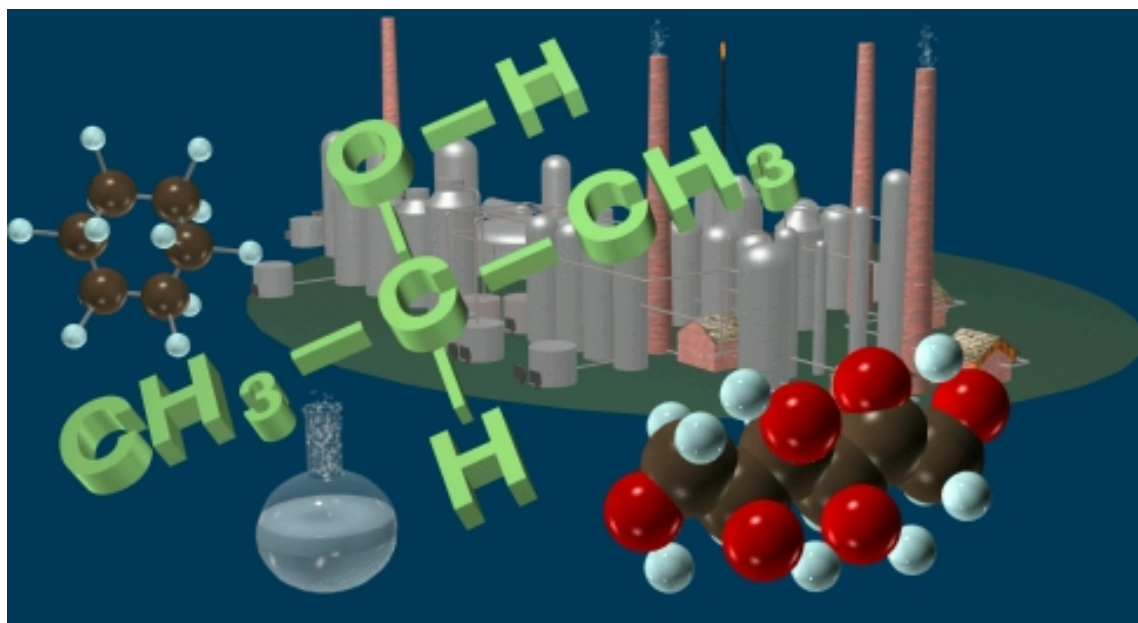


М.И.ЛЕБЕДЕВА, И.А. АНКУДИМОВА,
М.А. СВИРЯЕВА

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИИ
(ЧАСТЬ 4)**

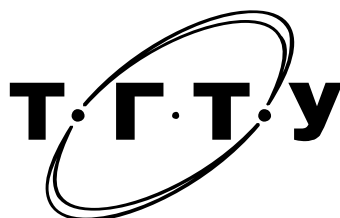


ИЗДАТЕЛЬСТВО ФГБОУ ВПО «ТГТУ»

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
Учреждение высшего профессионального образования
«Тамбовский государственный технический университет»

М.И.ЛЕБЕДЕВА, И.А. АНКУДИМОВА, М.А. СВИРЯЕВА
АНАЛИТИЧЕСКАЯ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИИ (ЧАСТЬ 4)

Рекомендовано Учёным советом университета
в качестве учебного пособия
для студентов нехимических специальностей
дневной и заочной форм обучения



Тамбов
Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
2014

УДК 543 : 547(075)
ББК Г4я73
Л33

Рецензент
Кандидат химических наук, доцент,
кафедрой природопользования и защиты окружающей среды ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
И.В. Якунина

Кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и
неорганической химии ФГБОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина»
Н.В. Вerveкина

Лебедева М.И.
Аналитическая и органическая химии (часть 4) : учебное пособие / М.И. Лебедева,
И.А. Анкудимова, М.А., Свиряева. - Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2014. - 197 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с Федеральным Государственным образовательным стандартом. Рассматриваются основные понятия аналитической и органической химии. Физические и химические методы разделения, очистки и анализа веществ. Стандарты чистоты вещества. Качественный и количественный анализ. Систематизация катионов и анионов. Аналитический сигнал. Схема анализа индивидуального вещества. Номенклатура и классификация органических соединений. Теория химического строения органических соединений. Классификация реакций и реагентов в органической химии. Важнейшие классы органических соединений. Насыщенные, ненасыщенные, ароматические углеводороды. Способы получения, важнейшие химические свойства.

Предназначен для студентов первого курса нехимических специальностей всех форм обучения.

УДК 543 : 547(075)
ББК Г4я73

ISBN

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»), 2014

ВВЕДЕНИЕ

Первая часть вопросов (общая химия, химические системы и химия элементов) рассмотрена в предыдущих учебных пособиях. Общая химия является теоретическим введением в курсы неорганической, аналитической и органической химий. В данном учебном пособии нашли отражение многие основополагающие вопросы аналитической и органической химии. Авторы особо учитывали особенности дистанционного образования, трудности с которыми встречаются студенты, работающие над этими курсами самостоятельно и стремились излагать материал в наиболее доступной форме, избегая чрезмерную краткость изложения.

С давних пор принято разделение химии на науку «о неживой природе» - неорганическую, или «минеральную», и науку о «живой природе» - органическую химию. В значительной мере такое разделение условно, но для изучения особенностей строения и свойств важнейших классов соединений веществ оно удобно и используется до настоящего времени. Только изучая неорганическую или органическую химию, нельзя забывать об условности этого деления и о том, что они теснейшим образом связаны с разнообразными другими химическими дисциплинами и, в первую очередь, с аналитической химией.

История показывает, что фундаментальные открытия часто рождаются именно на стыке различных наук. Требования практики стимулирует развитие аналитической химии, причём запросы жизни оказывают, по-видимому, большее влияние. В самом деле, химический анализ нужен всюду: в металлургии и электронике, в разведке полезных ископаемых и химической индустрии. Методы аналитической химии широко используются в космических исследованиях, в изучении океана. Проблема охраны окружающей среды немыслима без контроля за степенью и характером загрязнённости природных объектов. Биология, медицина, сельское хозяйство нуждается в анализе своих специфических объектов.

В данном модуле большое внимание уделено характеристике методов анализа, так как именно анализ – в широком смысле слова – стал решающим стимулом эволюции научной химии. Огромное значение анализа сохранилось и в современной химии. По выражению Фридриха Энгельса: «Без анализа – нет синтеза». Причём происходит постоянное совершенствование старых классических методов анализа и разработка новых инструментальных (физико-химических и физических) методов анализа. Термин «Аналитическая химия» становится неточным, а жаргонному термину «аналитика» следует придать законную силу. Методы, которые создаёт аналитическая химия, позволяют отвечать на вопросы о том, из чего состоят вещества, какие компоненты и в какой форме они присутствуют в веществе.

Основные требования к аналитической химии – это правильность и хорошая воспроизводимость результатов анализа, низкий предел обнаружения, избирательность, экспрессность, простота анализа и возможность его автоматизации. Эти требования отражают основные тенденции развития аналитической химии. Выполнение этих требований возможно при наличии соответствующего оборудования, приборов, химических реактивов и т.д.

В химии, особенно аналитической, большое значение имеет химический реактив. «Химический реактив – это материальная основа научного познания вещества, без реактива вообще немыслима работа в химической лаборатории... Реактив как воздух: когда его достаточно его не замечают, а когда мало – трудно обходиться» - эти слова принадлежат одному из организаторов промышленного производства реактивов Виталию Васильевичу Лонгинову (1886-1937).

Вторая часть учебного пособия посвящена основам органической химии – химии соединений углерода. Наиболее трудными представляются вопросы теории строения, изомерии и номенклатуры углеводородов и других соединений. Поэтому такие вопросы изложены в нём несколько подробнее, формулы соединений написаны в большинстве случаев развёрнуто и почти всегда под ними даны названия, даже если они повторяются. Для экономии места пришлось отказаться от рассмотрения ряда вопросов, не имеющих непосредственного отношения к специальностям, для которых предназначен теоретический материал (углеводы, стероиды, нуклеиновые кислоты и др.).

На протяжении всего курса подчёркивается практическая значимость органических соединений, а также хотя и кратко характеризуются сырьевые возможности получения тех или других веществ и их применение. Значительное внимание уделено получению, свойствам и применению высокомолекулярных соединений (ВМС). Однако в связи с выходом за последнее время специальных учебников и пособий по химии ВМС, посвящённый им раздел значительно сокращён.

В заключение хочется отметить, что химия (общая и неорганическая, аналитическая и органическая) помимо связи с профессиональными задачами, представляет собой неотъемлемую часть общечеловеческой культуры.

Учебное пособие «Аналитическая и органическая химии» (учебной дисциплины «Химия»), для студентов первого курса всех специальностей и форм обучения формирует общекультурную (ОК-10) или профессиональную (ПК-2) компетенции. Формирование данных компетенций является важным фактором подготовки выпускника бакалавриата. Общая характеристика этих компетенций, формируемых при использовании данного учебного пособия:

1. Определение, содержание и основные сущностные характеристики компетенции

Под «компетенцией» понимается:

ОК-10 — способность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования.

ПК-2 — *понимается* способность выявить естественнонаучную сущность проблем, возникающих в ходе профессиональной деятельности, привлечь для их решения соответствующий физико-математический аппарат.

2. Место и значимость данной компетенции в совокупном ожидаемом результате образования выпускника вуза по завершении освоения компетентностно-ориентированной ООП ВПО по направлению подготовки

Формирование компетенции ОК-10 является важным фактором подготовки выпускника бакалавриата к выполнению следующих видов деятельности и способствует успешности решения следующих профессиональных задач:

производственно-технологическая деятельность:

- организация входного контроля сырья и материалов с позиций энерго- и ресурсосбережения при их переработке;
- контроль качества выпускаемой продукции и ресурсо-, энергопотребления технологических процессов с использованием стандартных методов;
- участие в работе центральных заводских лабораторий и лабораторий санитарно-эпидемиологического контроля, в отделах охраны окружающей среды предприятий химической, нефтехимической, биотехнологической и смежных отраслей промышленности;

организационно-управленческая деятельность:

- участие в реализации новых технологических процессов;

научно-исследовательская деятельность:

- планирование и проведение экспериментальных исследований по энерго- и ресурсосбережению, обеспечению экологической безопасности при реализации технологического процесса и анализ их результатов.

Формирование компетенции ОК-10 предполагает параллельное формирование средствами дисциплины «Химия» компетенций: способностью логически верно, аргументировано и ясно строить устную и письменную речь (ОК-4); способностью собирать, обобщать, обрабатывать и интерпретировать информацию, необходимую для формирования суждений по соответствующим социальным, научным и этическим проблемам (ОК-16).

Компетенция ПК-2 позволяет выявить естественнонаучную сущность проблем, возникающих в ходе профессиональной деятельности, привлечь для их решения соответствующий физико-математический аппарат. Формирование компетенции ПК-2 обеспечит решение профессиональной задачи: разработка и организация производства инновационного продукта, а также создаст основу для формирования компетенции ПК-5 (способностью владеть основными приемами обработки и представления экспериментальных данных).

Принятая структура компетенции ОК-10: способствует использованию основных законов естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности на основе сформированных:

знаний:

- основных понятия, определения и законы аналитической и органической химии;
- методов описания органических соединений;
- химических свойств органических соединений;
- основных закономерностей протекания химических реакций с участием органических веществ;
- методов анализа применяемых в аналитической химии;

умений:

- использования физических и химических свойств химических элементов при анализе и решении проблем энерго- и ресурсосбережения;
- выполнять основные химические операции;
- использовать основные свойства органических веществ, термодинамические справочные данные и количественные соотношения аналитической и органической химии для решения профессиональных задач;

навыков:

- теоретическими методами описания свойств органических веществ;
- экспериментальными методами определения физико-химических свойств органических соединений.

Принятая структура компетенции ПК-2: определяет его готовность реализовать себя в инновационной сфере через способность обосновывать принятие технического решения при разработке проекта, выбирать технические средства и технологии, в том числе с учетом экологических последствий их применения на основе сформированных:

знаний:

- основ естественнонаучных дисциплин;
- характеристик методов анализа и органических соединений;
- законов естественнонаучных дисциплин и закономерностей развития техники;
- основных химических элементов, определяющих инновационный характер развития техники;
- основных технических средств современного наукоёмкого производства;
- прогрессивных энергоэффективных технологий;
- взаимосвязи производственно-технологической деятельности и экологической ситуации;

умений:

- анализировать методами аналитической химии органические вещества;
- принимать обоснованные технические решения по созданию новых видов техники и разработке эффективных технологий;
- привлечь для решения соответствующий физико-математический аппарат;
- оценивать экологические последствия принимаемых решений;

опыта:

- принятия технических решений при выборе нововведения для инновации;
- выбора наиболее оптимальных для субъекта физико-математического аппарата для деятельности технических средств и технологий, необходимых для реализации принятого технического решения;

навыков:

- принятия технических решений на основе анализа логистической кривой, других законов и закономерностей развития техники;
- решения изобретательских задач для принятия технического решения по созданию современных технических и производственно-технологических систем;
- профессионально значимых личностных качеств, прежде всего, интеллекта, рассудительности;
- нравственных характеристик и лидерских качеств личности;
- способности органично сочетать индивидуальные цели и цели общества в процессе профессиональной деятельности.

«Аналитическая химия чутко реагирует
на запросы производства и черпает для
себя в этом силу и импульсы для
дальнейшего роста»

Николай Семенович Курнаков (1860-1941)



**Николай Семенович Курнаков
(1860-1941)**

I. Аналитическая химия

1. Аналитическая химия как наука. Основные понятия

В решении крупнейших общечеловеческих проблем (проблема сырья, продовольствия, атомной энергетики, космонавтики, полупроводниковой и лазерной техники) ведущее место принадлежит аналитической химии. Основой экологического мониторинга является совокупность различных химических наук, каждая из которых нуждается в результатах химического анализа, поскольку химическое загрязнение – основной фактор неблагоприятного антропогенного воздействия на природу. Целью аналитической химии становится определение концентрации загрязняющих веществ в различных природных объектах. Ими являются природные и сточные воды различного состава, донные отложения, атмосферные осадки, воздух, почвы, биологические объекты и т.д.

Широкое внедрение высокоэффективных мер контроля над состоянием окружающей природной среды, не ликвидируя болезнь в корне, очень важно для диагностики. Эффект в этом случае может быть получен намного быстрее и с наименьшими затратами.

Система контроля даёт возможность вовремя обнаружить вредные примеси и локализовать источник загрязнения. Вот почему роль аналитической химии в охране окружающей среды приобретает всё большее значение.

Аналитическая химия – это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приёмы качественного и количественного анализа атомного, молекулярного и фазового состава вещества.

Приведённое определение в целом отражает её содержание, однако среди специалистов существуют и другие, приблизительно эквивалентные современные понятия. Традиционный термин "аналитическая химия" представляется уже недостаточно полным, так как в настоящее время часто применяют, например, чисто физические или биологические способы. В связи с этим термин "аналитика", не ограничивающий природу используемых методов (математические, физические, химические, биологические), кажется более универсальным. Предметом аналитической химии является разработка методов анализа, а также широкое исследование теоретических основ аналитических методов. Теоретическую основу аналитической химии составляют фундаментальные законы, такие, как периодический закон Д.И. Менделеева, законы сохранения массы вещества и энергии, эквивалентов, действующих масс и т.д. Она является научной основой химического анализа.

Химический анализ – это получение опытным путём данных о составе и свойствах объектов. Впервые это понятие научно обосновал Роберт Бойль (1627–1691) в книге "Химик-скептик" (1661) и ввёл термин "анализ". Аналитическая химия базируется на знаниях, полученных при изучении курсов неорганической, органической, физической химии, физики и математики.



Роберт Бойль (1627–1691)

Цель изучения аналитической химии – освоение современных методов анализа веществ и их применение для решения народно-хозяйственных задач. Тщательный и постоянный контроль производства и объектов окружающей среды основан на достижениях аналитической химии. Вильгельм Оствальд (1853-1932) писал: «Аналитическая химия, или искусство распознавать вещества или их составные части, занимает среди прикладной научной химии особое место, так как вопросы, на которые она дает возможность ответить, возникают всегда при попытке воспроизвести химические процессы для научных или технических целей. Благодаря такому своему значению аналитическая химия с давних пор встречает постоянную заботу о себе...».



Вильгельм Оствальд (1853–1932)

2. Краткая история развития аналитической химии

История развития аналитической химии неотделима от истории развития химии и химической промышленности. Отдельные приёмы и методы химического анализа были известны с глубокой древности (распознавание веществ по цвету, запаху, вкусу, твёрдости). В IX–X вв. на Руси пользовались так называемым "пробирным анализом" (определение чистоты золота, серебра и руд). Так, сохранились записи Петра I о выполнении им "пробирного анализа" руд. При этом *качественный анализ* (определение качественного состава) всегда предшествовал *количественному анализу* (определение количественного соотношения компонентов).

Основоположником качественного анализа считают английского учёного *Роберта Бойля*, который впервые описал методы обнаружения SO_4^{2-} - и Cl^- -ионов с помощью Ba^{2+} - и Ag^+ -ионов, а также применил органические красители в качестве индикаторов (лакмус). Однако аналитическая химия начала формироваться в науку после открытия М.В. Ломоносовым закона сохранения веса веществ при химических реакциях и применения весов в химической практике. Таким образом, *М.В. Ломоносов – основоположник количественного анализа*.

Современник Ломоносова академик Товий Егорович Ловиц (1775–1804) установил взаимосвязь между формой кристаллов и их химическим составом: "микрористаллоскопический анализ". Первые классические работы по химическому анализу принадлежат академику Василию Михайловичу Севергину (1765–1826), опубликовавшему "Руководство по испытанию минеральных вод". В 1844 г. Профессор Казанского университета Карл Карлович Клаус (1796–1864), анализируя "сырую платину", обнаружил новый элемент – рутений.



**Товий Егорович Ловиц
(1775–1804)**



**Карл Карлович Клаус
(1796–1864)**

Переломным этапом в развитии аналитической химии, в становлении её как науки было открытие периодического закона Д.И. Менделеевым (1869 г.). Труды Д.И. Менделеева составили теоретический фундамент методов аналитической химии и определили основное направление её развития. В 1871 г. вышло первое руководство по качественному и количественному анализу Николая Александровича Меншуткина (1842–1907) "Аналитическая химия". Аналитическая химия создавалась трудами учёных многих стран. Неоценимый вклад в развитие аналитической химии внесли русские учёные: Александр Павлович Виноградов (1897–1975), Николай Александрович Тананаев (1878–1959), Иван Павлович Алимарин (1903–1989), Юрий Александрович Золотов (1932 г.), Анатолий Павлович Крешков (1905–1976), Лев Александрович Чугаев (1873–1922), Михаил Семенович Цвет (1872–1919), Евгений Александрович Божевольнов (1916–1975) и др.

Развитие аналитической химии в первые годы Советской власти проходило в трёх основных направлениях:

- помощь предприятиям в выполнении анализов;
- разработка новых методов анализа природных и промышленных объектов;
- получение химических реактивов и препаратов.

В годы Великой Отечественной войны аналитическая химия выполняла оборонные задания.

Длительное время в аналитической химии господствовали так называемые "классические" методы анализа. Анализ рассматривался как "искусство" и резко зависел от "рук" экспериментатора. Технический прогресс требовал более быстрых, простых методов анализа. В настоящее время большинство массовых химических анализов выполняется с помощью полуавтоматических и автоматических приборов. При этом цена оборудования окупается его высокой эффективностью.

В настоящее время необходимо применять мощные, информативные и чувствительные методы анализа, чтобы контролировать концентрации загрязнителей, меньшие предельно-допустимых концентраций (ПДК). В самом деле, что означает нормативное "отсутствие компонента"? Может быть, его концентрация настолько мала, что традиционным способом её не удаётся определить, но сделать это всё равно нужно. Действительно, охрана окружающей среды – вызов аналитической химии. Принципиально важно, чтобы предел обнаружения загрязняющих веществ аналитическими методами был не ниже 0,5 ПДК.

3. Технический анализ

На всех стадиях любого производства осуществляется *технический контроль* – то есть проводятся работы по контролю качества продукции в ходе технологического процесса с целью предотвращения брака и обеспечения выпуска продукции, соответствующей ТУ и ГОСТ.

Технический анализ делится на *общий* – анализ веществ, встречающихся на всех предприятиях (H₂O, топливо, смазочные материалы) и *специальный* – анализ всех веществ, встречающихся только на данном предприятии (сырьё, полупродукты, отходы производства, конечный продукт). С этой целью ежедневно тысячи химиков-аналитиков выполняют миллионы анализов, согласно соответствующим Международным ГОСТ.

Методика анализа – подробное описание выполнения аналитических реакций с указанием условий их выполнения. Задачей аналитика является овладение навыками эксперимента и сущностью аналитических реакций. Методы аналитической химии основаны на различных принципах.

4. Классификация методов анализа

Все методы анализа можно разделить:

1. *По объектам анализа:* неорганический и органический.
2. *По цели:* качественный и количественный.

Количественный анализ позволяет установить количественные соотношения составных частей данного соединения или смеси веществ. В отличие от качественного анализа количественный анализ даёт возможность определить содержание отдельных компонентов анализируемого вещества или общее содержание определяемого вещества в исследуемом объекте.

Методы качественного и количественного анализа, позволяющие определить в анализируемом веществе содержание отдельных элементов, называют *элементным анализом*; функциональных групп – *функциональным анализом*; индивидуальных химических

соединений, характеризующихся определённой молекулярной массой, – *молекулярным анализом*.

Совокупность разнообразных химических, физических и физико-химических методов разделения и определения отдельных структурных (фазовых) составляющих гетерогенных систем, различающихся по свойствам и физическому строению и ограниченных друг от друга поверхностями раздела, называют *фазовым анализом*.

3. *По способу выполнения*: химические, физические и физико-химические (инструментальные) методы.

4. *По массе пробы*: макро- ($\gg 0,10$ г), полумикро- (0,10...0,01 г), микро- (0,01... 10^{-6} г), ультрамикроанализ ($< 10^{-6}$ г).

«Химик-скептик ... делает выводы о химических веществах ... главным образом на основании количественного химического анализа, который ... является краеугольным камнем всех химических гипотез»
Томас Морган (1866-1945)

5. Анализ вещества

5.1. Методы очистки веществ

Чистое вещество химики обычно определяют как образец однородного вещества, характеризующийся определённым химическим составом. Наиболее распространёнными способами очистки веществ являются: для газов – поглощение примесей различными веществами; для жидкостей – отстаивание, фильтрование и перегонка (дистилляция).

Очистка, сушка и поглощение газов. Выходящий из прибора газ может содержать примеси: пары и капельки воды, мелкие твёрдые частицы веществ, применяемых для получения газов, другие газы и т.д. Для получения чистого и сухого газа примеси и влагу удаляют, пропуская газ через вещества, инертные к газу, но реагирующие с примесями и водой.

