации и рК некоторых слабых электролитов

Электролит	Константы ионизации	рК = -lgK
Кислоты		
Азотистая HNO_2	$K = 4 \cdot 10^{-4}$	3,40
Борная H_3BO_3	$K = 5,70 \cdot 10^{-10}$	9,24
Мышьяковая H_3AsO_4	$K_1 = 5,62 \cdot 10^{-3}$	2,25
	$K_2 = 1,70 \cdot 10^{-7}$	6,77
	$K_3 = 2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Мышьяковистая H_3AsO_3	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
	$K_2 = 3 \cdot 10^{-14}$	13,52
Ортофосфорная H_3PO_4	$K_1 = 7,51 \cdot 10^{-3}$	2,12
	$K_2 = 6,23 \cdot 10^{-8}$	7,21
	$K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13}$	12,67
Сернистая H_2SO_3	$K_1 = 1,30 \cdot 10^{-2}$	1,89
	$K_2 = 5 \cdot 10^{-6}$	5,30
Сероводородная H_2S	$K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$	7,24
	$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$	14,92
Угольная H_2CO_3	$K_1 = 4,31 \cdot 10^{-7}$	6,37
	$K_2 = 5,61 \cdot 10^{-11}$	10,25
Винная $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$K_1 = 1,04 \cdot 10^{-3}$	2,98
	$K_2 = 4,55 \cdot 10^{-5}$	4,34
Уксусная CH_3COOH	$K = 1,86 \cdot 10^{-5}$	4,74
Щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 = 5,9 \cdot 10^{-2}$	1,23
	$K_2 = 6,4 \cdot 10^{-5}$	4,19
Основания		
Водный раствор аммиака	$K = 1,79 \cdot 10^{-5}$	4,74
Барий гидроксид $\text{Ba}(\text{OH})_2$	$K_2 = 2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Кальций гидроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$K_2 = 3 \cdot 10^{-2}$	1,5
Свинец гидроксид $\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02
	$K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$	7,52

Таблица 4

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (E^0)

Окисленная форма	n	Восстановленная форма	$E^0, В$	Окисленная форма	n	Восстановленная форма	$E^0, В$
$F_2(г)$	2	$2F^-$	+2,87	Cu^{2+}	2	$Cu(тв)$	+0,34
$NaBiO_3 + 6H^+$	2	$Bi^{3+} + Na^+ + 3H_2O$	+1,80	$SO_4^{2-} + 4H^+$	2	$H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
$H_2O_2 + 2H^+$	2	$2H_2O$	+1,77	Cu^{2+}	1	Cu^+	+0,15
$2BrO_3^- + 12H^+$	10	$Br_2 + 6H_2O$	+1,52	Sn^{4+}	2	Sn^{2+}	+0,15
$MnO_4^- + 8H^+$	5	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51	$S + 2H^+$	2	H_2S	+0,14
$PbO_2 + 4H^+$	2	$Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,46	$S_4O_6^{2-}$	2	$2S_2O_3^{2-}$	+0,22
$ClO_3^- + 6H^+$	6	$Cl^- + 3H_2O$	+1,45	$2H^+$	2	$H_2(г)$	0
$Cl_2(г)$	2	$2Cl^-$	+1,36	Pb^{2+}	2	$Pb(тв)$	-0,13
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	6	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	Sn^{2+}	2	$Sn(тв)$	-0,14
$MnO_2(тв) + 4H^+$	2	$Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,29	Ni^{2+}	2	Ni^0	-0,23
$O_2(г) + 4H^+$	4	$2H_2O$	+1,23	Cd^{2+}	2	Cd^0	-0,40
$2IO_3^- + 12H^+$	10	$I_2 + 6H_2O$	+1,19	Cr^{3+}	1	Cr^{2+}	-0,41
$Br_2(ж)$	2	$2Br^-$	+1,09	Fe^{2+}	2	$Fe(тв)$	-0,44
$HNO_2 + 4H^+$	1	$NO(г) + 2H_2O$	+0,99	$2CO_2(г) + 2H^+$	2	$H_2C_2O_4$	-0,49
$NO_3^- + 4H^+$	3	$NO(г) + 2H_2O$	+0,96	$As(тв) + 3H^+$	3	$AsH_3(г)$	-0,60
$NO_3^- + 3H^+$	2	$HNO_2 + H_2O$	+0,94	Zn^{2+}	2	$Zn(тв)$	-0,76
Ag^+	1	$Ag(тв)$	+0,80	Mn^{2+}	2	$Mn(тв)$	-1,19
$NO_3^- + 2H^+$	1	$NO_2(г) + H_2O$	+0,80	Al^{3+}	3	$Al(тв)$	-1,66
Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,77	Mg^{2+}	2	$Mg(тв)$	-2,37
$H_3AsO_4 + 2H^+$	2	$HAsO_2 + 2H_2O$	+0,56	Na^+	1	$Na(тв)$	-2,71
I_2	2	$2I^-$	+0,54	Ca^{2+}	2	$Ca(тв)$	-2,76
Cu^+	1	$Cu(тв)$	+0,52	K^+	1	$K(тв)$	-2,92
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	1	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36	Li^+	1	$Li(тв)$	-2,96

Учебное издание

Авторы:

ЗЕЙЛЕ ЛЮБОВЬ АНДРЕЕВНА, кандидат химических наук, доцент
БЕЛОУСОВА НАДЕЖДА ИВАНОВНА, кандидат химических наук, доцент
ШЕВЦОВА ТАТЬЯНА АНДРЕЕВНА, старший преподаватель

ХИМИЯ

ЧАСТЬ 2. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие
2-е издание, исправленное и дополненное

Издательство СибГМУ
634050, г. Томск, пр. Ленина, 107
Тел. 8(3822) 51-41-53
E-mail: otd.redaktor@ssmu.ru

Подписано в печать
Формат 60x84 $\frac{1}{16}$. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Гарнитура «Times». Печ. л. 7. Авт. л. 4
Тираж 150 экз. Заказ № 32

Отпечатано в Издательстве СибГМУ
634050, Томск, ул. Московский тракт, 2
E-mail: lab.poligrafii@ssmu.ru