Для сушки газов жидкими веществами (концентрированная серная кислота) применяют склянки Виктора Евгеньевича Тищенко (1861-1941) (1а, г) и двухгорлые склянки Эдмунд Дрекслея (1843-1897) (рис. 1а, б, г).

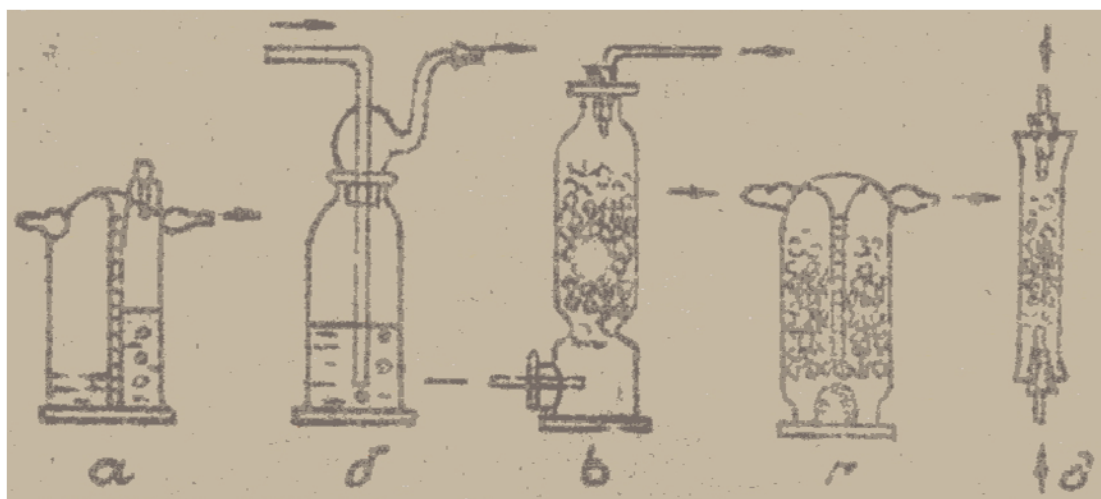


Рис. 1. Промывные склянки: а, г – склянки Тищенко;
б – склянка Дрекслея; в – хлоркальциевая колонка;
д – хлоркальциевая трубка

При использовании твёрдых осушителей или поглотителей (оксид фосфора(V), безводные хлорид кальция, едкие щёлочи, натронная известь) применяют хлоркальциевые колонки, склянки Тищенко и различной формы хлоркальциевые трубки (рис. 1.1а, в, г, д).



Эдмунд Дрексель (1843-1897)

Очистка твёрдых веществ. Очистка **перекристаллизацией** основана на изменении растворимости веществ с изменением температуры (рис. 2).

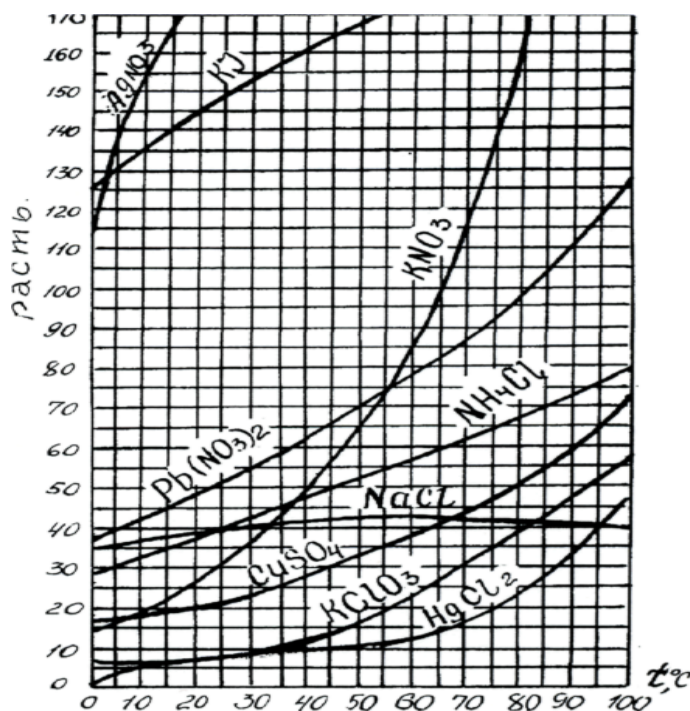


Рис. 2. Кривые растворимости

Пример. Чтобы очистить нитрат свинца методом перекристаллизации готовят насыщенный при 85 °С раствор нитрата свинца. Для этого растворяют при этой температуре 104 г соли в 100 г воды. Раствор будет насыщенным по отношению к основной соли и ненасыщенным по отношению к примесям. Горячий раствор фильтруют через воронку для горячего фильтрования. И при охлаждении раствора до 25 °С избыток соли в чистом виде выкристаллизовывается из раствора, а примеси остаются в фильтрате.

Возгонка или сублимация – переход веществ при нагревании из твёрдого состояния в газообразное минуя жидкое состояние. Метод очистки веществ возгонкой может быть применен к таким твёрдым веществам, которые при нагревании, не плавясь, переходят в пар, а при охлаждении вновь образуют кристаллы, уже свободные от нелетучих примесей. Часто возгонку проводят в присутствии веществ, которые вступают в химиче-

ское взаимодействие с примесями. Используя свойство ряда веществ (йода, нафталина, бензойной кислоты, нашатыря и др.) возгоняться, легко получить их в чистом виде при условии, если примесь не возгоняется.

В качестве примера рассмотрим возгонку нафталина. На дно химического стакана насыпают нафталин слоем 1 см и помещают в него несколько древесных веток. Ставят стакан на асбестовую сетку, помещённую на кольцо штатива. Наполняют холодной водой круглодонную колбу и накрывают ею стакан (рис. 3). Нагревают стакан на слабом огне. Через некоторое время древесные ветки покроются блестящими кристалликами, напоминающими иней. Наблюдаемое явление объясняется тем, что при нагревании происходит возгонка нафталина. Пары нафталина, охлаждаясь, конденсируются и оседают на ветках. Дно колбы также покрывается «инеем».

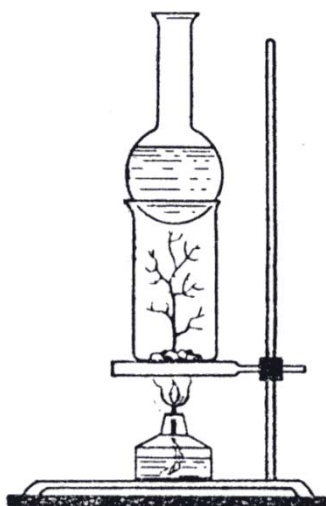


Рис. 3. Ветка «иней» в любое время года (возгонка нафталина)

Очистка жидкостей. Жидкости от твёрдых примесей отделяют отстаиванием, фильтрованием, а от растворённых примесей – перегонкой или дистилляцией.

При фильтровании (процеживании) жидкости через фильтр он задерживает твёрдые частицы и пропускает – жидкость (фильтрат). Обычно применяют гладкие и складчатые фильтры, сделанные из фильтровальной бумаги. Используют два способа фильтрования: жидкость переносят на фильтр вместе с осадком или сливают жидкость с осадка на фильтр (декантация). В первом случае жидкость перемешивают с осадком и сливают на фильтр по стеклянной палочке, наполняя его так, чтобы уровень жидкости был на 3-4 мм ниже края фильтра. Во втором случае осторожно, без осадка, сливают жидкость на фильтр. Во избежание разбрызгивания надо, чтобы конец воронки касался стенок сосуда, в котором собирается фильтрат. После того как вся жидкость профильтрована, осадок промывают. Промывание осадка на фильтре производится дистиллированной водой или промывной жидкостью. Наполнив фильтр с осадком промывной жидкостью (холодной или горячей), дают жидкости стечь. Повторяют промывание 2-3 раза, причём новую порцию не наливают до тех пор, пока предыдущая полностью не стечёт с фильтра. Последние капли фильтрата собирают в пробирку и испытывают с помощью реактивов на полноту промывания осадка от растворимых примесей. Если осадок оставлен в стакане, то промывание ведут методом декантации. Для фильтрования горячего раствора применяют специальную воронку для горячего фильтрования. Для ускорения фильтрования и более полного освобождения осадка от раствора используют фильтрование под вакуумом.

Метод очистки жидкостей дистилляцией основан на испарении жидкости при нагревании и конденсации образующихся паров. Различают три способа перегонки: под нормальным давлением, под уменьшенным давлением и с водяным паром. Первым наиболее

лее распространённым способом пользуются при перегонке веществ, имеющих не слишком высокую температуру кипения и не претерпевающих изменений при нагревании до температуры кипения (рис. 4).

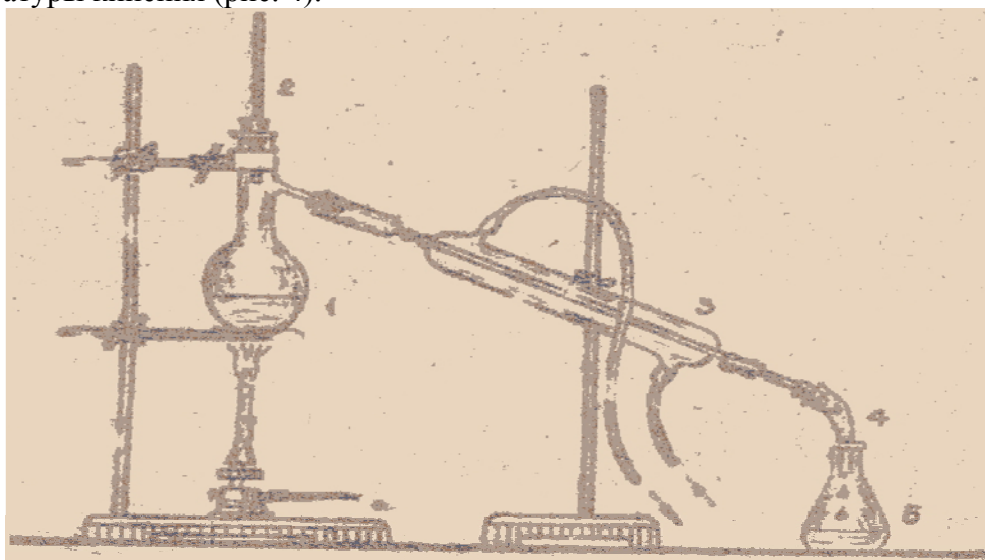
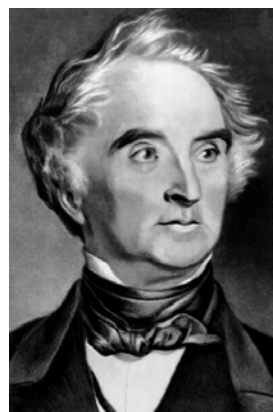


Рис. 4. Прибор для перегонки: 1 – колба Шарля Вюрца (1817-1884);
2 – термометр; 3 – холодильник Юстаса Либиха (1803-1873);
4 – аллонж; 5- приёмник

В колбу Вюрца наливают 1/3 её объёма очищаемой жидкости. Для создания равномерного кипения жидкости в колбу помещают несколько стеклянных капилляров, запаянных с одного конца («кипелки»). Отводную трубку колбы соединяют с холодильником так, чтобы она входила в него на 4-5 см (считая от пробки). Закрывают колбу Вюрца пробкой, в которую вставлен термометр таким образом, чтобы ртутный шарик его был немного ниже отводной трубки колбы. После проверки правильности сборки прибора ставят приёмник для дистиллята и нагревают раствор до кипения.



Шарль Вюрц (1817-1884)



Юстас Либих (1803-1873)

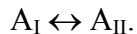
5.2. Методы разделения и концентрирования

Разделение – это операция (процесс), в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются один от другого.

Концентрирование – операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонентов.

Необходимость разделения и концентрирования может быть обусловлена следующими факторами: 1) проба содержит компоненты, мешающие определению; 2) концентрация определяемого компонента ниже предела обнаружения метода; 3) определяемые компоненты неравномерно распределены в пробе; 4) отсутствуют стандартные образцы для градуировки приборов; 5) проба высокотоксична, радиоактивна или дорога.

Большинство методов разделения основано на распределении вещества между двумя фазами: I – водной и II – органической. Например, для вещества А имеем равновесие



Тогда отношение концентрации вещества А в органической фазе к концентрации вещества в водной фазе называется константой распределения K_D

$$K_D = [A_{II}]/[A_I].$$

Если обе фазы – растворы, насыщенные относительно твёрдой фазы, и экстрагируемое вещество существует в единственной форме, то при равновесии константа распределения равна

$$K_D = \frac{S_{II}}{S_I},$$

где S_I, S_{II} – растворимости вещества в водной и органической фазах.

Абсолютно полное извлечение, а следовательно, и разделение теоретически неосуществимы. Эффективность извлечения вещества А из одной фазы в другую можно охарактеризовать двумя факторами *полнотой извлечения* R_n и *степенью отделения* примесей R_c . Чем меньше R_c и чем больше R_n , тем совершеннее разделение.

Важное место в аналитической химии занимают методы концентрирования микрокомпонентов. При этом применяют *абсолютное концентрирование* – перевод микрокомпонентов из большого объёма раствора в малый, что снижает предел обнаружения. Большее применение находит *относительное концентрирование* – это отделение определяемых микрокомпонентов от основы и мешающих микрокомпонентов.

Наибольшее распространение получили следующие методы предварительного концентрирования и разделения:

1. *Физические:*

а) *метод отгонки* (широко используют для удаления летучих веществ, например, солей аммония): сублимация; плавление; замерзание; испарение;

б) для отделения пустой породы применяют *метод флотации*, который основан на различии плотностей основного вещества и примесе.

2. *Химические:*



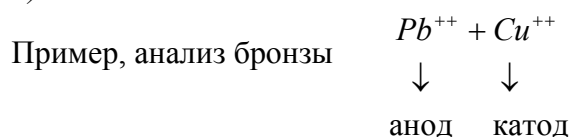
б) для отделения осадка широко используют *центрифугирование*;

в) *комплексобразование*.

3. *Физико-химические:*

а) *хроматографическое разделение* основано на избирательной адсорбции и различной скорости движения ионов в колонках с адсорбентом (Михаил Семенович Цвет (1872-1919), 1903 г.). Если адсорбент бесцветный, а адсорбируемые ионы окрашены, то получают цветную хроматограмму (Cu^{2+} – синий, Co^{2+} – розовый);

б) *метод электролитического разделения* (*электроосаждение, электродиализ, ионофорез*).





Михаил Семенович Цвет (1872-1919)

в) *метод экстрагирования* основан на том, что органический растворитель не смешивается с водой, а обладает свойством извлекать (экстрагировать) из водных растворов отдельные компоненты смесей. Дитизон, купферон и другие органические соединения образуют комплексы с некоторыми металл-ионами, легко экстрагируемые из водных растворов эфиром или хлороформом.

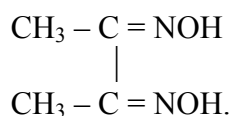
5.3. Химические реактивы. Стандартные образцы

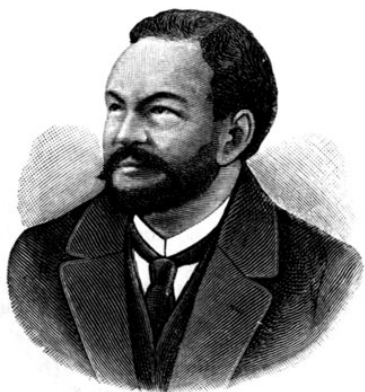
Вещества, вызывающие химические превращения исследуемых веществ с образованием новых соединений, отличающихся характерными свойствами, называются **химическими реактивами**. В настоящее время синтезировано очень большое число химических реактивов. Химические реактивы широко применяются для всех видов химического анализа. Химические реактивы в руках химика-аналитика являются средством исследования не только химического состава, но и строения анализируемых соединений.

Классификация химических реактивов. В зависимости от состава реактивы могут быть неорганическими и органическими. По степени чистоты реактивы, применяемые в лабораториях и на производстве, делятся на «химически чистые» (х.ч.), «чистые для анализа» (ч.д.а.), «чистые» (ч.) и «технические» (техн.). Для подавляющего большинства анализов, проводимых в аналитических лабораториях, вполне пригодны реактивы «чистые для анализа». Наименьшее количество примесей содержится в реактивах марки «х.ч.», применяемых для точных аналитических работ и специальных целей.

Понятия «ч.д.а.», «х.ч.» довольно относительные. В одних случаях (применительно для одних целей) «сильно загрязненные реактивы» оказываются вполне удовлетворяющими предъявляемым требованиям. В других случаях (применительно для других целей) даже реактивы марки «х.ч.» оказываются неудовлетворительными. Дело в том, что для анализа сверхчистых веществ, применяемых в атомной и полупроводниковой технике, или при решении проблем создания генераторов микроволн и светового излучения, счётно-решающих устройств и т.п., требуются и реактивы сверхвысокой чистоты, без которых невозможно решать актуальнейшие проблемы современной науки и новой техники.

Некоторые реактивы известны в аналитической практике по имени их авторов. Например, реактив Льва Александровича Чугаева (1873-1922) на ионы никеля – диметилглиоксим





Лев Александрович Чугаев (1873-1922)

Реактив Юлиуса Нesslerа (1827-1905), представляющий собой щелочной раствор тетраиодомеркуриата калия $K_2[HgJ_4]$.

Реактивы, применяемые в аналитических лабораториях, подразделяются на *специфические, избирательные, или селективные, и групповые*.

Специфические реактивы предназначены для обнаружения искомых ионов в присутствии других ионов. Например, $K_4[Fe(CN)_6]$ является специфическим реактивом на железо(III), с которым он образует синий осадок берлинской лазури; $K_3[Fe(CN)_6]$ является специфическим реактивом на железо(II), реагируя с которым, он образует синий осадок турнбулевой сини; диметилглиоксим (реактив Чугаева) является наиболее специфическим реактивом на ионы никеля и образует с Ni^{2+} -ионами в аммиачной среде кристаллический осадок диметилглиоксимата никеля розово-красного цвета.

Особое значение в аналитической практике имеют *избирательные (селективные) реактивы*, представляющие собой преимущественно жидкие органические соединения, растворяющие (или извлекающие) один или несколько компонентов из сложной смеси веществ. Избирательные, или селективные, реактивы реагируют с ограниченным числом индивидуальных ионов, иногда принадлежащих к разным группам.

Групповые реактивы реагируют с целой группой ионов.

Главными требованиями предъявляемым к реактивам являются: чистота; предел обнаружения и специфичность. Во избежание загрязнения реактива взятую из реактивной склянки и неиспользованную часть реактива ни в коем случае нельзя сливать (высыпать) обратно!

Под **стандартными образцами** понимают такие образцы веществ, состав которых типичен для определённого класса анализируемых материалов, определён с высокой точностью и не изменяется при хранении. Непременное условие применения стандартного образца в химическом анализе – максимальная близость состава и свойств стандартного образца и анализируемой пробы.

Применяют стандартные образцы для градуировки и проверки аналитических приборов и методов, для контроля качества промышленной продукции. Особенно большое значение имеют стандартные образцы при использовании физических методов анализа. При использовании стандартного образца для оценки правильности метода или методики проводят многократный химический анализ образца и сравнивают найденное содержание с истинным содержанием определяемого компонента.

Выпуск стандартного образца – нелегкая задача. Эта работа включает изготовление заготовки, её переработку, проверку однородности, определение содержания аттестуемых компонентов путем межлабораторных анализов, математическую обработку полученных результатов для установления аттестуемых характеристик, фасовку и рассылку образцов. Подготовленные по всем правилам образцы подвергаются экспертизе и включают в Государственный реестр мер и измерительных приборов. Стандартные образцы во многих случаях следует готовить с чётким прицелом на определённый метод анализа. Во всяком

случае, возможность использования одних и тех же стандартных образцов для разных методов анализа должна быть предварительно доказана.

В настоящее время готовят государственные стандартные образцы (образцы первого разряда) для металлов, сплавов, продуктов и полупродуктов химической промышленности. Особенно трудно приготовление стандартных образцов сложных веществ: руд, горных пород, пищевых продуктов, биомасс, объектов окружающей среды. Для решения ряда проблем, в том числе и для проверки правильности, применяют стандартные образцы второго разряда, созданные в отдельных отраслях народного хозяйства, научных и производственных организациях, отдельных лабораториях.

В выпуске стандартных образцов много недостатков. Главный недостаток – стандартных образцов не хватает. Некоторые отрасли народного хозяйства и науки, многие группы, классы объектов аналитической химии почти совсем не обеспечены стандартными образцами. В числе задач службы стандартных образцов – совершенствование качества внутривзвешиваемых образцов и системы их использования, расширение выпуска государственных стандартных образцов, увеличение их ассортимента, особенно для цветной металлургии, химической промышленности, здравоохранения, охраны окружающей среды, сельского хозяйства.

6. Аналитические реакции

6.1. Способы выполнения аналитических реакций

В основе аналитических методов – получение и измерение *аналитического сигнала*, то есть любое проявление химических и физических свойств вещества в результате протекания химической реакции. Аналитические реакции можно проводить "сухим" и "мокрым" путём.

Примеры реакций, проводимых "сухим" путём: реакции окрашивания пламени (Na^+ – жёлтый; Sr^{2+} – красный; Ba^{2+} – зелёный; K^+ – фиолетовый; Tl^{3+} – зелёный; In^+ – синий и др.); при сплавлении $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и Co^{2+} , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и Ni^{2+} , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и Cr^{3+} образуются "перлы" буры различной окраски.

Чаще всего аналитические реакции проводят в растворах. Анализируемый объект (индивидуальное вещество или смесь веществ) может находиться в любом агрегатном состоянии (твёрдом, жидком, газообразном). Объект для анализа называется *образцом* или *пробой*. Один и тот же элемент в образце может находиться в различных химических формах. Например: S^0 , SO_2 , SO_3 и т.д. В зависимости от цели и задачи анализа после перевода в раствор пробы проводят *элементный анализ* (определение общего содержания серы) или *фазовый анализ* (определение содержания серы в каждой фазе или в её отдельных химических формах).

Выполняя ту или иную аналитическую реакцию, необходимо строго соблюдать определённые условия её протекания (температура, pH раствора, концентрация) с тем, чтобы она протекала быстро и имела достаточно низкий предел обнаружения.

6.2. Классификация аналитических реакций

Аналитические реакции делятся:

1. *Групповые реакции*: один и тот же реактив реагирует с группой ионов, давая одинаковый сигнал. Так, для отделения группы ионов (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}) используют реакцию их с Cl^- -ионами, при этом образуются белые осадки (AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2).

2. *Избирательные (селективные) реакции*.

Пример. Йодокрахмальная реакция. Впервые её описал в 1815 г. немецкий химик Фридрих Штроемeyer (1776–1835). Для этих целей используют органические реагенты.



Фридрих Штроемер (1776–1835)

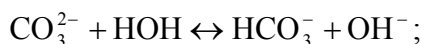
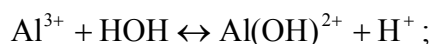
Пример. Диметилглиоксим + Ni^{2+} происходит образование ало-красного осадка диметилглиоксимата никеля.

Изменяя условия протекания аналитической реакции, можно неизбирательные реакции сделать избирательными. *Пример.* Если реакции Ag^+ , Pb^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+} + \text{Cl}^-$ проводить при нагревании, то PbCl_2 не осаждается, так как он хорошо растворим в горячей воде.

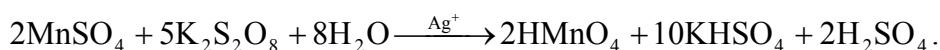
3. Реакции комплексообразования используются для целей маскирования мешающих ионов. *Пример.* Для обнаружения Co^{2+} -ионов в присутствии Fe^{3+} -ионов с помощью KSCN , реакцию проводят в присутствии F^- -ионов. При этом $\text{Fe}^{3+} + 4 \text{F}^- \rightarrow [\text{FeF}_4]^-$, $K_{\text{н}} = 10^{-16}$, поэтому Fe^{3+} -ионы закомплексованы и не мешают определению Co^{2+} -ионов.

6.3. Реакции, используемые в аналитической химии

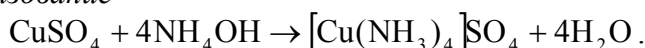
1. Гидролиз (по катиону, аниону, катиону и аниону)



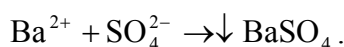
2. Окисление-восстановление



3. Комплексообразование

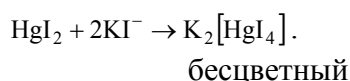
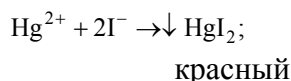


4. Осаждение

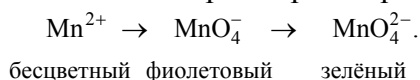


6.4. Сигналы методов качественного анализа

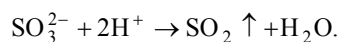
1. Образование или растворение осадка:



2. Появление, изменение, исчезновение окраски раствора (цветные реакции)



3. Выделение газа



4. Реакции образования кристаллов строго определённой формы (микрорекристалло-скопические реакции).

5. Реакции окрашивания пламени.

7. Аналитическая классификация катионов и анионов

Для катионов существуют две классификации: кислотно-основная и сероводородная. Сероводородная классификация катионов представлена в табл. 1.

1 Сероводородная классификация катионов

Аналитическая группа	Катионы	Групповой реагент	Аналитическая форма
I	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	–	–
II	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ pH ~ 9	$\text{MeCO}_3 \downarrow$
III	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ $\text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ pH ~ 9	$\text{Me}(\text{OH})_m \downarrow$ $\text{MeS} \downarrow$
IV	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$ $\text{Hg}^{2+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HCl}$, pH ~ 0,5	$\text{MeS} \downarrow$
V	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, [\text{Hg}_2]^{2+}$	<i>HCl</i>	$\text{MeCl}_m \downarrow$

Все анионы делятся на две группы:

1. Групповой реагент – BaCl_2 ; при этом образуются *растворимые* соли бария: Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CH_3COO^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, BrO_3^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- .

2. Анионы образуют *малорастворимые* соли бария, которые растворимы в уксусной, соляной и азотной кислотах (за исключением BaSO_4): F^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

8. Требования, предъявляемые к методам анализа

1. *Правильность* – параметр, характеризующий близость экспериментальных и истинных значений измеряемой величины. Она характеризуется систематической погрешностью, которая зависит от работы прибора, индивидуальных особенностей аналитика, ошибок при расчёте и методических погрешностей.

2. *Воспроизводимость* – параметр, отражающий случайные ошибки измерения и показывающий степень разброса повторных (параллельных) определений. Это мера того, как повторяются результаты при многократном проведении анализа. Воспроизводимость определяет вероятность того, что результаты последующих измерений окажутся в некотором заданном интервале, в центре которого находится среднее значение. Её можно оце-

нить с помощью любого доступного образца, тогда как для оценки правильности метода необходимо располагать стандартными образцами.

3. *Точность анализа* определяется суммой правильности и воспроизводимости.

4. *Предел обнаружения (ПО)* – это минимальная концентрация вещества, которая может быть определена данным методом с какой-то допустимой погрешностью: (моль/дм³; мкг/см³; %).

5. *Чувствительность* – параметр, характеризующий изменение аналитического сигнала, например, оптической плотности или напряжения, с изменением концентрации определяемого компонента, т.е. это тангенс угла наклона градуировочного графика.

6. *Избирательность, селективность* – возможность определения какого-то вещества (иона) в присутствии других.

7. *Экспрессность.*

8. *Простота.*

9. *Экономичность.*

10. *Локальность.*

11. *Автоматизация.*

12. *Дистанционность.*

В производственных условиях, где анализы носят массовый характер, выбирают наиболее простые, быстрые методы, если они обеспечивают требуемую точность и достаточно низкий предел обнаружения. Выбор метода в каждом конкретном случае определяется целями и задачами исследования, а также производственными возможностями (наличие химических реактивов и приборов).

9. Схема анализа по идентификации неизвестного вещества

1. Окраска сухого вещества:

- черная: FeS, PbS, Ag₂S, HgS, NiS, CoS, CuO, MnO₂ и др.
- оранжевая: Cr₂O₇²⁻ и др.
- жёлтая: CrO₄²⁻, HgO, CdS
- красная: Fe(SCN)₃, Co²⁺
- синяя: Cu²⁺.

2. Окраска пламени.

3. Проверка на содержание кристаллизационной воды.

4. Действие кислот на сухую соль (газ).

5. Подбор растворителя (при комнатной температуре, при нагревании) H₂O, CH₃COOH, HCl, H₂SO₄, “царская водка”, сплавление с Na₂CO₃ и последующее выщелачивание. Следует помнить, что практически все нитраты, все соли калия, натрия и аммония растворимы в воде!

6. Контроль pH раствора (только для растворимых в воде объектов).

7. Предварительные испытания (Fe²⁺, Fe³⁺, NH₄⁺).

8. Обнаружение группы катионов, анионов

9. Обнаружение катиона.

10. Обнаружение аниона.

"Целью всякой науки в конечном результате является её применение на практике, так как наука без такового, точнее без цели предсказания, не заслуживает названия науки: она не представляет никакого интереса для общества и поэтому не может требовать от него поддержки"

В. Оствальд

10. Метрологическая организация аналитических лабораторий. Применение ЭВМ в аналитической химии

В нашей стране государственная аналитическая служба представляет собой совокупность аналитических служб отдельных ведомств, например, в области промышленности, сельского хозяйства, ведомств природы, здравоохранения и т.д.

Деятельность аналитических лабораторий, предприятий, называемых ЦЗЛ или просто заводскими лабораториями, имеет исключительное значение для государства в целом. Главная задача производственных лабораторий – ежедневное обслуживание производства: анализ сырья, полупродуктов и конечных продуктов. Для повышения эффективности их работы необходима разработка новых, более совершенных, методов анализа, обеспеченность реактивами и приборами.

Многие прикладные лаборатории, располагающие квалифицированными кадрами и современным оборудованием, участвуют в работе. В крупных лабораториях специально организуются методические группы, основная цель которых – разработка, поиск, усовершенствование и приспособление к запросам предприятий методов и приёмов анализа. Очень важно укреплять такую научную базу на предприятиях, делать заводские лаборатории центрами исследований.

В наши дни некоторые методы анализа вообще невозможно представить без компьютера (хромато-масспектрометрия, жидкостная хроматография с многоканальным детектированием). Первоначально компьютеры рассматривали как "большие арифмометры". В соответствии с этим представлением их и использовали, прежде всего, для автоматизации научно-технических расчётов. Сейчас ситуация существенно изменилась. Математические задачи аналитической химии стали осмысливаться в общем контексте прикладной математики. Алгоритм и программы активно переносятся на химико-аналитическую проблематику.

В настоящее время многие полагают, что в рамках аналитической химии оформилась самостоятельная дисциплина – аналитическая химия, основанная на использовании компьютеров. Предметом её являются все аналитические задачи, которые нельзя решить без помощи компьютера.

Внедрение в практику аналитических лабораторий инструментальных методов анализа привело к более широкому использованию ЭВМ, которые применяются в качестве основной части приборов и измерительных устройств, а также для решения многих теоретических и практических задач.

Экспрессность анализа и улучшение контроля производственных процессов полностью зависят от автоматизации и механизации работ в заводских лабораториях. Следует автоматизировать как сам анализ, так и подготовку к нему (так называемые подсобные лабораторные работы – отбор проб, растворение, кипячение и т.д.).

Автоматизация – создание кибернетических машин, выполняющих по определённой программе ряд операций (поступление пробы – анализ – результаты анализа) – требует капитальной перестройки анализа. Это не всегда возможно и удобно. Такая автоматизация оправдана в лабораториях, выполняющих ежедневно сотни однородных анализов.

У нас в стране имеются единичные лаборатории (крупнейшие металлургические комбинаты), где применяется комплексное оборудование. За 7...10 мин. с помощью квантометра (вакуумного) можно получить анализ стали на содержание C, S, P. Результаты обрабатываются на ЭВМ.

В настоящее время в практике заводских лабораторий на последнем этапе анализа применяют различные приборы (потенциометры, колориметры и т.д.), а вот подготовительные, очень медленные, операции механизированы слабо. Чрезвычайно медленно внедряется новая инструментальная техника.

Оснащение химических лабораторий приборами основано на следующих принципах:

- уменьшение утомляемости человека и возможности ошибок;
- снижение расходов на оплату персонала;
- увеличение экспрессности анализа;
- уменьшение предела обнаружения и возможность определения сложных смесей;
- возможность определения молекулярного и элементного состава.

И все же инструментальные методы по статистическим данным в последние годы резко потеснили главенствующие длительное время классические методы. Так, анализ лунных пород осуществлен полностью инструментальными методами. Подсчитано, что одна минута ускорения анализа за счёт инструментализации позволяет сэкономить несколько тысяч рублей.

Для химика-аналитика математика – инструмент, которым нужно пользоваться рационально. Академик Алексей Николаевич Крылов (1863-1945) (механик и математик) говорил: "Математика подобна мельнице: какое зерно насыплешь, такую муку и получишь: если жернова математического метода применить к глупости, то получается глупость, как правило, еще большая".



**Алексей Николаевич Крылов
(1863-1945)**

II. Методы количественного анализа

В основе любого количественного исследования – точное измерение массы с помощью аналитических весов (до 0,0001 г). Количественный анализ базируется на двух законах:

1. *Закон сохранения массы веществ*: масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образующихся после реакции.
2. *Закон эквивалентов*: массы (объёмы) реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объёмам).

Применительно к растворам имеем

$$V_1 n_1 = V_2 n_2,$$

где V_1 и V_2 – объёмы титранта и исследуемого вещества; n_1 и n_2 – нормальные концентрации титранта и исследуемого вещества.

В современных заводских и научно-исследовательских лабораториях широко применяют химические, физические и физико-химические (инструментальные) методы количественного определения состава веществ.

1. Общая схема аналитического определения

В ходе любого анализа можно выделить основные этапы:

- 1) отбор и усреднение пробы;
- 2) взятие навески;

- 3) разложение, растворение пробы;
- 4) разделение (выделение определяемого компонента и концентрирование);
- 5) количественное измерение;
- 6) запись результатов анализа и расчеты.

2. Отбор проб. Общие принципы подготовки проб к анализу

Перед исследованием вещество предварительно подготавливают к анализу. Отбор средней пробы является одной из важнейших подготовительных операций. Его цель – получить относительно небольшое количество исходного вещества, в котором количественное содержание всех компонентов должно быть равно количественному содержанию их во всей массе анализируемого вещества. Если средняя проба анализируемого вещества не соответствует составу всей партии, то теряет смысл даже самый тщательный анализ этого вещества.

Методы отбора пробы различных материалов сильно отличаются друг от друга. При отборе проб руководствуются правилами, подробно описанными в ГОСТ, посвященных анализу этих материалов.

Пробы, поступающие в лабораторию, осматривают, вскрывают упаковку и регистрируют в журнале в соответствии с сопроводительной документацией, удостоверяющей объект. При этом в лабораторном журнале отмечается:

- дата поступления пробы;
- кто направил пробу для исследования;
- место и дата отбора;
- наименование пробы;
- характеристика пробы, взятая из акта отбора проб, включающая наружный осмотр, описание упаковки и надписей на ней, морфологический состав, вес, цвет, запах, реакция на лакмус;
- основные причины возможного загрязнения;
- подпись лица, принявшего пробу для исследования.

Основные этапы подготовки проб к анализу включают: гомогенизацию, выделение анализируемых веществ, очистку и концентрирование экстракта. Последовательность этапов и их количество определяются видом пробы, требуемой степенью очистки и обычно составляют 5-6 стадий.

Перед взятием навесок из отобранных проб твердых, жидких, полужидких и вязких материалов необходимо провести гомогенизацию путем размола, дробления, измельчения, диспергирования, перемешивания. Все процессы гомогенизации выполняются с помощью обычно используемого в химических лабораториях оборудования.

3. Химические (классические) методы анализа

К химическим методам анализа относятся:

1. **Гравиметрический (весовой) метод анализа** – измерение массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений.

2. **Объемные методы анализа** – измерение объема жидких, твердых и газообразных продуктов или их водных и неводных растворов.

Известны разнообразные объемные методы анализа:

1) **титриметрический** – измерение объема израсходованного на реакцию реактива точно известной концентрации.

2) **газовый объемный** – анализ газовых смесей, основанный на избирательном поглощении из анализируемой газовой смеси определяемого компонента подходящими поглотителями;

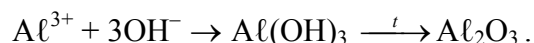
3) *седиментационный объёмный* – основан на расслоении дисперсных систем под действием силы тяжести, сопровождающемся отделением дисперсной фазы в виде осадка и последующем измерении объёма осадка в градуированной центрифужной пробирке. Например, в микро- и ультрамикрoанализе содержание серы находят путём окисления её до сульфатной и последующего осаждения в виде осадка сульфата бария, определяемого указанным методом.

Основными достоинствами химических методов анализа являются простота выполнения и достаточно высокая точность (0,10...0,01 %). К недостаткам химических методов анализа относятся большая продолжительность и высокий предел обнаружения ($10^{-1} \dots 10^{-2}$ %). Эту величину выражают также в моль/дм³ и мкг/см³.

3.1. Весовой (гравиметрический) метод анализа

Это метод количественного анализа, в котором взвешивание является не только начальной, но и конечной стадией определения. Измерительным прибором служат аналитические весы.

Пример:



Основные операции: расчёт навески, взвешивание образца, растворение пробы, осаждение, созревание осадка, фильтрование и промывание осадка, высушивание, прокалывание, охлаждение, взвешивание гравиметрической формы, расчёты (табл. 2).

2 Осаждаемые и гравиметрические формы

Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Al_2O_3
H_2SiO_3	SiO_2
BaSO_4	BaSO_4
AgCl	AgCl

Гравиметрический метод считают самым надёжным и используют для оценки надёжности других методов. (Более подробные сведения о методе – в материале по осадительному титрованию.)

Отличие гравиметрического метода анализа от титриметрического. Для определения одного и того же вещества в одном и том же объёме могут быть использованы различные методы (гравиметрический и титриметрический). Гравиметрический метод анализа отличается от титриметрического рядом особенностей.

1. В основе гравиметрического метода анализа – *точное измерение массы*, в основе титриметрического метода – *измерение объёма*.

2. В гравиметрическом методе анализа *измеряют массу определяемого вещества* или малорастворимого осадка, в котором содержится определяемое соединение или ион; в титриметрическом анализе *измеряют объём реактива*, использованного для реакции с анализируемым веществом.

3. В гравиметрическом методе анализа используют растворы основных исходных реактивов приблизительной концентрации; *в титриметрическом анализе применяют реактивы точно известной концентрации*.

4. В гравиметрическом анализе, как правило, растворы реактивов приливают к анализируемому раствору *в избытке*; в титриметрическом анализе – *в строго эквивалентных количествах*.

5. В гравиметрическом методе анализа не имеет особого значения вопрос, когда наступил момент эквивалентности; в титриметрическом анализе решающее значение имеет фиксирование точки эквивалентности, которую определяют с помощью индикатора или другим способом.

6. В гравиметрическом методе анализа требуется много времени для осаждения вещества, декантации, фильтрования, промывания осадка, подготовки его к взвешиванию и т.д. Все операции в титриметрическом анализе проводятся быстрее, чем в гравиметрическом анализе, так как определение в титриметрическом анализе по существу начинается и заканчивается процессом постепенного приливания раствора реактива к анализируемому веществу до завершения реакции. Так, для завершения определения гравиметрическим способом требуется от 2 до 24 ч; определение титриметрическим методом продолжается обычно от нескольких минут до 1 ч.

7. Гравиметрический метод анализа отличается большой точностью порядка 0,01...0,005 %. Титриметрический анализ менее точен, достигаемая точность составляет 0,1...0,05 %.

Методы считаются самыми надежными и используют для оценки надежности других методов.

3.2. Объёмные (титриметрические) методы анализа. Основные понятия

При титриметрических (объёмных) методах количество исследуемого вещества определяют по объёму (массе) раствора реактива, израсходованного в реакции с данным соединением, то есть измерение массы (взвешивание) заменяют измерением объёма. При этом к раствору исследуемого вещества или части раствора (аликвоте) постепенно прибавляют раствор точно известной концентрации до тех пор, пока вещества не прореагируют полностью.

Этот процесс называют **титрованием**. Момент полного связывания исследуемого соединения – *точку эквивалентности* (ТЭ) – находят, например, по изменению окраски раствора, или по каким-либо другим признакам.

Титрант – раствор, которым титруют и который имеет определенную концентрацию, – называется **стандартным (титрованным)**. Концентрацию его обычно выражают в единицах эквивалентности (н) или T , г/см³, а также $T_{A/B}$, г/см³.

Аликвотная доля (аликвота) – это точно известная часть анализируемого раствора, взятая для анализа (V_A , см³), которую отбирают пипеткой.

Конечная точка титрования (КТТ) – момент или точка титрования, в которой некоторое свойство раствора (например, окраска) претерпевает заметное изменение. КТТ более или менее соответствует ТЭ, но чаще всего не совпадает с ней.

Стандартизация – процесс нахождения концентрации титранта (чаще всего при титровании им первичного стандарта).

Основными преимуществами методов титриметрии перед гравиметрическим методом являются экспрессность, простота, доступность и возможность автоматизации. Однако по точности титриметрические методы уступают гравиметрическим.

Довольно часто применяют реакции кислотно-основного титрования (нейтрализации), а также реакции, продуктом которых является малорастворимое соединение (осадительное титрование). Более важны для аналитической практики окислительно-восстановительные реакции (ред-окс-реакции). Быстро развиваются комплексонометрические методы титрования, в основу которых положены реакции комплексообразования. При этом строят **кривые титрования** – графическое изменение рН, рС ℓ , E и др. в процессе титрования.

Для вычислений в титриметрическом анализе используют формулы, представленные в табл. 3.

3 Формулы для вычислений в титриметрическом анализе

Исходные величины	Определение методом		Выражение нормальности (н) и титра (Т)
	отдельных навесок	пипетирования	
<i>Определение содержания вещества А, г</i>			
1. Прямое титрование			
Нормальность, молярность стандартного раствора (n_B, c_B)	$m = \frac{n_B V_B \mathcal{E}_A}{1000}$	$m = \frac{n_B V_B \mathcal{E}_A}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_A}$	$n_B = \frac{T_B \cdot 1000}{\mathcal{E}_B}$ $n_B = \frac{n_A V_A}{V_B}$
Титр стандартного раствора (T_B)	$m = \frac{\mathcal{E}_A T_B V_B}{\mathcal{E}_B}$	$m = \frac{\mathcal{E}_A T_B V_B}{\mathcal{E}_B} \cdot \frac{V_K}{V_A}$	$T_B = \frac{n_B \mathcal{E}_B}{1000}$
Титр стандартного раствора по определяемому веществу ($T_{B/A}$)	$m = T_{B/A} V_B$	$m = T_{B/A} V_B \cdot \frac{V_K}{V_A}$	$T_{B/A} = \frac{T_B \mathcal{E}_A}{\mathcal{E}_B}$
2. Обратное титрование			
Нормальность стандартных растворов (n_{B1}, n_{B2})	$m = \frac{(n_{B1} \cdot V_{B1} - n_{B2} \cdot V_{B2}) \mathcal{E}_A}{1000}$	$m = \frac{(n_{B1} V_{B1} - n_{B2} \cdot V_{B2}) \mathcal{E}_A}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_A}$	Если $n_B = n_{B1}$, то $V_B - V_{B1} = V_{B2}$
Титр стандартных растворов (T_B, T_{B1})	$m = \left(\frac{T_B V_B}{\mathcal{E}_B} - \frac{T_{B1} V_{B1}}{\mathcal{E}_{B1}} \right) \mathcal{E}_A$	$m = \left(\frac{T_B V_B}{\mathcal{E}_B} - \frac{T_{B1} V_{B1}}{\mathcal{E}_{B1}} \right) \mathcal{E}_A \cdot \frac{V_K}{V_A}$	$n_{B1} = \frac{T_B \cdot 1000}{\mathcal{E}_{B1}}$
<i>Определение содержания вещества А, (ω, %)</i>			
	$\omega = \frac{m \cdot 100}{a}, \%$	$\omega = \frac{m \cdot 100}{a}, \%$	
Примечание: m – масса вещества А, г; \mathcal{E} – масса эквивалента, г/моль; V_K – общий объём раствора навески; V_A – объём аликвотной части; a – навеска вещества, г.			

3.2.1. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе

Реакция должна протекать по строго стехиометрическому уравнению. Побочные реакции должны быть исключены.

Реакция должна протекать количественно, то есть практически до конца (99,99 %), необратимо.

Реакция должна протекать быстро. Иногда для её ускорения растворы нагревают.

Реакция должна позволять точно и удобно определять (КТТ) вблизи точки эквивалентности (ТЭ).

3.2.2. Газовый объёмный анализ

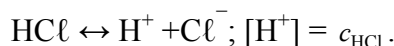
Газовый объёмный анализ основан на поглощении газов соответствующими поглотителями. Например, при анализе газовой смеси, состоящей из $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{O}_2 + \text{C}_n\text{H}_{2n}$, диоксид углерода поглощают раствором КОН или NaOH, оксид углерода(II) – аммиачным раствором Cu_2Cl_2 , кислород – раствором пирогаллола, непредельные углеводороды – серной кислотой. При этом содержание определяемого компонента вычисляют на основании уменьшения объёма оставшейся газовой смеси или падения давления.

К химическим методам газового анализа относят также *газовольюмомерический метод*, основанный на определении содержания того или иного вещества по количеству выделившегося газа при взаимодействии определяемого вещества с реактивом. Например, для определения содержания углерода навеску сплава сжигают, образующийся CO_2 поглощают раствором КОН или NaOH и содержание углерода определяют по уменьшению объёма газовой смеси.

3.3. Кислотно-основное титрование (методы нейтрализации)

3.3.1. Расчёт pH в растворах различных электролитов

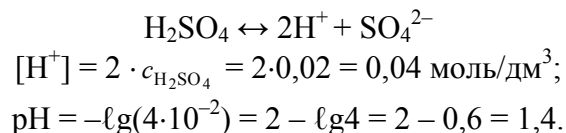
Для сильных электролитов, степень электролитической диссоциации которых больше 30 %, а константа диссоциации $K_d > 10^{-2}$ (HCl, H₂SO₄, HNO₃ и т.д.)



Пример. 0,01 М раствор HCl

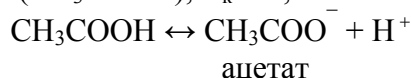
$$[\text{HCl}] = 0,01 = 10^{-2} \text{ моль/дм}^3; [\text{H}^+] = 10^{-2}; \text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 2;$$

0,02 М раствор H₂SO₄



Для слабых кислот ($K_k < 10^{-2}$).

Пример. Уксусная кислота (CH₃COOH), $K_k = 1,8 \cdot 10^{-5}$



$$K_k = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$$

Так как

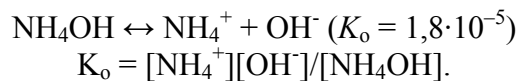
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+], \quad K_k = [\text{H}^+]^2/[\text{CH}_3\text{COOH}]$$

то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_k c_k}.$$

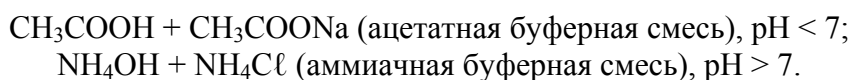
Для слабых оснований ($K_o < 10^{-2}$).

Пример.



Так как $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$, то $K_o = [\text{OH}^-]^2/c_o$; $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_o c_o}$.

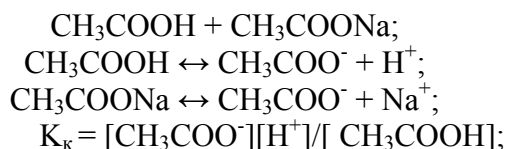
Для буферных растворов



Растворы, содержащие слабую кислоту (основание) и её соль и оказывающие буферное действие называются *буферными*. Эти растворы сохраняют неизменным значение pH при умеренном разбавлении и при добавлении к ним небольших количеств кислот или щелочей. Это свойство называется *буферным действием*. Буферное действие не безгранично и оно зависит от качественного и количественного состава буферного раствора.

Буферная ёмкость – это предельное количество кислоты или щелочи определённой концентрации (молярной, нормальной), которое можно добавить к 1 дм³ буферного раствора, чтобы значение pH его изменилось только на единицу.

Расчёт pH рассмотрим на примере ацетатной буферной смеси



так как $[\text{CH}_3\text{COONa}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_c$, то $K_k = c_c[\text{H}^+]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$;

$$[\text{H}^+] = K_k c_c / c_c.$$

Пример. Определите pH формиатного буферного раствора, содержащего 0,01 М растворы HCOOH и HCOONa, ($K_k = 1,8 \cdot 10^{-4}$).

Используя формулу $[H^+] = K_k c_k / c_c$, получим

$$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{10^{-2}}{10^{-2}} = 1,8 \cdot 10^{-4};$$

$$pH = -\lg 1,8 \cdot 10^{-4} = 4 - \lg 1,8 = 4 - 0,26 = 3,74.$$

Для аммиачной буферной смеси ($NH_4OH + NH_4Cl$), получим

$$[OH^-] = K_o c_o / c_c.$$

3.3.2. Сущность метода

Основное уравнение процесса нейтрализации – взаимодействие



гидроксоний

Титранты – HCl, H₂SO₄ для определения щелочных компонентов, NaOH, KOH для определения кислотных компонентов. Эти вещества не соответствуют требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, поэтому их концентрацию определяют по первичным стандартам.

Первичные стандартные вещества должны удовлетворять следующим основным требованиям: высокая чистота (х.ч. или ч.д.а.); устойчивость на воздухе; отсутствие гигроскопической влаги (должны быть негигроскопичны); большая молярная масса эквивалента (что уменьшает ошибку взвешивания); доступность; отсутствие токсичности. В качестве таковых выступают: бура Na₂B₄O₇ · 10H₂O, Na₂CO₃ (б/в) H₂C₂O₄ · 2H₂O. Сами титранты – вторичные стандарты.

Методы нейтрализации позволяют определять кислоты, гидроксиды, соли, гидролизующиеся по катиону (аниону), и другие вещества, реагирующие в стехиометрических соотношениях с кислотами и гидроксидами, а также различные смеси.

Процесс нейтрализации можно представить графически в виде кривой титрования, изображающей изменение pH титруемого раствора по мере добавления к нему стандартного раствора кислоты или щелочи. На основании кривых титрования проводят выбор индикатора, что является самым важным в методе нейтрализации.

Момент эквивалентности устанавливают индикаторным методом по изменению окраски индикатора, 1-2 капли которого добавляют в титруемый раствор перед титрованием. Резкое изменение pH вблизи ТЭ называется *скачком титрования*.

3.3.3. Индикаторы метода нейтрализации

Индикаторы – это сложные органические кислоты или гидроксиды, при диссоциации которых происходит изменение структуры их молекул, то есть появление или исчезновение хромофорных групп. Область значений pH, в которой индикатор изменяет свою окраску, называется *интервалом перехода* индикатора. Его можно рассчитать по формуле

$$pH = pK_{инд} \pm 1.$$

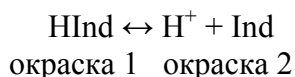
Для фенолфталеина ($K_d = 10^{-9}$) интервал перехода будет равен

$$pH_1 = 9 + 1 = 10; \quad pH_2 = 9 - 1 = 8.$$

Вместо интервала перехода окраски индикатора пользуются также *показателем титрования индикатора* (pT). pT – это оптимальное значение pH титруемого раствора, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски индикатора, свидетельствующее об окончании титрования. Значения величины pT приблизительно совпадают со значениями величин pK_{инд}.

Практически индикаторы применяли давно, но первая попытка в объяснении их действия была сделана в 1894 г. Оствальдом, создавшим так называемую *ионную теорию*.

Согласно этой теории индикаторы имеют различную окраску в молекулярном и ионном состояниях:



При изменении $[\text{H}^+]$ равновесие смещается ($<[\text{H}^+] \rightarrow;$ $>[\text{H}^+] \leftarrow$).

Так как интервал перехода индикаторов зависит от pK , то чем более сильная кислота HInd , тем в более кислой области находится интервал перехода индикатора (табл. 4).

4 Интервалы перехода некоторых индикаторов

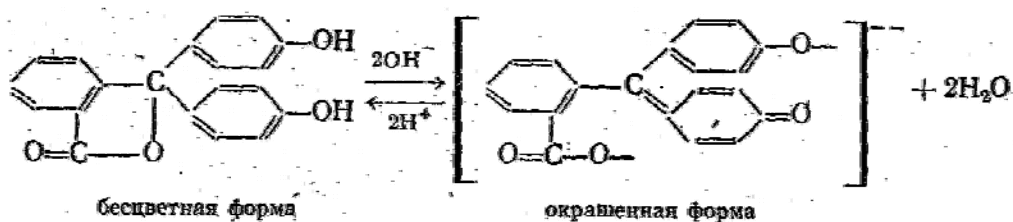
Индикатор	pT	Интервал перехода, pH	Окраска в средах			pK _{инд}
			нейтральная	кислая	щелочная	
Лакмус	7	≤5,0...8,0	фиолетовый	красный	синий	–
Фенолфталеин	9	8,0...10,0	бесцветный	бесцветный	малиновый	9,2
Метиловый оранжевый	4	3,1...4,4	оранжевый	красный	жёлтый	3,7
Метиловый красный	5	4,4...6,2	красный	красный	жёлтый	5,1

Согласно *хромофорной теории (Ганч)*, изменение окраски индикаторов связано с обратимой перегруппировкой атомов в молекуле органического соединения. Такая обратимая перегруппировка в органической химии называется *таутомерией*. Если в результате таутомерного изменения строения в молекуле органического соединения появляются особые группировки, называемые *хромофорами*, то органическое вещество приобретает окраску. Когда таутомерное превращение ведёт к изменению строения хромофора – окраска изменяется; если же после перегруппировки молекула не содержит более хромофора – окраска исчезнет.

Группы атомов, которые содержат одну или несколько кратных связей, вызывающие избирательное поглощение электромагнитных колебаний в УФ области называются *хромофорами*. В роли хромофорных групп могут выступать группировки атомов и связей, как $-\text{N}=\text{N}-$, $=\text{C}=\text{S}$, $-\text{N}=\text{O}$, хиноидные структуры и т.д.

Согласно *ионно-хромофорной теории*, изменение окраски индикаторов обусловлено переходом из ионной формы в молекулярную и, наоборот, сопровождающегося изменением структуры индикаторов. Таким образом, один и тот же индикатор может существовать в двух формах с разным строением молекул, причём эти формы могут переходить одна в другую, и в растворе между ними устанавливается равновесие.

В качестве примера можно рассмотреть структурные изменения в молекуле типичного кислотно-основного индикатора – фенолфталеина под действием растворов щелочей и кислот (при различных значениях pH). Реакция, в результате которой благодаря таутомерной перестройке структуры молекулы фенолфталеина в ней возникает хромофорная группировка, обуславливающая появление окраски, протекает согласно следующему уравнению



В щелочной среде образуется двунариевая соль, имеющая хиноидное строение, что вызывает окраску индикатора. Смещение равновесия между таутомерными формами происходит постепенно. Поэтому и цвет индикатора изменяется не сразу, а переходя через смешанную окраску к цвету анионов. Практически, когда частиц окрашенной формы меньше 10 %, их цвет не обнаруживается. Окраска становится наиболее резкой, когда окрашенных частиц более 90 %.

Выбор индикатора:

1. Интервал перехода индикатора должен совпадать со скачком титрования или хотя бы частично касаться точки эквивалентности.
2. Индикатора надо добавлять мало, так как, являясь протолитом, он взаимодействует с определяемым веществом или титрантом.
3. Практически всегда имеет место ошибка, связанная с несовпадением точки эквивалентности с конечной точкой титрования.
4. Индикаторная ошибка титрования должна быть незначительной.
5. Чем меньше скачок титрования, тем труднее выбрать индикатор.

3.3.4. Титрование сильной кислоты сильным основанием

Предположим, что для титрования взято 100 см^3 0,1 н раствора HCl, который титруется 0,1 н. раствором NaOH (табл. 5). Эквивалентный объем раствора NaOH $V_3 = 100 \text{ см}^3$.

5 Результаты расчётов значений pH при титровании HCl раствором NaOH

Процент нейтрализации (объем раствора NaOH, см^3)	Объем раствора HCl (до ТЭ) или NaOH (после ТЭ), см^3	$[\text{H}^+]$, моль/ дм^3	pH
90,0	10,0	$\frac{10^{-1} \cdot 10}{190} = 5,3 \cdot 10^{-3}$	2,28
99,0	1,0	$\frac{10^{-1} \cdot 1,0}{199} = 5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
99,9	0,1	$\frac{10^{-1} \cdot 0,1}{199,9} = 5,0 \cdot 10^{-5}$	4,30
100,0	0,0	10^{-7}	7,00
100,1	0,1	$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-1} \cdot 0,1}{200,1} = 5,0 \cdot 10^{-4}$	pOH = 4,30 pH = 9,70
01,0	1,0	$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-1} \cdot 1,0}{201} = 5,0 \cdot 10^{-4}$	pOH = 3,30 pH = 10,70
110,0	10,0	$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-1} \cdot 10}{210} = 4,8 \cdot 10^{-3}$	pOH = 2,30 pH = 11,70

На основании этих данных строят кривую титрования HCl раствором NaOH (рис. 5).

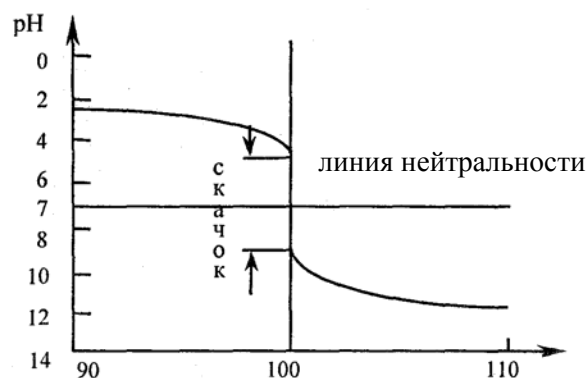


Рис. 5. Кривая титрования HCl раствором NaOH

Анализ кривой титрования:

1. В начале титрования и после точки эквивалентности рН изменяется медленно, а в ТЭ – быстро.

2. Скачок титрования – (4,3...9,7). Следовательно, титрование сильной кислоты раствором сильной щелочи возможно проводить в присутствии метилоранжа, метилового красного и фенолфталеина.

3. С повышением концентрации титруемого и стандартного растворов увеличивается скачок титрования. Чем выше температура титруемого раствора, тем меньше скачок титрования.

Практически, концентрация титранта, как правило, превышает концентрацию исследуемого вещества в 10 и более раз. Рассмотрим примеры таких определений.

3.3.5. Титрование слабой кислоты сильным основанием

Предположим, что для титрования взято 100 см^3 0,1 н. раствора CH_3COOH , который титруется 0,1 н. раствором NaOH . $V_0 = 100 \text{ см}^3$. Расчёт $[\text{H}^+]$ и рН в процессе титрования:

- до начала титрования расчёт рН проводят по формуле $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{к}} c_{\text{к}}}$, где $K_{\text{к}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $c_{\text{к}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Подставляя эти величины в данную формулу, получим

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль-ион/дм}^3;$$

$$\text{pH} = -\lg 1,34 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 1,34 = 3 - 0,12 = 2,88.$$

Если прилить к титруемой уксусной кислоте 50; 90; 99,9 см^3 0,1 н. раствора NaOH , то наряду со свободной CH_3COOH в растворе появится продукт нейтрализации уксусной кислоты – ацетат натрия. Уксусная кислота с её солью образует буферный раствор

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}.$$

Во всех промежуточных точках титрования, предшествующих точке эквивалентности, расчёт $[\text{H}^+]$ проводят по формуле $[\text{H}^+] = K_{\text{к}} c_{\text{к}} / c_{\text{с}}$, где $c_{\text{с}}$ – концентрация соли, которую рассчитывают по формуле

$$c_{\text{с}} = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{общ}}}.$$

При добавлении 50,0 см³ раствора NaOH, используя формулы $[H^+] = K_k c_k / c_c$, и $c_c = \frac{c_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{общ}}$, получим $c_k = \frac{50 \cdot 0,1}{150} = \frac{5}{150}$; $c_c = \frac{50 \cdot 0,1}{150} = \frac{5}{150}$;
 $[H^+] = K_k = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $pH = 5 - \lg 1,8 = 4,74$.

При добавлении 90 см³ раствора NaOH, получим

$$c_k = \frac{10 \cdot 0,1}{190} = \frac{1}{190}; \quad c_c = \frac{90 \cdot 0,1}{190} = \frac{9}{190}; \quad [H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{190} : \frac{9}{190} = 2,0 \cdot 10^{-6}; \quad pH = 5,69.$$

В точке эквивалентности образуется CH₃COONa – соль, гидролизующаяся по аниону OH⁻



Чем слабее кислота, тем больше равновесие смещается в сторону прямой реакции. Следовательно, [OH⁻] в растворе определяется способностью к диссоциации слабой кислоты, то есть значением её константы диссоциации

$$K_k = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}.$$

В это выражение не входит интересующая величина [OH⁻]. Для вывода формулы разделим почленно выражение ионного произведения воды $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$ на эту величину и получим

$$\frac{K_w}{K_k} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-] \cdot [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]},$$

или, сократив [H⁺] в числителе и знаменателе, получим

$$\frac{K_w}{K_k} = \frac{[OH^-] \cdot [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = K_r.$$

Эта константа характеризует способность соли гидролизываться.

Из уравнения гидролиза следует, что $[CH_3COOH] = [OH^-]$; $[CH_3COO^-] = c_c$.

Тогда $\frac{K_w}{K_k} = \frac{[OH^-]^2}{c_c}$ или $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w c_c}{K_k}}$.

После точки эквивалентности среда щелочная $[OH^-] = c_{NaOH}$.

Результаты титрования CH₃COOH раствором NaOH представлены в табл. 6.

6 Результаты расчётов значений pH при титровании CH₃COOH раствором NaOH

Объём NaOH, см ³	[H ⁺], моль/дм ³	pH
50,0	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
90,0	$2,0 \cdot 10^{-6}$	5,69
99,9	$1,8 \cdot 10^{-8}$	7,74
100,0	$1,9 \cdot 10^{-9}$	8,72
100,1	10^{-10}	10,00
101,0	10^{-11}	11,00
110,0	10^{-12}	12,00

На основании этих данных строят кривую титрования CH_3COOH раствором NaOH (рис. 6).

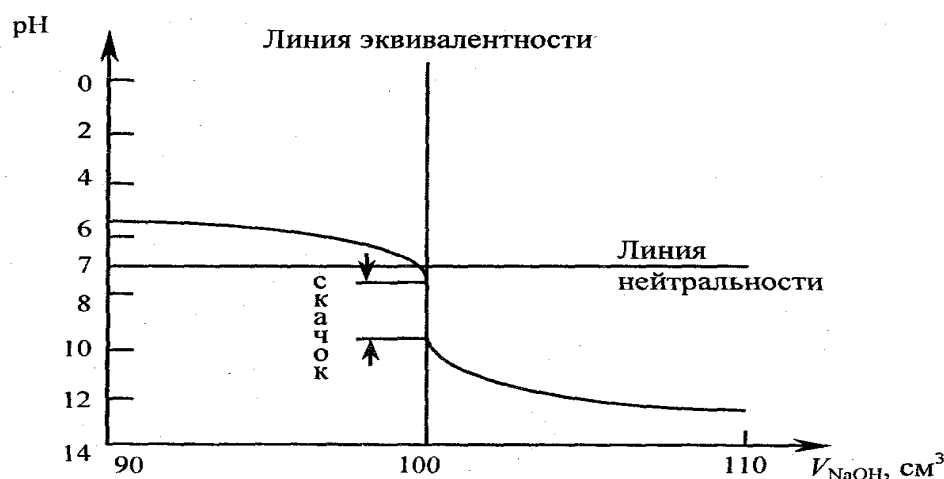


Рис. 6. Кривая титрования CH_3COOH раствором NaOH

Анализ кривой титрования:

- ТЭ находится в щелочной среде $\text{pH} = 8,72$;
- исходная точка титрования находится в менее кислой среде, чем при титровании сильной кислоты;
- скачок титрования невелик ($7,74 \dots 10,00$); при титровании следует использовать в качестве индикатора фенолфталеин;
- кривая несимметрична по отношению к линии нейтральности.

Величина скачка титрования зависит от концентрации и температуры, а также константы диссоциации кислоты. Если $K_k < 10^{-7}$, вообще эту кислоту оттитровать раствором щёлочи нельзя, так как почти нет скачка титрования.

3.3.6. Титрование слабого основания сильной кислотой

Исходный раствор NH_3 в H_2O имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$). При титровании образуется буферная смесь $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. В точке эквивалентности соль NH_4Cl гидролизует по катиону, в растворе накапливаются $[\text{H}^+]$ -ионы.

Рассмотрим пример титрования 20 см^3 $0,1 \text{ н}$ раствора NH_3 $0,1 \text{ н}$ раствором HCl . Исходный раствор – слабое основание, для которого $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_o c_o}$ и $\text{pH} = 11,12$.

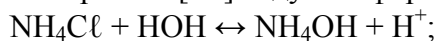
До точки эквивалентности расчет pOH и pH проводят по формуле

$$[\text{OH}^-] = K_o \frac{c_o}{c_c},$$

тогда

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}.$$

В точке эквивалентности расчёт $[\text{H}^+]$ ведут по формуле для солей, гидролизующихся по аниону



$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w c_c}{K_o}}.$$

После точки эквивалентности среда кислая, что обусловлено избытком титранта HCl. Результаты титрования представлены в табл. 7.

7 Результаты расчётов значений pH растворов при титровании NH₄OH раствором HCl

Прибавлено HCl, см ³	[H ⁺], моль-ион/дм ³	pH
0	$7,54 \cdot 10^{-12}$	11,12
15,0	$1,70 \cdot 10^{-9}$	8,77
19,0	$1,08 \cdot 10^{-8}$	7,97
19,9	$1,13 \cdot 10^{-7}$	6,95
20,0	$5,33 \cdot 10^{-6}$	5,27
20,1	$2,49 \cdot 10^{-4}$	3,60
21,0	$2,44 \cdot 10^{-3}$	2,61
25,0	$1,11 \cdot 10^{-2}$	1,95

Соответствующая кривая представлена на рис. 7.

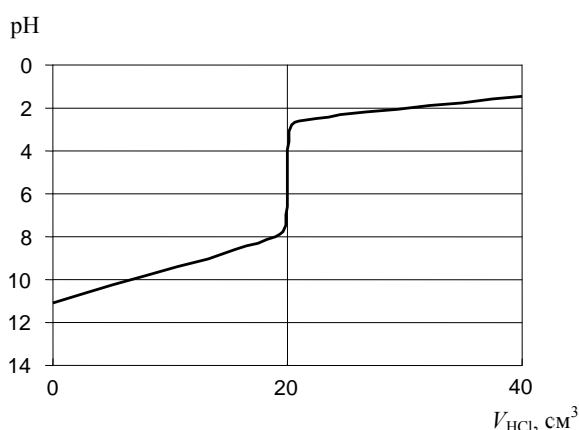


Рис. 7. Кривая титрования слабого основания (0,1 н. NH₃) сильной кислотой (0,1 н. HCl)

Таким образом, характерные признаки кривой титрования слабого основания сильной кислотой следующие:

- исходная точка лежит в слабощелочной среде;
- точка эквивалентности лежит в слабокислой среде;
- средняя часть кривой пологая вследствие буферного действия иона NH₄⁺;
- скачок титрования небольшой – приблизительно между pH = 4 и pH = 7.

3.4. Ошибки кислотно-основного титрования

Результаты определения содержания какого-либо компонента при проведении количественного анализа всегда отличаются от его истинного значения. Эти ошибки могут быть как случайными, так и систематическими и имеют различную природу.

1. *Субъективные ошибки* обусловлены несовершенством измерительных приборов и глаза, неточностью взвешивания. Для уменьшения этих ошибок следует пользоваться градуированной измерительной посудой (бюретки, пипетки, мерные колбы и т.д.). Расход титранта в бюретке должен быть не менее 15...25 см³.

2. *Индикаторные ошибки.* Иногда индикаторную ошибку титрования называют просто ошибкой титрования, то есть величина, найденная в конечной точке, за вычетом

величины, отвечающей точке эквивалентности. Такое определение универсально и справедливо для всех титриметрических методов. Эти ошибки обусловлены тем, что титрование должно быть закончено при $pH = 7$, а практически при использовании индикаторов оно заканчивается либо в кислой, либо в щелочной средах.

Водородная (протонная) ошибка титрования обусловлена недотитрованием сильной кислоты сильной щёлочью $H_{нед}^+$ или перетитрованием сильного основания сильной кислотой $H_{пер}^+$. Эта ошибка обусловлена присутствием H^+ -ионов в конечной точке титрования. При титровании сильной кислоты (0,1 н. HCl) сильным основанием (0,1 н. NaOH) с метиловым оранжевым с $pT = 4$, титрование заканчивается при $pH = 4$ (в кислой среде). При начальном объёме V_1 и конечном объёме V_2

$$H_{нед}^+ \% = \frac{10^{-pT} V_2}{n V_1} \cdot 100 \% .$$

Гидроксильная ошибка обусловлена недотитрованием сильного основания сильной кислотой (отрицательная ошибка) или перетитрованием сильной кислоты сильным основанием (положительная ошибка).

Кислотная ошибка обусловлена присутствием в растворе недотитрованной слабой кислоты в КТТ

$$X_a = \frac{n' 100 \%}{n} ,$$

где n' – количество недотитрованной слабой кислоты; n – общее количество кислоты в растворе. В упрощённых расчётах используют формулу

$$X_a = 10^{pK_k - pT} \cdot 100 \% ,$$

где $K_k = 10^{-pK_k}$; pH в КТТ = pT .

Основная ошибка – обусловлена присутствием в растворе недотитрованного слабого основания в КТТ

$$X_b = \frac{n'_b 100 \%}{n_b} ,$$

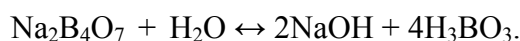
где n'_b – количество недотитрованного слабого основания; n_b – общее количество слабого основания. Приближённая формула для расчёта основной ошибки

$$X_b = 10^{pK_0 + pT - 14} \cdot 100 \% .$$

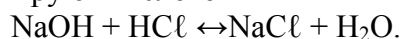
Другие ошибки. Индикатор, являясь амфолитом, реагирует с исследуемым веществом или титрантом, что зависит от его концентрации и pH раствора. Для учёта подобных ошибок проводят контрольный (холостой опыт).

3.5. Определения по методу нейтрализации

В качестве установочных веществ используют: для кислот – Na_2CO_3 ; $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Чаще всего применяют тетраборат натрия (буру), который гидролизуется по схеме



Образующийся NaOH титруют кислотой



В ходе титрования равновесие реакции гидролиза смещается вправо, и все новые количества NaOH поступают в раствор до тех пор, пока соль полностью не прореагирует. Из суммарного уравнения реакции



следует, что в результате реакции в растворе накапливается слабая кислота H_3BO_3 и pH раствора в точке эквивалентности меньше 7. Поэтому в качестве индикатора при титровании используют метиловый оранжевый или метиловый красный.

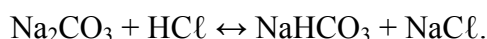
Тетраборат натрия должен быть свежеперекристаллизованным и отвечать формуле $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Молярная масса эквивалента $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равна $381,4/2 = 190,7$ г/моль (381,4 г/моль – молярная масса $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Для щелочей в качестве установочных веществ (первичных стандартов) применяют слабые органические кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – щавелевая кислота; $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ – янтарная кислота; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ – бензойная кислота. Это – твёрдые и негигроскопические вещества.

3.6. Прямое титрование

Применяют для определения кислот, гидроксидов (сильных и слабых), солей и их смесей, жесткости (временной) воды, кислотности и щёлочности различных природных объектов.

Пример. Титрование соли сильного основания и слабой кислоты Na_2CO_3 (100 см³, 0,1 моль/дм³) раствором HCl (0,1 моль/дм³).

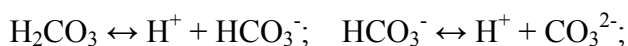
Первая стадия



Расчёт pH в точке эквивалентности в этом случае проводят по формуле

$$[\text{H}^+] \cong \sqrt{K_1 K_2},$$

где K_1, K_2 – константы диссоциации H_2CO_3 по первой и второй ступеням



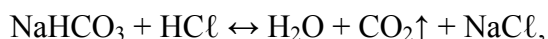
$$K_1 = 4,13 \cdot 10^{-7}; \quad K_2 = 4,70 \cdot 10^{-11};$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{4,13 \cdot 10^{-7} \cdot 4,70 \cdot 10^{-11}} = \sqrt{19,4 \cdot 10^{-18}} = 4,4 \cdot 10^{-9};$$

$$\text{pH} = -\lg 4,4 \cdot 10^{-9} = 9 - \lg 4,4 = 9 - 0,65 = 8,35.$$

Титрование проводят в присутствии фенолфталеина. Масса эквивалента Na_2CO_3 – $M_3 = 106$ г/моль.

Вторая стадия



или



В этом случае pH в точке эквивалентности вычисляют как для слабых одноосновных кислот по формуле

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 c_k}.$$

Так как $[\text{HCl}] = 0,1$ моль/дм³, то концентрация образующегося H_2CO_3 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) будет в два раза меньше, то есть $c_k = 0,05$ моль/дм³ и

$$[\text{H}^+] = \sqrt{4,13 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = \sqrt{2,065 \cdot 10^{-8}} = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ моль-ион/дм}^3;$$

$$\text{pH} = 4 - \lg 1,44 = 4 - 0,16 = 3,84.$$

Эквивалентная точка в этом случае может быть зафиксирована с использованием метилоранжа. Масса эквивалента $\text{Na}_2\text{CO}_3 = M/2 = 53$ г/моль.

Кривая титрования представлена на рис. 8.

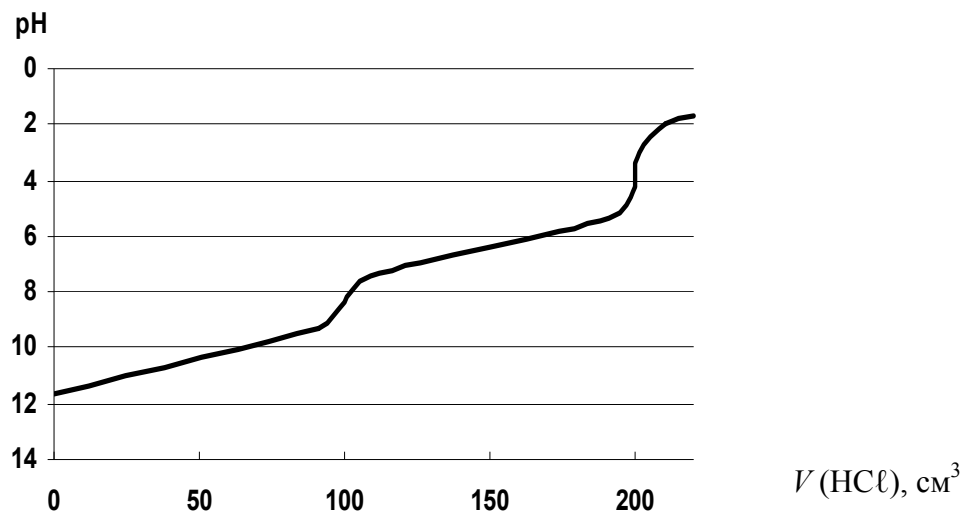
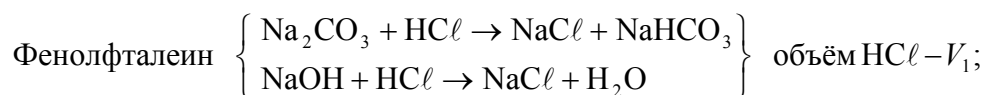
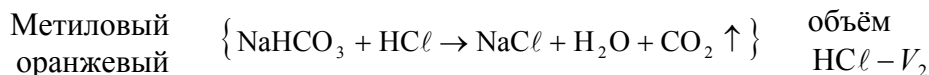


Рис. 8. Кривая титрования Na_2CO_3 раствором HCl

Пример. Титрование смеси Na_2CO_3 и NaOH .



$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2} = \sqrt{4,13 \cdot 10^{-7} \cdot 4,70 \cdot 10^{-11}}; \quad \text{pH} = 8,35.$$



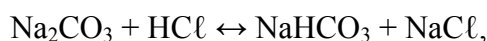
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 c}; \quad \text{pH} = 3,85.$$

Расчёт содержания Na_2CO_3 и NaOH при титровании методом пипетирования проводят по формулам

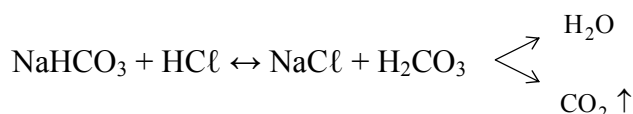
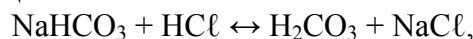
$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{n_{\text{HCl}} (V_2 - V_1) \cdot 53}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{А}}}; \quad m_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{HCl}} (2V_1 - V_2) \cdot 40}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{А}}}.$$

Пример. Анализ смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$.

При нейтрализации смеси карбоната и гидрокарбоната сначала протекает реакция



затем протекает вторая реакция



то есть гидрокарбонат превратится в угольную кислоту.

После завершения первой реакции pH раствора будет равен 8,31 (в этот момент раствор содержит только NaHCO_3). При этом будет истрачена только половина кислоты, эквивалентная всему количеству Na_2CO_3 . Эту точку практически можно определить, проведя титрование в присутствии фенолфталеина V_1 .

В момент окончания второй реакции гидрокарбонат превратится в H_2CO_3 и pH раствора будет равен 3,84, на что укажет изменение цвета метилового оранжевого. К этому времени будет оттитрован весь NaHCO_3 как образовавшийся из Na_2CO_3 , так и находившийся ранее в смеси. Следовательно, объём кислоты, израсходованный на дотитрование раствора с метиловым оранжевым, эквивалентен второй половине карбоната и всему гидрокарбонату V_2 .

При титровании возможны пять случаев:

1. Объёмы 0,1 н. раствора кислоты, израсходованные на титрование с фенолфталеином $V_{\text{ф}}$ и метиловым оранжевым $V_{\text{м.о.}}$, равны. В этом случае в анализируемом растворе имеется только Na_2CO_3 . Это объясняется тем, что в присутствии фенолфталеина Na_2CO_3 оттитровывается только "наполовину", то есть до NaHCO_3 , а с метиловым оранжевым оттитровывается уже образовавшийся NaHCO_3 (вторая половина Na_2CO_3 , превращенного в NaHCO_3).

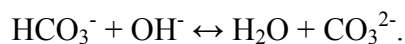
2. Объём 0,1 н. раствора кислоты, пошедшей на титрование с фенолфталеином, больше объёма кислоты, израсходованной на титрование с метиловым оранжевым. В этом случае в анализируемом растворе содержится наряду с Na_2CO_3 и NaOH . Это объясняется тем, что в присутствии фенолфталеина оттитровывается не только половина Na_2CO_3 , но и NaOH .

3. Объём 0,1 н. раствора кислоты, израсходованной на титрование с метиловым оранжевым, больше объёма кислоты, расходуемой при титровании с фенолфталеином. В этом случае в анализируемом растворе находится смесь Na_2CO_3 и NaHCO_3 . Это объясняется тем, что в присутствии метилового оранжевого оттитровывается не только вторая половина Na_2CO_3 , но и NaHCO_3 , присутствовавший в исходном растворе.

4. Объём 0,1 н. раствора кислоты, израсходованной на титрование с фенолфталеином, равен нулю, а с метиловым оранжевым он больше нуля. В этом случае в анализируемом растворе имеется только NaHCO_3 , не титруемый в присутствии фенолфталеина.

5. Объём 0,1 н. раствора кислоты, израсходованной на титрование с фенолфталеином, больше нуля, а с метиловым оранжевым равен нулю. В этом случае анализируемый раствор содержит только NaOH , который полностью оттитровывается в присутствии фенолфталеина.

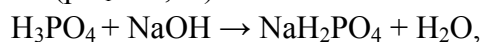
Следовательно, при титровании щелочных растворов, содержащих гидроокись, карбонат и гидрокарбонат натрия, в исследуемом растворе могут быть: Na_2CO_3 , $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$, NaHCO_3 либо же NaOH . Аналогичные варианты могут иметь место и для таких же соединений калия. Случая титрования, соответствующего содержанию тройной смеси $\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, практически не может быть, так как сильные щелочи нейтрализуют гидрокарбонаты



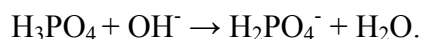
Пример. Определение содержания фосфорной кислоты.

Определение её основано на титровании стандартным раствором едкого натра. Первая константа диссоциации H_3PO_4 достаточно большая ($K_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$, $\text{p}K = 1,96$), поэтому фосфорную кислоту можно титровать в присутствии метилового оранжевого.

При титровании в присутствии метилового оранжевого фосфорная кислота титруется как одноосновная кислота ($\text{pH}_1 = 4,32$)

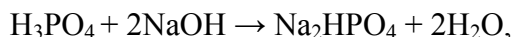


или

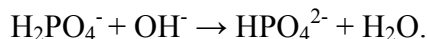


Масса эквивалента фосфорной кислоты в этом случае равна молярной массе (98 г/моль).

Вторая константа диссоциации H_3PO_4 мала, она в 100 раз меньше константы диссоциации уксусной кислоты ($K_2 = 2,0 \cdot 10^{-7}$; $\text{p}K = 6,7$). Поэтому фосфорную кислоту как двухосновную кислоту можно титровать в присутствии фенолфталеина ($\text{pH}_2 = 9,1$)

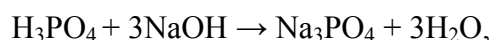


или

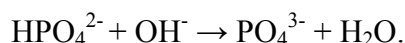


В этом случае масса эквивалента фосфорной кислоты равна половине её молярной массы (49 г/моль).

Третья константа диссоциации H_3PO_4 очень мала ($K_3 = 3,6 \cdot 10^{-12}$; $\text{p}K = 11,44$). Поэтому оказывается невозможным оттитровать в водном растворе H_3PO_4 как трехосновную кислоту, согласно уравнению



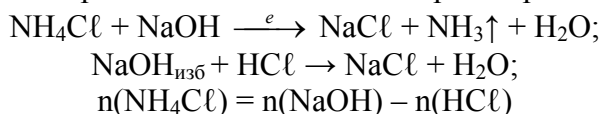
или



На кривой титрования обнаруживаются два скачка титрования.

3.7. Обратное титрование

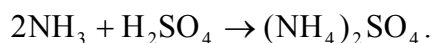
Обратное титрование используют для определения солей аммония. Определение основано на титровании раствором HCl избытка раствора щёлочи, которую добавляют к соли аммония, разлагаемой при кипячении щелочного раствора с образованием NH_3



где n – число моль-эквивалентов.

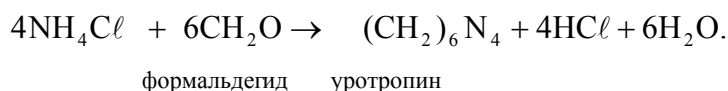
3.8. Определение содержания азота по Кьельдалю

Реакции кислотного-основного взаимодействия используют при определении содержания азота в различных объектах как неорганического, так и органического происхождения по Кьельдалю. Для этого анализируемую пробу подвергают обработке серной кислотой при кипячении $\cong 1$ час. При этом азот органического вещества превращается в NH_4^+ , для определения которого реакцию смесь подщелачивают. Выделившийся аммиак перегоняют в избыток кислоты, который потом обратно титруют стандартным раствором щёлочи



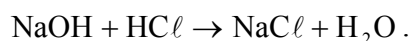
3.9. Метод титрования заместителя

Определение солей аммония основано на реакциях



Выделяющуюся при этом HCl титруют стандартным раствором NaOH

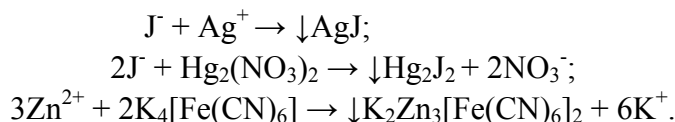




4. Осадительное титрование

Метод титриметрического анализа, основанный на применении титрантов, образующих с анализируемым веществом малорастворимые соединения, называется *осадительным титрованием*.

Пример.



4.1. Растворимость и произведение растворимости

Ионные равновесия, связанные с осаждением и образованием осадков, являются обратимыми, подчиняются закону действия масс и характеризуются константой равновесия, так называемым *произведением растворимости* (ПР). ПР – постоянная величина, равная произведению активностей ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе. *Активность* (a) – функция состояния вещества, являющаяся количественной характеристикой его реакционной способности в данных условиях

$$a = f c,$$

где f – коэффициент активности, который учитывает межионное взаимодействие и зависит от ионной силы раствора μ

$$\mu = (1/2) \sum_i c_i Z_i^2,$$

где c_i – концентрация i -го иона в растворе; Z_i – заряд иона.

$$\lg f = -\frac{0,5Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}.$$

В сильно разбавленных растворах $f = 1$ и $a = c$ (зависимость f от μ см. в табл. 8).

8 Значение коэффициента активности в зависимости от μ

Ионы	Значения f при μ					
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2
$\text{Me}^{1+}, \text{An}^{1-}$	0,97	0,93	0,90	0,81	0,76	0,70
$\text{Me}^{2+}, \text{An}^{2-}$	0,87	0,74	0,66	0,44	0,33	0,24
$\text{Me}^{3+}, \text{An}^{3-}$	0,73	0,51	0,39	0,15	0,08	0,04

Для AgCl (насыщенный раствор) имеем

$$\text{ПР} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] f_{\text{Ag}^+} f_{\text{Cl}^-},$$

где a_{Ag^+} и a_{Cl^-} – активности соответствующих ионов; $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ – равновесные концентрации тех же ионов, моль/дм³; f_{Ag^+} и f_{Cl^-} – коэффициенты активности ионов.

В растворах малорастворимых веществ концентрации ионов малы и мало отличаются от активности ионов, коэффициенты активности близки к единице, следовательно, ПР ($AgCl$) можно записать в виде следующего выражения

$$PP_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-].$$

В общем виде для малорастворимого электролита A_aB_b

$$PP_{A_aB_b} = [A]^a [B]^b.$$

Величины ПР даны в справочных таблицах.

Для сравнения растворимости осадков пользуются не величинами ПР, а растворимостью, которая равна равновесной концентрации ионов в растворе над осадком.

Для электролитов типа АВ растворимость S , моль/дм³ = \sqrt{PP} .

Растворимость малорастворимого соединения состава A_aB_b равна

$$S = \sqrt[a+b]{\frac{PP_{A_aB_b}}{a^a b^b}}.$$

Пример. Оцените растворимость соединений, исходя из величин: $PP_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$; $PP_{CaSO_4} = 9 \cdot 10^{-6}$.

Поскольку эти соединения в насыщенном водном растворе диссоциируют на 2 иона, то менее растворим $CaCO_3$, так как его ПР значительно меньше PP_{CaSO_4} .

4.2. Требования, предъявляемые к реакциям осаждения в осадительном титровании

1. Анализируемое вещество должно хорошо растворяться в воде с образованием бесцветного раствора и содержать хотя бы один ион, вступающий в реакцию осаждения с титрантом.

2. Реакции осаждения должны протекать строго стехиометрически; побочные реакции и реакции соосаждения исключаются.

3. Реакция должна протекать практически до конца (99,99 %); осадительное титрование следует применять, если ПР:

- бинарного осадка состава $KtAn < 10^{-8}$;
- осадка состава Kt_2An и $KtAn_2 < 10^{-12}$.

4. Реакция должна протекать быстро, при комнатной температуре, без образования пересыщенных растворов.

4.3. Условия образования и растворения осадков

Осадок выпадает из пересыщенного раствора, то есть если произведение концентраций ионов, способных образовывать малорастворимое вещество, больше величины ПР данного вещества.

Если же произведение концентраций ионов меньше величины ПР, то осадок не образуется, а при внесении в такой раствор твёрдого вещества будет наблюдаться его растворение.

4.4. Влияние различных факторов на растворимость осадков

Пользуясь величинами ПР, можно рассчитать растворимость осадков малорастворимых соединений в присутствии одноимённых ионов. Увеличение концентрации этих ионов в растворе может быть обусловлено добавлением избытка осадителя. Как правило, действие одноимённого иона выражается в резком понижении растворимости.

Так, растворимость AgCl при избытке Cl^- ионов составит

$$S = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{изб}}}$$

На растворимость малорастворимых соединений оказывают влияние соли, не имеющие одноимённых ионов; причём растворимость повышается с увеличением концентрации другой соли. Этот так называемый *солевой эффект* связан с увеличением ионной силы раствора вследствие введения в него других ионов. Это влияние будет различным и будет зависеть от природы добавленной соли, так как ионная сила зависит от величины зарядов ионов.

4.5. Последовательность образования осадков малорастворимых соединений

Если в растворе содержится ряд ионов, способных образовывать малорастворимые соединения с одним и тем же ионом-осадителем, то последовательность выпадения осадков связана с их ПР. Первым выпадает в осадок вещество с меньшим значением ПР.

Например, если в растворе присутствуют Cl^- , Br^- , I^- -ионы, то при осаждении их в виде галогенидов серебра первым осаждается йодид, затем бромид и, наконец, хлорид серебра. Это определяется простым сопоставлением значений ПР этих соединений

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,70 \cdot 10^{-10}; \quad \text{ПР}_{\text{AgBr}} = 7,7 \cdot 10^{-13}; \quad \text{ПР}_{\text{AgI}} = 1,50 \cdot 10^{-16}.$$

Пример. По величине $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$ определите растворимость (моль/дм³ и г/дм³) этого соединения: а) в воде; б) в 0,001 М растворе NaCl .

а) $S = \sqrt{\text{ПР}} = 10^{-5}$ моль/дм³;

$$M_{\text{AgCl}} = 143,5 \text{ г/моль}; \quad S = 10^{-5} \cdot 143,5 = 1,435 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3;$$

б) $S = \frac{\text{ПР}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7}$ моль/дм³.

4.6. Классификация методов осадительного титрования

Методы осадительного титрования классифицируют по типу титранта:

- AgNO_3 – аргентометрия;
- $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ – меркурометрия;
- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ – меркуриметрия;
- H_2SO_4 – сульфатометрия;
- BaCl_2 – бариметрия и т.д.

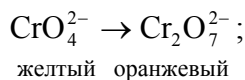
4.6.1. Аргентометрия

Титрант – стандартный раствор AgNO_3 . Метод используют в анализе фармпрепаратов – NaCl , NaBr , NaI , KBr , KI спиртовых растворов J_2 , галогенсодержащих органических веществ, барбитуратов – производных диоксопиримидона и т.д. При этом образуются малорастворимые соли серебра.

В аргентометрии используют различные методы:

1. *Метод Гей-Люссака* – метод равного помутнения. В настоящее время не применяется, так как большая субъективная ошибка.

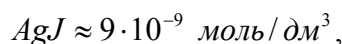
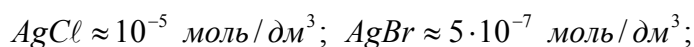
2. *Метод Карла Фридриха Мора* (1806–1879) – прямое титрование. Титрование галогенид-ионов (Cl^- , Br^- , I^-) проводят стандартным раствором AgNO_3 в присутствии осадительного индикатора K_2CrO_4 при $\text{pH} = 6,5 \dots 10,3$, так как в кислой среде



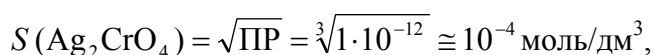
а в сильнощелочной среде титрование невозможно, так как



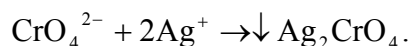
Так как растворимость галогенидов серебра



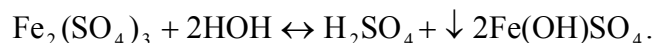
исходя из соответствующих значений ПР, а растворимость



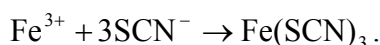
то сначала осаждаются I^- -ионы, и лишь после из осаждения образуется оранжево-красный осадок Ag_2CrO_4 . Точку эквивалентности наблюдают по образованию красного окрашивания, вызываемого образованием Ag_2CrO_4



3. *Метод Якоба Фольгарда* (1834-1909) – обратное титрование. Используют два стандартных раствора: AgNO_3 и NH_4SCN . Титрование проводят в присутствии Fe^{3+} -ионов в кислой среде ($\text{pH} < 1$) для предотвращения гидролиза соли железа(III), используемой в качестве так называемого металлохромного индикатора ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ – железоаммонийные квасцы). Продукты гидролиза этой соли слабо опалесцируют, образуя муть



К анализируемому раствору, содержащему I^- -ионы, добавляют избыток стандартного раствора AgNO_3 , который потом оттитровывают стандартным раствором NH_4SCN в присутствии Fe^{3+} -ионов. До точки эквивалентности протекает реакция $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI}$. После точки эквивалентности лишняя капля NH_4SCN вызывает появление кроваво-красного окрашивания $\text{Fe}(\text{SCN})_3$



4. *Метод Казимира Фаянса* (1887–1975). Основан на применении так называемых адсорбционных индикаторов – органических веществ, которые адсорбируются осадком в точке эквивалентности и окрашивают его, а до точки эквивалентности не адсорбируются (флуоресцеин).

4.6.2. Меркуриметрия

В основе метода – реакция образования малорастворимого Hg_2Cl_2 . Индикатор – дифенилкарбазон, образующий с $[\text{Hg}_2]^{2+}$ осадок синего цвета. Меркуриметрия и меркурометрия применяются редко вследствие ядовитости солей ртути(I) и (II).

4.6.3. Кривые осадительного титрования

Пример. $100 \text{ см}^3 0,1 \text{ н. раствора NaCl} + 0,1 \text{ н. раствора AgNO}_3 \rightarrow \downarrow \text{AgCl}$.

В исходном растворе $p\text{Cl}^- = 1$, так как $[\text{Cl}^-] = 10^{-1}$. Расчёт $p\text{Cl}^-$ в процессе титрования представлен в табл. 9.

9 Расчет $p\text{Cl}^-$ при титровании NaCl раствором AgNO_3

$V_{\text{AgNO}_3}, \text{ см}^3$	$[\text{Cl}^-], \text{ моль-ион/дм}^3$	$p\text{Cl}^-$
50	$\frac{50 \cdot 0,1}{150} = 3,33 \cdot 10^{-2}$	1,48
90	$\frac{10 \cdot 0,1}{190} = 5,26 \cdot 10^{-3}$	2,28
99	$\frac{1,0 \cdot 0,1}{199} = 5 \cdot 10^{-4}$	3,30
99,9	$\frac{0,1 \cdot 0,1}{199,9} = 5 \cdot 10^{-5}$	4,30
100	Образуется AgCl , ПР которого равно $1,7 \cdot 10^{-10}$, $[\text{Cl}^-] = 1,30 \cdot 10^{-5}$	4,88
100,1	Избыток Ag^+ , растворимость AgCl уменьшается $[\text{Ag}^+] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1} = 5,00 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Cl}^-] = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{10^{-4}} = 3,4 \cdot 10^{-6}$	5,46
101	$[\text{Ag}^+] = \frac{1,0 \cdot 0,1}{201} = 4,98 \cdot 10^{-4}$; $[\text{Cl}^-] = 3,4 \cdot 10^{-7}$	6,46

Расчёт $[\text{Cl}^-]$ до точки эквивалентности проводят по формуле

$$[\text{Cl}^-] = c_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}} / V_{\text{общ}},$$

где c_{NaCl} и V_{NaCl} – концентрация и объём раствора NaCl в данный момент титрования.

В точке эквивалентности $[\text{Cl}^-]$ будет определяться величиной ПР $_{\text{AgCl}}$, то есть $[\text{Cl}^-] = \sqrt{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}$.

После точки эквивалентности $[\text{Cl}^-]$ находят по формуле $[\text{Cl}^-] = \text{ПР}_{\text{AgCl}} / [\text{Ag}^+]$

а концентрацию $[\text{Ag}^+]$ - по формуле $[\text{Ag}^+] = c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} / V_{\text{общ}}$.

На основании этих данных строят кривую осадительного титрования (рис. 8).

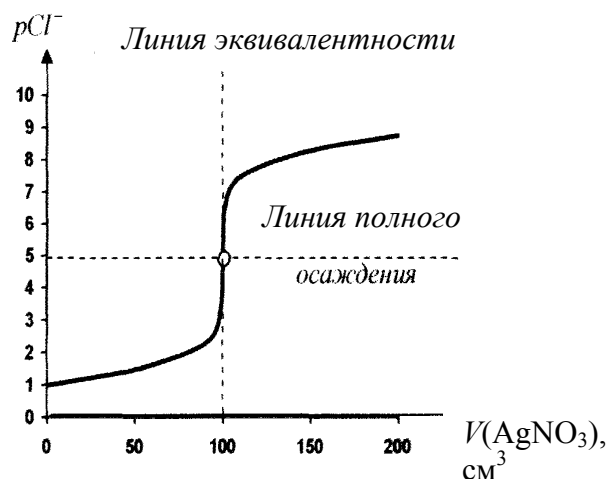


Рис. 8. Кривая осадительного титрования раствора хлорида натрия стандартным раствором нитрата серебра

Рассчитанная кривая несколько отличается от реальной кривой осадительного титрования в силу допущений, принятых при расчётах (например, из-за пренебрежения растворимостью осадка вблизи точки эквивалентности и изменением ионной силы раствора). Однако, соответствующие различия между рассчитанной и реальной кривой осадительного титрования незначительны и непринципиальны; рассчитанная кривая титрования в целом правильно отражает характер реальной кривой титрования.

Пример. Рассчитайте pCl^- при титровании 100 см^3 $0,01 \text{ н.}$ раствора $NaCl$ $0,1 \text{ н.}$ раствором $AgNO_3$ в точках, когда оттитровано: а) 60% ; б) $99,5 \%$.

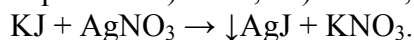
а) $V_3 = 10 \text{ см}^3$.

Прибавлено $6,0 \text{ см}^3$ раствора $AgNO_3$. Осталось в растворе $NaCl - 40 \text{ см}^3$. Общий объём раствора составит $100 + 6 = 106 \text{ см}^3$.

$$[Cl^-] = \frac{0,01 \cdot 40}{106} = 3,8 \cdot 10^{-3}; \quad pCl^- = 2,42.$$

б) $[Cl^-] = \frac{0,01 \cdot 0,5}{109,95} = 4,54 \cdot 10^{-5}; \quad pCl^- = 4,35.$

Пример. Рассчитайте pJ при титровании 100 см^3 $0,1 \text{ н.}$ раствора KJ $0,1 \text{ н.}$ раствором $AgNO_3$ в точках, когда оттитровано: а) 90% ; б) 100% ; в) 102% .



По формуле $n_2 = n_1 V_1 / V_2$, находим эквивалентный объём $AgNO_3$ $V_3 = 100 \text{ см}^3$.

а) прибавлено 90 см^3 раствора $AgNO_3$. В растворе осталось $KJ - 10 \text{ см}^3$. Общий объём раствора составит $100 + 90 = 190 \text{ см}^3$

$$[J] = 10 \cdot 0,1 / 190 = 5,26 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3; \quad pJ = -\lg(5,26 \cdot 10^{-3}) = 3 - \lg 5,26 = 2,28.$$

б) прибавлено 100 см^3 раствора $AgNO_3$. Общий объём раствора 200 см^3 . Образуется AgJ , произведение растворимости которого равно 10^{-16} .

$$[J] = \sqrt{ПР} = \sqrt{10^{-16}} = 10^{-8} \text{ моль/дм}^3; \quad pJ = -\lg 10^{-8} = 8.$$

в) прибавлено 102 см^3 раствора $AgNO_3$. Общий объём раствора 202 см^3 . Образуется избыток Ag^+ , растворимость AgJ уменьшается.

$$V_{\text{изб}}(AgNO_3) = 2 \text{ см}^3; \quad [Ag^+] = 2 \cdot 0,1 / 202 = 9,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3; \\ [J] = 10^{-16} / 9,9 \cdot 10^{-4} = 0,1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3; \quad pJ = -\lg(0,1 \cdot 10^{-12}) = 12 - \lg 0,1 = 13.$$

Растворимость осадка, образующегося в процессе осадительного титрования, сильно влияет на величину скачка титрования. Чем ниже растворимость осадка (чем меньше его произведение растворимости), тем больше скачок на кривой.

Сравним, например, скачки на кривых осадительного титрования 0,1 моль/дм³ растворов KCl, KBr, KI раствором AgNO₃ той же концентрации. При титровании образуются осадки галогенидов серебра AgΓ (Γ⁻ – галогенид-ион) с различной растворимостью (табл. 10).

10 Растворимость галогенидов серебра

Реакция	PP _{AgΓ}	pΓ ⁻ в ТЭ	Скачок ΔpΓ ⁻
$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	4,875	-2
$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	6,14	-4
$Ag^+ + J^- \rightarrow AgJ$	$8,3 \cdot 10^{-17}$	8,04	-8

Рассчитанные величины скачка титрования увеличиваются при переходе от наиболее растворимого хлорида серебра к наименее растворимому йодиду серебра, что иллюстрируется кривыми титрования на рис. 9.

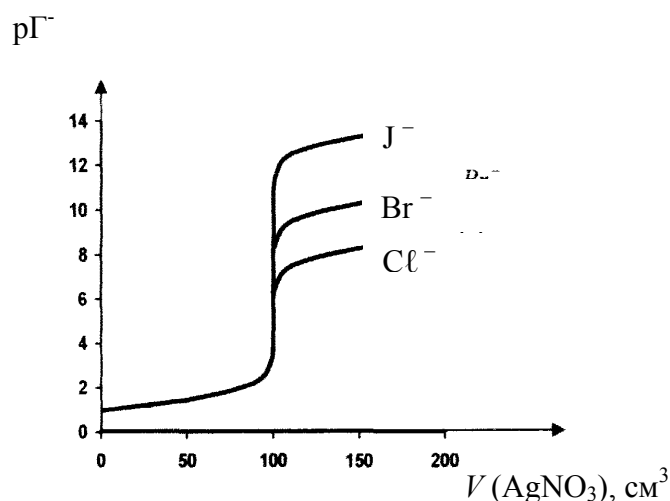


Рис. 9. Сравнение кривых титрования 0,1 н. растворов KCl, KBr, KI 0,1 н. раствором нитрата серебра

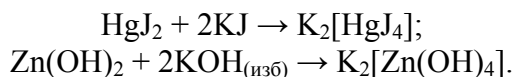
Анализ кривой титрования:

1. Кривая симметрична относительно точки эквивалентности.
2. Скачок титрования ($\approx 3,8 \dots 6,2$) зависит от:
 - концентрации реагентов: чем меньше концентрация, тем меньше скачок титрования;
 - растворимости осадка: чем меньше растворимость, тем больше скачок (у AgJ больше, чем у AgCl);
 - температуры: чем больше температура, тем меньше скачок титрования, так как с повышением температуры растворимость, как правило, увеличивается.

5. Комплексометрическое титрование

С методами осаждения тесно связаны методы, основанные на реакциях комплексо-

образования, так как реакции осаждения часто сопровождаются реакциями комплексообразования и наоборот



Основополагающими работами в этой области были работы А. Вернера, Александра Абрамовича Гринберга (1898–1966), Л.А.Чугаева. Существенную роль в химии новых комплексонов сыграли исследования Н.М. Дятловой, В.Я. Темкиной, Н.Д. Колпаковой.

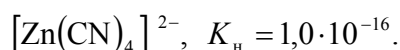
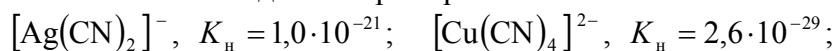
Комплексонометрическое титрование – метод титриметрического анализа, основанный на использовании реакций комплексообразования между определяемым компонентом анализируемого раствора и титрантом, сопровождающийся образованием устойчивых внутрикомплексных (клетневидных) солей. Метод применяют для определения катионов металлов-комплексообразователей.

Реакции, используемые в этом методе, должны удовлетворять тем же требованиям, которые предъявляются к реакциям в титриметрическом анализе. Это значит, что реакции должны протекать быстро, строго стехиометрично; иметь характеристики, необходимые для обнаружения точки эквивалентности при помощи различных способов, должны протекать практически до конца, т.е. не меньше, чем на 99,99 %.

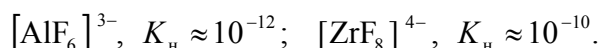
5.1. Классификация методов комплексонометрии

Методы комплексонометрии классифицируют в зависимости от природы реагента или образующихся комплексов.

1. *Цианометрия* – метод, основанный на использовании реакций образования растворимых, устойчивых, слабодиссоциирующих цианидных комплексов металлов, содержащих CN^- -группы в качестве лигандов. Например



2. *Фторометрия* – метод основан на реакциях образования фторидных соединений металлов. Например:



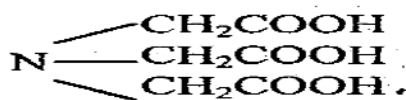
3. *Комплексонометрия*, или комплексонометрическое титрование – метод, основанный на использовании реакций образования *комплексонатов* – комплексных соединений катионов металлов с комплексонами.

5.2. Комплексоны

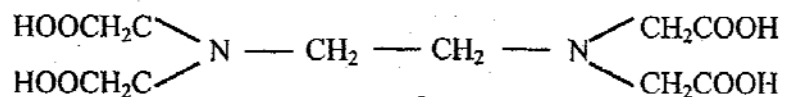
Впервые этот термин ввел в науку в 1945 г. Герольд Карл Шварценбах (1904-1978). Большие потенциальные возможности комплексонометрического титрования были реализованы после того, как начали применять в качестве реагентов аминополикарбоновые кислоты, которые содержат донорные атомы азота и кислорода.

Органические реагенты, которые образуют с ионами металлов устойчивые и растворимые в воде внутрикомплексные (клетневидные, хелатные) соединения состава 1:1, называются *комплексонами*. Образующиеся при этом соединения называются *комплексонатами*. Хорошо известными комплексонами являются производные аминокислот. Простейший из них – комплексон I.

Комплексон I – это трехосновная нитрилтриуксусная кислота (НТА)

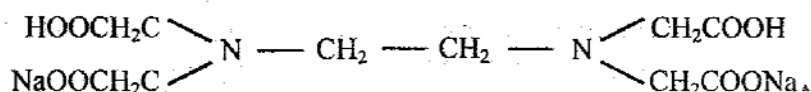


Наибольшее значение имеет этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) – комплексон II



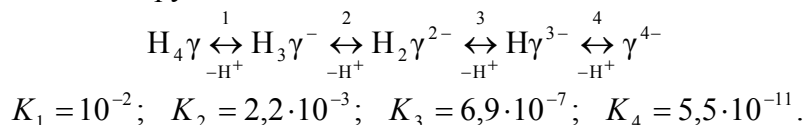
Этот реагент образует шестидентантный лиганд, поскольку он может координироваться с ионом металла двумя атомами азота и четырьмя атомами кислорода карбоксильных групп. Комплексон II – это четырехосновная кислота и обозначается обычно H_4E , где E^{4-} – этилендиаминтетраацетат-ион.

На практике применяют её динатриевую соль, комплексон III, или трилон Б



5.3. Влияние pH на устойчивость комплексонатов металлов

Комплексоны диссоциируют по схеме

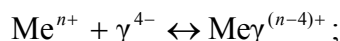


По этим константам можно рассчитать соотношение форм H_4E при любом выбранном значении pH. Зависимость величины α -мольной доли ионов E^{4-} от pH представлена в табл. 11.

11 Зависимость α от pH

pH	1	3	5	7	9	11	13
α	$2,1 \cdot 10^{-18}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	0,85	1,0

С ростом pH $[\text{E}^{4-}]$ увеличивается. При $\text{pH} \geq 12$ H_4E присутствует в форме E^{4-} . В общем виде реакцию комплексообразования можно записать так

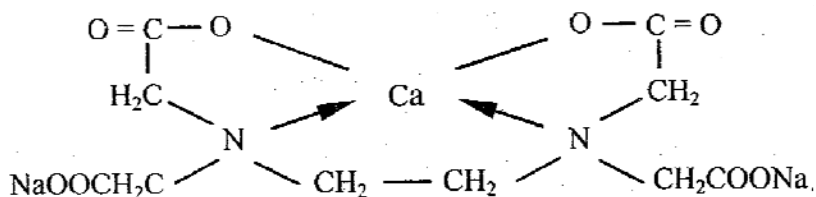


$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{MeE}^{(n-4)+}]}{[\text{Me}^{n+}][\text{E}^{4-}]}$$

Реакции комплексонов с ионами металлов протекают в строго эквивалентных от-

ношениях, что используется для количественного определения многих катионов (Ca^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и т.д.).

Строение внутрикомплексной соли кальция можно представить следующим образом:



Образующиеся соединения отличаются достаточно малыми величинами $K_{\text{н}}$ (например: для $\text{Ca}^{2+} - 10^{-10}$, $\text{Zn}^{2+} - 10^{-16}$, $\text{Fe}^{3+} - 10^{-25}$).

При этом устойчивость комплексов щелочных металлов очень мала, а щелочноземельных металлов существенно меньше, чем переходных металлов. Чем выше заряд иона металла, тем более устойчивый образуется комплекс, то есть соли Fe(III) образуют более устойчивые комплексы, чем соли Fe(II) . Устойчивость комплексов ЭДТА в растворах зависит от природы раствора, ионной силы, температуры, кислотности раствора и его химического состава. В качестве титранта используют 0,05; 0,025 н. растворы трилона Б. pH раствора регулируют буферными растворами ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$).

Прямое комплексометрическое титрование применяют для определения содержания магния, кальция, цинка, свинца, висмута в лекарственных препаратах, для контроля жёсткости воды, при раздельном определении Ca^{2+} и Mg^{2+} в различных природных объектах, а также определения содержания никеля в легированных сплавах. Используя обратное титрование, можно определить не только Me^{n+} -ионы, но и анионы. Так, для определения содержания SO_4^{2-} -ионов можно использовать этот метод. К исследуемому раствору, содержащему SO_4^{2-} -ионы добавляют избыток стандартного раствора соли бария, который потом титруют стандартным раствором трилона Б.

5.4. Металлохромные индикаторы (металлоиндикаторы)

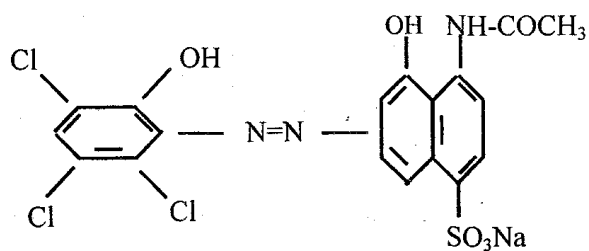
Металлоиндикаторы – это органические реагенты, обратимо изменяющие окраску под влиянием Me^{n+} -ионов. Индикаторы комплексометрии также образуют с ионами внутрикомплексные соли, которые по условиям титрования должны быть менее устойчивы по сравнению с комплексами ионов данного металла; причём цвет комплексов должен отличаться от цвета свободного индикатора. Соотношение устойчивости

$$\frac{\text{Me} \gamma}{\text{Me Ind}} \geq 10^4.$$

В качестве индикаторов в комплексометрии применяют красители: мурексид, кислотный хром тёмно-синий, кислотный хромоген чёрный специальный (эрихром чёрный Т) и др. Последние два в щелочной среде имеют синюю окраску. Ионы кальция, магния и ряда других металлов образуют с индикаторами внутрикомплексные соединения (Me Ind), окрашенные в вишнёво-красный цвет. По ходу титрования образуются более устойчивые комплексы металлов состава $\text{Me} \gamma^{(n-4)+}$.

Вблизи точки эквивалентности, когда оттитрованы все ионы металлов, трилон Б взаимодействует с комплексом Me Ind и разрушает его; раствор приобретает синюю окраску индикатора.

Кислотный хром тёмно-синий–2-(2-оксифенилазо)-1,8-диокси-нафталин-3,6-дисульфокислота относится к группе азокрасителей



Анион при $\text{pH} > 9,3$ в водном растворе окрашен в синий цвет, а комплексы с Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} окрашены в красный цвет.

Мурексид – однозамещённая аммонийная соль пурпурной (5,5'-нитрилобарбитуровой) кислоты. Цвет раствора индикатора зависит от pH среды: при $\text{pH} > 10,3$ – лиловый (сине-фиолетовый). Комплексы катионов металлов с мурексидом окрашены в различные цвета. Например, Ca^{2+} – красного, Ni^{2+} – жёлтого цвета.

5.5. Кривые комплексонометрического титрования. Скачок титрования

В качестве примера рассмотрим титрование Ca^{2+} -ионов раствором ЭДТА при различных значениях pH . Зависимость $\text{pCa}^{2+} = -\lg[\text{Ca}^{2+}]$ от объёма титранта представлена на рис. 10.

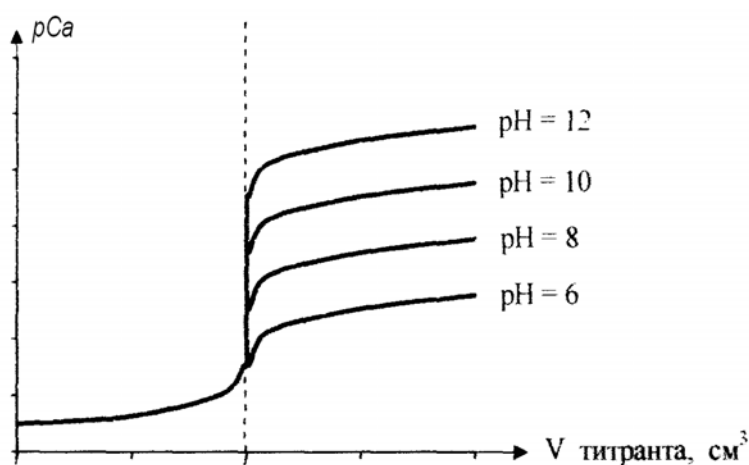


Рис. 10. Кривая титрования Ca^{2+} -ионов раствором ЭДТА при различных pH

Как видно из кривой титрования Ca^{2+} раствором ЭДТА при $\text{pH} = 6$ скачка практически нет. Скачок титрования увеличивается с ростом pH .

Зависимость скачка титрования от K_n комплексоната (pK) и от природы Me^{n+} -ионов представлена на рис. 11 и 12.

Анализ кривых комплексонометрического титрования:

- чем больше скачок титрования, тем увереннее можно фиксировать конечную точку титрования визуальным индикаторным методом;

- чем меньше K_n комплексоната металла, тем больше скачок титрования; для малоустойчивых комплексоноватов щелочных металлов данный метод не применим;

- концентрация реагентов (титруемого катиона металла и титранта) существенно влияет на величину скачка титрования; он растёт с увеличением концентрации; при концентрации ионов металла $\leq 10^{-5}$ моль/дм³ скачок отсутствует;

- на скачок титрования резко влияет pH титруемого раствора: изменяя pH , можно определять отдельно смеси катионов различных металлов; например, при $\text{pH} = 2$ комплексонометрически можно определить Fe(III) и Zr(IV) в присутствии Me^{2+} -ионов; этим методом, изменяя pH раствора, можно проводить раздельное определение

Ca²⁺-ионов и суммы Ca²⁺ и Mg²⁺-ионов (общей жёсткости воды).

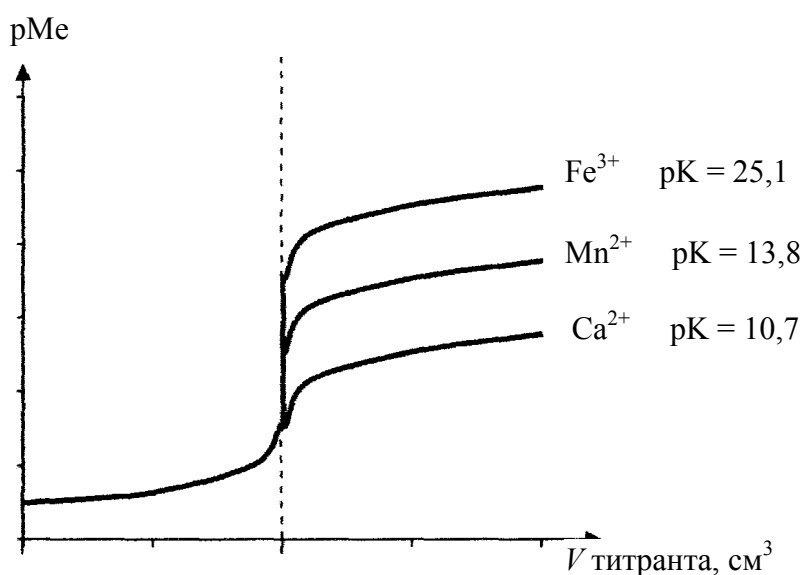


Рис. 11. Кривая титрования различных Meⁿ⁺-ионов раствором ЭДТА

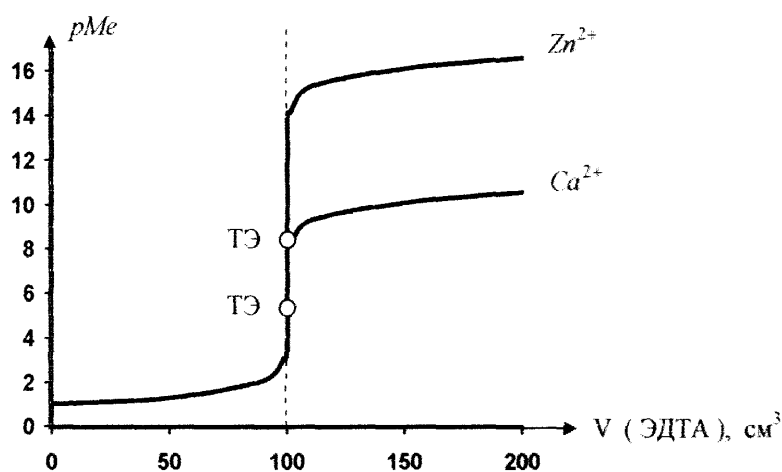


Рис. 12. Кривые комплексонометрического титрования 100 см³ 0,1 н. растворов, содержащих катионы Ca²⁺ или Zn²⁺ 0,1 н. раствором ЭДТА при pH = 4

6. Окислительно-восстановительное (Red-Ox)-титрование

Методы окислительно-восстановительного (ОВ) титрования или red-ox-методы – это титриметрические методы, основанные на использовании окислительно-восстановительных реакций. Обычно их классифицируют следующим образом.

1. По характеру титранта:
 - *оксидиметрические* – методы определения восстановителей с применением титранта-окислителя;
 - *редуктометрические* – методы определения окислителя с применением титранта-восстановителя.
2. По природе реагента (титранта), взаимодействующего с определённым веществом:
 - KMnO₄ – перманганатометрия;

- KBrO_3 – броматометрия;
- KJ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – йодометрия;
- J_2 – йодиметрия;
- Br_2 – бромометрия;
- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ – цериметрия.

6.1. Условия проведения окислительно-восстановительного титрования

Реакция должна протекать практически до конца. Окислительно-восстановительная реакция идёт тем полнее, чем больше константа равновесия, которая определяется соотношением

$$\lg K = \frac{n(E_1 - E_2)}{0,059},$$

где E_1 и E_2 – стандартные ОВ потенциалы окислителя и восстановителя; n – число электронов, отдаваемых восстановителем окислителю. При значении $K \gg 10^8$ реакция протекает не менее, чем на 99,99 %.

Реакция должна протекать быстро. Для ускорения реакции растворы иногда нагревают или проводят титрование в присутствии катализатора.

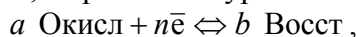
Реакция должна протекать стехиометрически, побочные процессы должны быть исключены.

Конечная точка титрования (КТТ) должна определяться точно и однозначно либо с индикаторами, либо без них.

В ОВ титровании применяется прямое, обратное и заместительное титрование.

6.2. Уравнение Нернста

Для обратимой ред-ок-системы, выражаемой уравнением



величина ОВ потенциала (E) определяется уравнением

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Окисл}]^a}{[\text{Восст}]^b} \right),$$

где E – ОВ потенциал, В; E^0 – стандартный ОВ потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·град); T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, равное 96 500 Кл; $[\text{Окисл}]$ – концентрация окисленной формы, моль/дм³; $[\text{Восст}]$ – концентрация восстановленной формы, моль/дм³.

Если в реакции принимают участие H^+ -ионы, то значение E зависит от $[\text{H}^+]$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Окисл}]^a [\text{H}^+]^m}{[\text{Восст}]^b} \right).$$

Если заменить константы их числовыми значениями и перейти от \ln к \lg , то при $T = 298 \text{ К}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) уравнение примет вид

$$E = E^0 + 0,059 \lg \left(\frac{[\text{Окисл}]^a [\text{H}^+]^m}{[\text{Восст}]^b} \right).$$

Таким образом, потенциал ОВ системы зависит от природы реагирующих веществ (E^0), температуры, концентрации окисленной и восстановленной форм, а также концентрации H^+ -ионов (табл. 12).

12 Окислительно-восстановительные потенциалы некоторых систем

Система	E^0 , В
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow \downarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0,60
$MnO_4^- + 1e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,56
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow Br_2 + 6H_2O$	+1,52
$2BrO_3^- + 6H_2O + 6e^- \rightarrow Br_2 + 12OH^-$	+0,50
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,36
$Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$Cu^{2+} + 1e^- \rightarrow Cu^+$	+0,16
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,77
$H_2O_2 - 2e^- \rightarrow O_2 + 2H^+$	+0,68

При 25 °С коэффициент $\frac{RT}{F} = 0,059$; при 30 °С – 0,060, то есть температура не

очень сильно влияет на потенциал. Более существенное влияние температура оказывает на энергию активации, скорость и механизм ОВ реакции. Бывают реакции, когда H^+ -ионы в реакции не участвуют, а рН влияет на потенциал системы. Помимо этих факторов существенное влияние на потенциал и направление окислительно-восстановительной реакции оказывает эффект комплексообразования и образование малорастворимых соединений.

Рассмотрим *эффект комплексообразования*. Потенциал редокс-пары, например M^{3+}/M^{2+} , в отсутствие комплексообразования при 25 °С будет определяться уравнением

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Окисл]^a [H^+]^m}{[Восст]^b} \right)$$

При комплексообразовании с лигандом L активность иона M^{3+} уменьшается $M^{3+} + L^{z-} = ML^{3-z}$, и уравнение Нернста примет выражение

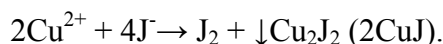
$$E_{M^{3+}/M^{2+}} = E_{M^{3+}/M^{2+}}^0 - 0,059 \lg \left(\frac{1}{K_H} \right),$$

где K_H – константа нестойкости комплексного иона.

Добавление в ред-окс-систему комплексообразующих агентов, которые образуют с ионами окисленной и восстановленной формы комплексные соединения, отличающиеся малыми константами нестойкости, обуславливает уменьшение концентрации простых ионов окислителя или восстановителя. Если ионы окисленной формы закомплексованы сильнее, чем ионы восстановленной формы, то потенциал системы уменьшается, и наоборот.

Таким образом, комплексообразование, вызывая изменения концентрации свободных ионов окисленной или восстановленной форм, избирательно обуславливает изменение потенциалов ред-окс-систем.

Типичным примером влияния величины ПР образующегося малорастворимого соединения является реакция, которая используется для количественного определения Cu^{2+} -ионов



Стандартный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ составляет 0,159 В, а пары $\text{J}_2/2\text{J}^-$ равен 0,536 В. Сравнение этих цифр показывает, что ионы Cu^{2+} не могут окислить J^- в растворе. Однако, Cu^+ и J^- образуют малорастворимое соединение CuJ , что резко снижает концентрацию ионов Cu^+ (произведение растворимости CuJ равно $1,1 \cdot 10^{-12}$). Активность ионов Cu^+ становится равной

$$a_{\text{Cu}^+} = [\text{Cu}^+] = \frac{\text{ПП}_{\text{CuJ}}}{[\text{I}^-]}.$$

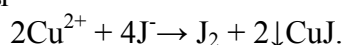
Уравнение Нернста примет выражение

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuJ}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 - 0,059 \lg \text{ПП}.$$

Численное значение $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuJ}}^0$ составляет

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuJ}}^0 = 0,159 + 0,059 \cdot 11,96 = 0,865 \text{ В}.$$

Это число намного превышает стандартный потенциал пары $\text{J}_2/2\text{J}^-$ поэтому ионы Cu^{2+} легко окисляют иодид-ионы



Новая ред-окс-пара $\text{Cu}^{2+}/\text{CuJ}$ обладает существенно иным потенциалом по сравнению с потенциалом пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Таким образом, если окисленная форма образует малорастворимое соединение, то окислительно-восстановительный потенциал уменьшается и, если малорастворимое соединение образует восстановленная форма, то потенциал системы увеличивается.

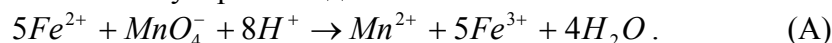
Окислитель – вещество с большим значением E^0 . Меняя соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм, а также концентрацию H^+ -ионов, можно изменить E в широких пределах, а, следовательно, направить реакцию в нужную нам сторону.

6.3. Константа равновесия окислительно-восстановительных реакций

Рассмотрим реакцию



или в сокращённом ионно-молекулярном виде



Рассчитаем

$$K_{\text{MnO}_4^-/\text{Fe}^{2+}} = \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{H}^+]^8}.$$

В реакции участвуют две пары: $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; $E_1 = 1,51 \text{ В}$, $E_2 = 0,77 \text{ В}$, $E_1 > E_2$, поэтому KMnO_4 – окислитель; FeSO_4 – восстановитель.

Для равновесной ОВ реакции имеем ΔG^0 – изменение свободной энергии

$$-\Delta G^0 = RT \ln K; \quad -\Delta G^0 = nF(E_1 - E_2),$$

или

$$RT \ln K = nF(E_1 - E_2); \quad \ln K = \frac{nF(E_1 - E_2)}{RT}.$$

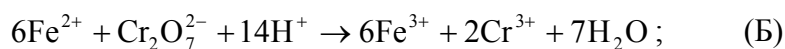
Для данной реакции
$$\ln K = \frac{5 \cdot (1,51 - 0,77)}{0,059} = 62,7$$

и константа равновесия

$$K_{\text{MnO}_4^-/\text{Fe}^{2+}} = 1,7 \cdot 10^{27}.$$

Эта константа показывает полноту протекания реакции. Чем она больше, тем полнее протекает реакция. Для того чтобы узнать пригодна та или иная ОВ реакция для количественных определений, следует рассчитать её константу равновесия. Чем больше разность $E_1 - E_2$, тем энергичнее протекает реакция.

Пример.



$$\ln K = \frac{6 \cdot (1,33 - 0,77)}{0,059} = 57;$$

$$K \cong 5,7 \cdot 10^{24}.$$

Реакция (Б) протекает менее полно, чем реакция (А).

6.4. Сопряженные (индуцированные) реакции

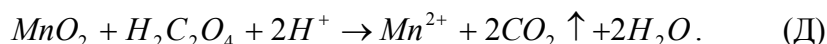
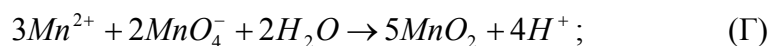
Прямой зависимости между полнотой протекания реакции и скоростью окислительно-восстановительной реакции нет. Последняя не зависит от величины E . Окислительно-восстановительная реакция протекает в несколько стадий и скорость её определяется самой медленной стадией. При ОВ реакциях возможно образование катализатора в процессе протекания реакции. Это явление называется *автокатализом*. В результате многостадийного протекания ОВ реакций образуются неустойчивые промежуточные соединения.

Реакция, вызванная какой-либо другой реакцией, протекающей в том же растворе, называется *сопряженной (индуцированной)*.

Так, реакция



сама по себе невозможна. Однако KMnO_4 содержит примеси Mn^{2+} и MnO_2 , которые обуславливают реакции (Г) и (Д)



В результате реакция (В) ускоряется. Вещество, участвующее в двух реакциях (В) и (Г), – KMnO_4 – называется *актором*. Вещество, непосредственно реагирующее с актором под влиянием *индуктора* (Mn^{2+}), называется *акцептором* ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Химизм сопряжённых реакций, который изучал Николай Александрович Шилов (1872–1930), очень сложен и не всегда точно установлен.

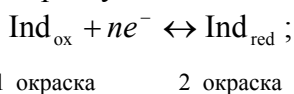
6.5. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования

В ряде случаев ОВ титрования точку эквивалентности фиксируют по изменению окраски титруемого раствора, вызываемой избытком окрашенного стандартного раствора. Кроме того, могут быть использованы в методах окисления-восстановления так называемые *ред-ок-индикаторы*, которые изменяют окраску в зависимости от величины E . Наиболее широко для фиксирования точки эквивалентности применяют физико-химические методы.

В качестве стандартного раствора в перманганатометрии применяют раствор KMnO_4 , который обладает наиболее высокой окислительной активностью в кислой среде $E = 1,51$ В. Здесь индикатор – сам реактив, который в кислой среде обесцвечивается. В

случае применения сильно разбавленных растворов или титрования окрашенных растворов в качестве индикатора используется дифениламин – ОВ индикатор.

Обратимые ОВ индикаторы – органические соединения, имеющие в окисленной и восстановленной форме различную окраску



$$E_{\text{Ind}} = E_{\text{Ind}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]} .$$

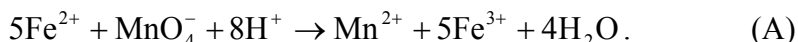
Изменение окраски индикатора зависит от соотношения концентрации Ind окисленной и восстановительной формы. Как и для кислотно-основных индикаторов человеческий глаз воспринимает окраску раствора той формы индикатора, концентрация которой приблизительно в 10 раз больше концентрации другой формы того же индикатора, то есть при $[\text{Ind}_{\text{ox}}]/[\text{Ind}_{\text{red}}] = 10$ раствор принимает окраску окисленной формы и наоборот. При $n = 1$ и отношении 10:1 или 1:10 интервал перехода индикатора рассчитывают по формуле

$$E_{\text{Ind}} = E_{\text{Ind}}^0 \pm 0,059/n .$$

Другим примером обратимых red-ox-индикаторов является свежеприготовленный раствор крахмала, который окрашивается в синий цвет в присутствии йода.

6.6. Кривые окислительно-восстановительного титрования

Процесс окислительно-восстановительного титрования можно изобразить графически как изменение окислительно-восстановительного потенциала E раствора в процессе титрования. Рассмотрим реакцию, протекающую по уравнению



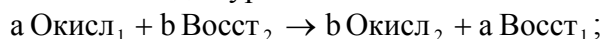
Предположим, что для титрования взято 100 см^3 0,1 н. раствора соли Fe^{2+} . В качестве титранта используем 0,1 н. раствора KMnO_4 . Эквивалентный объём KMnO_4 равен 100 см^3 . Расчёт потенциала E .

1. В процессе титрования до точки эквивалентности по формуле

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} ,$$

где $E^0 = 0,77 \text{ В}$.

2. В точке эквивалентности для уравнения



$$E = \frac{(bE_1^0 + aE_2^0)}{(a + b)} ,$$

где $a = 1$; $b = 5$; $E_1 = 1,51 \text{ В}$; $E_2 = 0,77 \text{ В}$.

3. После точки эквивалентности

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 + (0,059/5) \cdot \lg ([\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}]) ,$$

так как $[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/дм}^3$.

Полученные значения E представлены в табл. 13.

13 Титрование раствора Fe(II) раствором KMnO_4

Прибавлено KMnO_4 , cm^3	Соотношение концентраций	E , В
<i>До точки эквивалентности</i>		
90,0	$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 90/10 \approx 10$	0,83
99,0	$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 99/1 \approx 100$	0,89
99,9	$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 99,9/0,1 \approx 1000$	0,94
100,0	$E = (5 \cdot 1,51 + 0,77)/(1 + 5)$	1,39
<i>После точки эквивалентности</i>		
100,1	$[\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}] = 0,1/100 = 0,00$	1,47
101,0	$[\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}] = 1,0/101 = 0,01$	1,49

На основании этих данных строят кривую титрования (рис. 13).

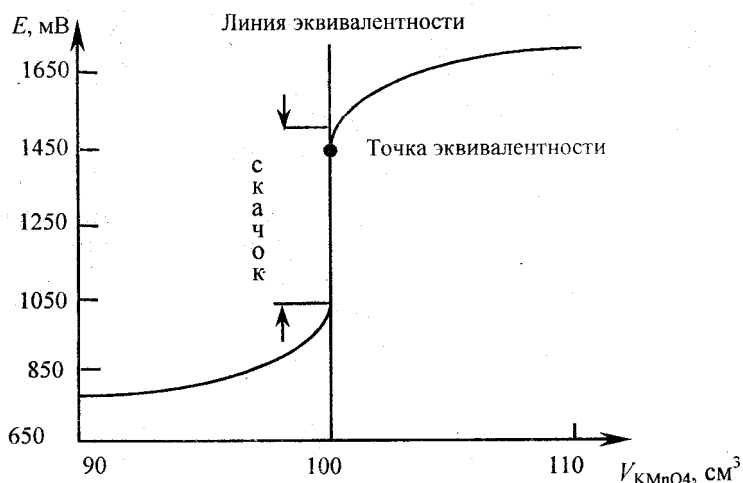
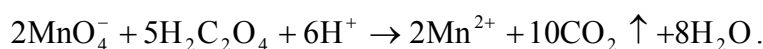


Рис. 13. Кривая титрования 0,1 н. раствора FeSO_4 0,1 н. раствором KMnO_4

Кривая так же, как и в методе нейтрализации имеет скачок титрования (скачок E). В отличие от метода нейтрализации здесь точка эквивалентности может быть расположена не в середине скачка. Скачок E в данном случае наблюдается в интервале значений E от 1,47 до 0,94 и равен 0,53 В. При особо точных определениях необходимо учитывать процессы комплексообразования, осаждения, которые могут протекать в окислительно-восстановительных системах и оказывать влияние на окислительно-восстановительные потенциалы.

6.7. Перманганатометрия

Титрант – 0,1; 0,05 н. раствор KMnO_4 , стандартизацию раствора которого проводят по стандартному раствору щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на основе реакции



Водные растворы KMnO_4 неустойчивы вследствие протекания реакции



Эта реакция ускоряется при действии света, поэтому раствор KMnO_4 хранят в склянках из тёмного стекла. Условия титрования: среда – сильно кислая (H_2SO_4), нагревание ($60 \dots 80 \text{ }^\circ\text{C}$), медленное титрование (особенно в начале), индикатор – титрант KMnO_4 . Для определения восстановителей применяют прямое титрование. Используя обратное титрование, определяют содержание окислителей.

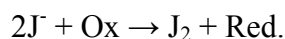
Перманганатометрия – один из самых распространённых методов ОВ титрования.

Достоинства метода: титрование проводится без индикатора, высокое значение ОВ потенциала в кислой среде (+1,51 В) позволяет определять большое количество веществ с меньшим значением E ; доступность титранта.

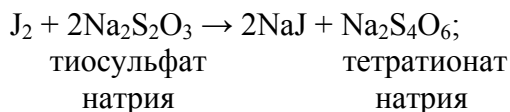
Недостатки метода: невозможность приготовления стандартного раствора титранта по точной навеске, его нестабильность при хранении, необходимость строгого соблюдения условий проведения титрования, регламентируемых соответствующей методикой.

6.8. Йодометрия

В основе метода реакция

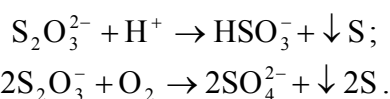


J^- -ион – сильный восстановитель, однако растворы KJ в качестве титрантов не применяются, так как они неустойчивы и окисляются на воздухе, поэтому обычно к анализируемому раствору окислителя добавляют избыток KJ . J_2 выделяющийся в количестве, эквивалентном количеству вступившего в реакцию окислителя, оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия

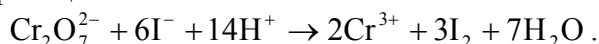


$$n_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n_3(\text{O}_2) = n_3(\text{Ox}).$$

Титрант – стандартный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1 н.; 0,05 н.; 0,02 н.). Готовить по точной навеске нельзя, так как при хранении $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обезвоживается. Растворы тиосульфата неустойчивы, так как происходят реакции на свету и в присутствии микроорганизмов



Стандартизацию раствора тиосульфата натрия проводят по стандартному раствору окислителя (KBrO_3 , чаще $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), используя метод обратного титрования. При этом протекают следующие реакции



Выделившийся йод титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала – индикатора. Стандартный раствор хранят в склянках из тёмного стекла в темном месте.

Метод применяют для определения окислителей, таких как H_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2 , Cu(II) , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, J_2 и т.д.

«Создание нового прибора часто имеет не меньшее значение, чем крупное открытие.

Работа по созданию новых приборов должна
цениться не меньше, чем любое научное
исследование»
Мстислав Всеволодович Келдыш (1878-1965)

III. Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа

Инструментальные методы анализа используют зависимость между физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом. Физические свойства измеряются с помощью приборов – "инструментов" – отсюда их название.

Достоинства этих методов:

- возможность автоматизации;
- низкий предел обнаружения ($1 \dots 10^{-9}$ мкг) и малая предельная концентрация до 10^{-12} г/см³;
- высокая чувствительность – величина тангенса угла наклона градуировочной кривой зависимости физического параметра (ось ординат) от концентрации (ось абсцисс). Чем больше тангенс угла, тем чувствительнее метод, то есть для получения одинакового изменения физического свойства требуется меньшее изменение концентрации или количества определяемого вещества;
- высокая селективность;
- малая продолжительность.

Недостатки:

- воспроизводимость хуже классических методов;
- погрешности $\pm 5,0\%$ (в классических методах: $0,1 \dots 0,5\%$);
- сложность аппаратуры, её высокая стоимость.

«Мы накануне полной реорганизации
наших лабораторий, фабрик и заводов;
физические методы позволят вести определение
с исключительной быстротой, измеряемой минутами
или часами, а химические лаборатории будущего
постепенно сменяют свои колбы и стаканы на новую
аппаратуру физического кабинета»
Александр Евгеньевич Ферсман (1883-1945)

1. Физические методы анализа

Физические методы анализа основаны на использовании зависимости физических свойств вещества от их химического состава. Наиболее распространены из них:

1. Спектральный анализ, основанный на исследовании спектров поглощения и испускания исследуемого вещества. Таким методом установлен состав Солнца и звезд. По интенсивности характеристических спектральных линий судят о количественном составе (Роберт Бунзен (1811-1899) и Константин Сигизмундович Кирхгоф (1764-1833), 1859).



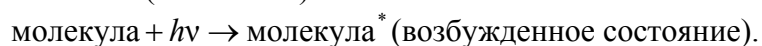
Роберт Бунзен (1811-1899) Константин Кирхгоф (1764-1833)

Излучение света нагретыми твёрдыми телами можно наблюдать довольно часто. Когда нагревают кусок стали, то он вначале раскаляется и испускает красный свет; при более высокой температуре свечение становится белым. Этот белый свет состоит из всех цветов видимого спектра. Такое излучение называется непрерывным. Если нагревать кристаллы NaJ, то они испускают желтый свет, то есть в состав этого излучения входит лишь несколько характеристических типов излучения – Na⁺.

Природа излучения различна для различных веществ. Наиболее часто наблюдается линия испускания, соответствующая переходу из первого возбуждённого состояния в основное, то есть в состояние с наименьшей энергией. Подобную линию называют резонансной.

Преимущества метода: низкий предел обнаружения (до 10⁻⁵ %), экспрессность, для анализа требуется небольшое количество вещества, возможность проведения анализа на расстоянии (натриевый пояс Земли на расстоянии 80 км от поверхности был обнаружен этим методом). Однако по точности он уступает классическим методам.

2. *Люминесцентный анализ* основан на зависимости интенсивности люминесценции (свечения) от концентрации вещества. Зависимость впервые установил русский учёный Сергей Иванович Вавилов (1891–1951):



Сергей Иванович Вавилов (1891–1951)

Реакцию можно осуществить за счёт: света – фотолюминесценция; рентгеновских лучей – рентгенолюминесценция; радиоактивного излучения – радиолюминесценция; химических реакций – хемилюминесценция. Методы, обладая очень низким пределом обнаружения (10⁻⁶...10⁻⁸ %, иногда до 10⁻⁹ %) оказались весьма эффективными при анализе редких и

рассеянных элементов, высокочистых веществ (ИРЕА, Евгений Александрович Божевольнов (1916–1975)). Божевольнов говорил, что применять химические методы для анализа высокочистых веществ равносильно определению веса шерсти верблюда путем взвешивания его до и после стрижки.

3. **Рефрактометрия** – зависимость показателя преломления от концентрации. Преломление (рефракция) – изменение направления прямолинейного распространения при переходе из одной среды в другую, при этом происходит взаимодействие света со средой.

Рефрактометрия – измерение преломления света, которое оценивается величиной показателя преломления. Метод отличается простотой выполнения и обеспечивает точность до 10^{-3} %, поэтому находит широкое применение.

При определении содержания жиров в пищевых продуктах (зерно, зернобобовые и продукты их переработки, хлебобулочные изделия и т.д.) применяют рефрактометрический метод. Метод основан на извлечении жира из навески изделия α -бромнафталином или α -хлорнафталином. Процент жира определяют по разности коэффициента преломления растворителя и раствора жира в растворителе (табл. 14).

14 Физические свойства жира

Жир	Коэффициент преломления	Плотность, г/см ³
Подсолнечное масло	1,4748	0,919
Коровье масло	1,4605	0,920
Маргарин	1,4690	0,928
Арахисовое масло	1,4696	0,917

Для смеси жиров или неизвестного жира плотность принимается равной 0,920 г/см³.

4. **Денсиметрия** – зависимость плотности от концентрации (царь Гиерон поручил физику Архимеду (287–212 гг. до н. э.) определить состав золотой короны. Архимед по плотности определил, что она состоит не из чистого золота, а из сплава золота и серебра.*

Определение проводят с помощью денсиметра (ареометра). Имеются таблицы зависимости концентрации от плотности растворов различных кислот, оснований и солей. Метод находит широкое применение в аналитической химии, так как от концентрации реагентов зависят многие параметры протекания химических реакций.

По изменению плотности костей судят об их состоянии при лечении остеопороза.

5. **Рентгеноструктурный анализ** – для исследования веществ используют рентгеновские лучи (анализ сплавов, металлов, строительных материалов).

6. **Магнитная спектроскопия.** В последнее время метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) нашли широкое применение в аналитической химии. ЯМР основан на использовании обусловленного ядерным магнетизмом резонансного поглощения электромагнитных волн исследуемым веществом. ЭПР – использование явления резонансного поглощения электромагнитных волн парамагнитными частицами в постоянном магнитном поле.

7. **Атомно-абсорбционный метод** основан на способности атомов металлов в газах пламени поглощать световую энергию при определенном значении длины волны. Атомно-абсорбционный метод позволяет определять примеси до 10^{-12} %. Около 70 % элементов периодической системы Д.И. Менделеева определены этим методом. Одна из японских фирм изготавливает приборы, позволяющие одновременно определять 71 элемент (данные 1978 г.).

2. Физико-химические методы анализа

Особенно велика их роль в экологическом мониторинге. Лишь современные методы анализа, как спектроскопические, электрохимические, хроматографические и другие (среди них отметим масс-спектрометрию), позволяют достигать необходимых низких пределов обнаружения, высокой чувствительности и избирательности определений. Ввиду важности этой проблемы многие фирмы насыщают рынок приборами простыми и сложными, специально приспособленными для решения задач мониторинга различных объектов.

Физико-химические методы анализа основаны на изменении физических свойств исследуемой системы, происходящих в результате определённых химических реакций.

Обычно этот анализ проводят титрованием.

В основе термометрического титрования – изменение температуры в процессе титрования реакционной смеси, находящейся в термически изолированном сосуде.

Радиометрическое титрование – изменение радиоактивности какого-либо компонента исследуемой системы в процессе протекания аналитической реакции.

Электрохимические, оптические, хроматографические методы анализа более подробно рассмотрим далее.

В последнее время в аналитической практике используют гибридные методы анализа – это методы анализа, в которых органически объединено предварительное разделение и концентрирование и последующее определение компонентов тем или иным методом. Такая гибридизация реализуется в одном компактном приборе. Достоинства этих методов: высокая степень разделения, относительная простота, низкий предел обнаружения, возможность автоматизации.

3. Электрохимические методы анализа

3.1. Общие понятия. Классификация

Электрохимические методы анализа основаны на измерении и регистрации электрических параметров системы (аналитических сигналов), изменяющихся в результате протекания химических реакций. Электрохимическая система обычно состоит из электрохимической ячейки, представляющей собой единое конструктивное оформление сосуда с исследуемым раствором и электродами (рис. 14).



Рис. 14. Установка для электрохимических методов анализа и электроды

Принята следующая классификация этих методов:

1) *учитывающая природу источника электрической энергии в системе*; различают две группы методов:

- без наложения внешнего потенциала, когда источник электрической энергии – сама электрохимическая система (гальванический элемент); к таким методам относятся потенциометрические методы;

- с наложением внешнего потенциала; к ним относятся: кондуктометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия.

2) *по способу применения* различают прямые и косвенные методы:

- прямые – измеряют аналитический сигнал как функцию концентрации раствора и по показаниям прибора находят содержание вещества в растворе (прямая потенциометрия, прямая кондуктометрия и т.д.);

- косвенные – это методы титрования, в которых окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы (кондуктометрическое, амперометрическое титрование и т.д.).

Развитию и усовершенствованию электрохимических методов анализа способствовали успехи в области электрохимии и приборостроении. Различия между электрохимическими методами анализа в основном обусловлены природой электродов и измерительными приборами.

3.2. Кондуктометрия (кондуктометрический анализ)

Основатель этого метода – немецкий физик Фридрих Вильгельм Георг Кольрауш (1840–1910), который впервые в 1885 г. предложил уравнение зависимости электропроводности растворов сильных электролитов от концентрации. Электропроводность растворов обусловлена диссоциацией растворённого вещества и миграции образующихся ионов под действием внешнего источника напряжения.



**Фридрих Вильгельм Георг Кольрауш
(1840–1910)**

Движущиеся ионы в поле электрического тока испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя – *релаксационный эффект* и со стороны противоположно заряженных ионов – *электрофоретический эффект*. В результате этих торможений раствор оказывает сопротивление прохождению электрического тока, то есть электропроводность W – это величина обратная сопротивлению $W = 1/R$, сименс ($\text{См} = \text{Ом}^{-1}$, обратный Ом).

Зависимость электропроводности от концентрации выражается уравнением

$$W = KScU/L,$$

где K – коэффициент пропорциональности; S – площадь электродов; c – концентрация ионов; U – подвижность ионов; L – расстояние между электродами.

Для данной пары электродов при $S, L = \text{const}$, получим

$$W = KcU.$$

Различают удельную (κ , каппа) и эквивалентную электропроводность λ .

Удельная электропроводность (κ) – это электропроводность 1 см³ раствора, находящегося между электродами площадью 1 см² каждый, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Размерность См/м.

Эквивалентная электропроводность (λ) – это электропроводность 1 н. раствора электролита, измеренная при расстоянии $L = 1$ см. Размерность См·г·экв⁻¹·см².

Зависимость между κ и λ выражается уравнением $\lambda = 100 \cdot \kappa / n$, где n – нормальная концентрация.

Таким образом, в кондуктометрии аналитическим сигналом является электропроводность.

Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

3.3. Прямая кондуктометрия

Измеряют электропроводность исследуемого раствора и по градуировочному графику, построенному в тех же условиях для стандартных растворов, определяют концентрацию исследуемого раствора. Метод нашел ограниченное применение, так как он неселективен, то есть электропроводность – величина аддитивная, обусловленная присутствием всех ионов. Тем не менее, метод используется для непрерывного контроля производства: качества пищевых продуктов, определения влажности различных материалов (бумаги, газов, зерна, текстильных материалов) и широко применяется для определения общего солевого состава воды (речной, минеральной, дистиллированной); для определения растворимости малорастворимых электролитов; определения констант диссоциации электролитов в том числе комплексных соединений K_n . Нередко его сочетают с другими методами, такими как потенциометрия, рефрактометрия, хроматография.

Однако сложности зависимости электропроводности от концентрации существенно отражаются на этом методе. С ростом концентрации электропроводность вначале растёт, а при более высоких концентрациях (> 3 н) резко уменьшается. Этот метод применим для анализа разбавленных растворов.

3.4. Кондуктометрическое титрование

Точку эквивалентности определяют по резкому излому кривой зависимости электропроводности от объёма титранта. При этом могут быть использованы все типы реакций (нейтрализации, осаждения, комплексообразования), при которых достаточно резко изменяется электропроводность.

Для получения резкого излома на кривой титрования следует учитывать эффект разбавления. Его сводят к минимуму, титрованием больших объёмов (100 см³) исследуемого вещества концентрированным раствором титранта из микробюретки (2...5 см³). Для получения надёжных результатов следует учитывать различные факторы, влияющие на электропроводность (константа диссоциации, подвижность ионов, ионная сила раствора и т.д.). При правильном подборе титранта и растворителя создают благоприятные условия кондуктометрического титрования.

Достоинства: возможность раздельного определения смесей кислот и оснований, титрование мутных и окрашенных растворов при точности 2 %.

3.5. Кулонометрия

Высокую чувствительность и точность анализа обеспечивают методы прямой кулонометрии и кулонометрического титрования. В основе метода – определение концентрации исследуемого вещества путем регистрации количества электричества, затраченно-

го на электролиз вещества при потенциале электрода, равном потенциалу выделения анализируемого вещества.

В соответствии с объединенным законом Фарадея масса (m , г) и количество электричества (Q , Кл) находятся в зависимости, выраженной уравнением $m = QM/nF$, где M – молярная масса вещества, г/моль; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, равное 96 487 Кл/моль.

Кулонометрический анализ проводится как при контролируемом потенциале рабочего электрода, так и при контролируемом токе прошедшего через электролитическую ячейку. При этом важно, чтобы все электричество тратилось на основной электрохимический процесс, и более точно проводить определение количества электричества Q .

3.6. Потенциометрия

Метод известен с 90-х гг. XIX в., однако признан как аналитический метод анализа только в 20-х гг. XX в.

Потенциометрический метод, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов, используют для определения содержания веществ в растворе и измерения различных физико-химических величин. В потенциометрии обычно применяют гальванический элемент, включающий два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостной контакт (цепь с переносом). Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется *индикаторным*.

Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называется *электродом сравнения*. Величину ЭДС можно рассчитать по разности потенциалов этих электродов.

Зависимость величины электродного потенциала (ЭП) от активности ионов в растворе выражается уравнением Нернста. Так как в потенциометрии используются разбавленные растворы, где $f = 1$, то активность a заменяют на концентрацию c . Если перейти от \ln к \lg , то при $T = 298$ К (25 °С) уравнение Нернста запишется так $E = E^{\circ} + (0,059 \lg c)/n$.

3.7. Электроды

В потенциометрическом методе анализа используют два основных класса электродов:

– электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов, так называемые *электронообменные* (электроды первого, второго рода и окислительно-восстановительные);

– электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции. Такие электроды называют *мембранными*, или *ионообменными*, их называют также *ионселективными*. С их помощью могут быть определены многочисленные катионы и анионы: Li^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , NO_3^- , Cl^- , Br^- и др.

Обратимые электроды – электроды, у которых скачки потенциалов зависят от концентрации в соответствии с термодинамическими уравнениями. На обратимых электродах быстро устанавливается равновесие, и скачки потенциалов остаются неизменными во времени. При прохождении электрического тока скачки потенциалов не должны значительно изменяться, а после выключения тока быстро должно устанавливаться равновесие. Электроды, не удовлетворяющие этим требованиям, называются *необратимыми*. В потенциометрии используют обратимые электроды.

Электроды I рода – электроды, находящиеся в равновесии с катионами, одноименными с металлом, и обратимые по отношению к ним. Простейший электронообменный

электрод – металлическая пластинка, погруженная в раствор или расплав электролита Zn/Zn^{2+} ; Cu/Cu^{2+} и т.д.

В качестве электрода сравнения используют стандартный водородный электрод (СВЭ) – электрод I рода – $(Pt)H_2/2H^+$. Он может выполнять как роль окислителя, так и восстановителя



Его потенциал определяется величиной рН и при комнатной температуре равен

$$E = E^0 + 0,059 \lg[H^+] = 0,059 \lg[H^+] = -0,059 \text{pH}$$

Стандартный водородный электрод (СВЭ) неудобен в работе, его заменяют *электродами II рода* – насыщенным каломельным электродом (н.к.э. – $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$) и *хлорсеребряным* (х.с.э. – $Ag/AgCl/Cl^-$). Электроды II рода – электроды, состоящие из металлической пластинки, покрытой малорастворимой солью этого металла, и обратимые по отношению к анионам соли.

Концентрация Cl^- поддерживается на определенном уровне путём добавления раствора хорошо растворимой соли с тем же анионом (чаще KCl). Отличительной особенностью электродов сравнения, применяемых в аналитической практике, является простота изготовления (доступность), воспроизводимость потенциала и низкий температурный коэффициент. Этим требованиям отвечают н.к.э. и х.с.э.

Насыщенный каломельный электрод изготовлен на основе металлической ртути и каломели Hg_2Cl_2 (рис. 15). Электрохимическое уравнение, характеризующее поведение электрода, описывается полуреакцией $Hg_2Cl_2 + 2e \rightarrow 2Hg^+ + 2Cl^-$.

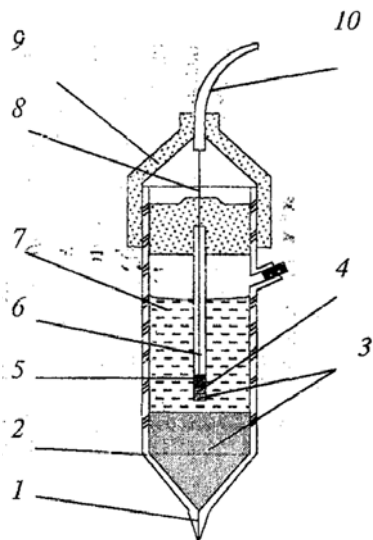
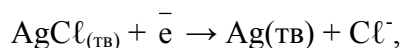


Рис. 15. Насыщенный каломельный электрод: 1 – асбестовая нить; 2 – стеклянный корпус; 3 – кристаллы KCl ; 4 – каломельная паста; 5 – ртуть; 6 – платановая проволока; 7 – раствор хлорида калия; 8 – спай; 9 – уплотнение; 10 – провод

Так же, как и в случае с х.с.э. потенциал н.к.э. зависит от концентрации Cl^- -ионов. При использовании в качестве электролита насыщенного раствора KCl потенциал электрода равен +0,244 В. Для 1 н. раствора KCl $E = +0,280$ В; для 0,1 н. – $E = 0,334$ В.

Хлорсеребряный электрод (рис. 16) – электрод, чувствительный к анионам Cl^- , которые образуют осадки с катионами металла электрода (Ag^+). Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую равномерным слоем $AgCl$, который хорошо проводит электрический ток.

Проволоку погружают в насыщенный раствор KCl , в котором устанавливается равновесие



то есть его потенциал определяется концентрацией Cl^{-} -ионов. Потенциал данного хлор-серебряного электрода равен +0,201 В. При концентрации KCl 0,1 н. он равен $E = +0,29$ В, а при 1,0 н. – $E = +0,24$ В.

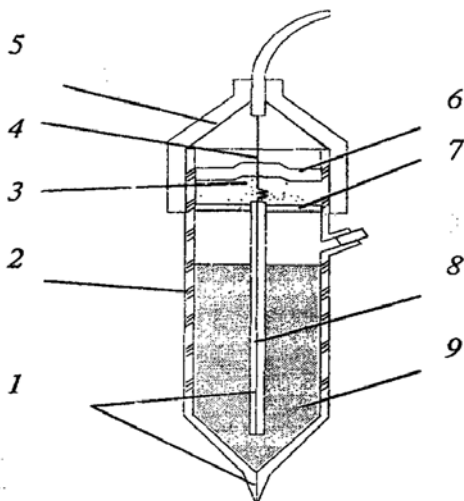


Рис. 16. Хлорсеребряный электрод:

- 1 – асбестовая нить; 2 – стеклянный корпус; 3 – полость малого объема;
4 – серебряная проволока; 5 – уплотнение; 6, 7 – резиновые пробки;
8 – стеклянная трубка; 9 – раствор хлорида калия

Ионселективные электроды – это электроды, обратимые по катионам или анионам, сорбируемыми твёрдой или жидкой мембраной. Они делятся на группы:

- стеклянные электроды;
- твёрдые электроды с гомогенной или гетерогенной мембраной;
- жидкостные электроды (на основе ионных ассоциативов, хелатов металлов или нейтральных лигандов);
- газовые электроды;
- электроды для измерения активности (концентрации) биологических веществ.

Мембранные электроды имеют форму пластинок из ионообменного материала, контактирующих с двумя растворами электролита $\text{MX}_1(\text{c}_1)$ /мембрана/ $\text{MX}_2(\text{c}_2)$.

Принцип работы электродов с кристаллической и жидкой мембраной тот же, что и у стеклянного. Однако они отличаются от стеклянного электрода с точки зрения природы электродной мембраны. Главное же отличие всех ионселективных электродов (ИСЭ) от металлических состоит в том, что на ИСЭ не протекает никакой окислительно-восстановительной реакции. Зависимость потенциала ИСЭ от состава раствора обусловлена равновесиями ионного обмена, комплексообразования, распределения и равновесиями осадок-раствор.

Ионселективные электроды позволяют определять активности ионов. В сильно разбавленных растворах различия между активностями и концентрациями невелики. В других случаях ИСЭ следует градуировать по значениям концентраций определяемых ионов, поддерживая ионную силу раствора постоянной. В то же время в ряде случаев требуется определение именно активностей, и для решения таких задач ИСЭ очень удобны. Другой важной сферой применения ИСЭ является определение отдельных химических форм вещества, например, отдельных степеней окисления или свободных ионов металла в присутствии их комплексов.

Среди ионселективных электродов наибольшее применение получил стеклянный электрод (рис. 17), предназначенный для измерения рН.

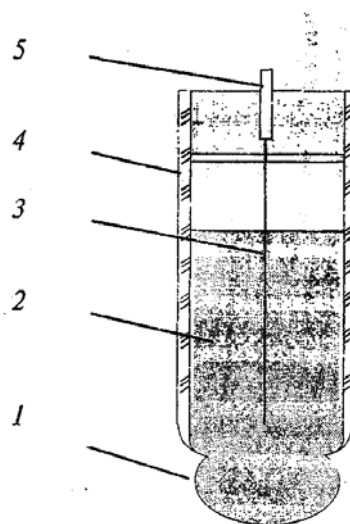
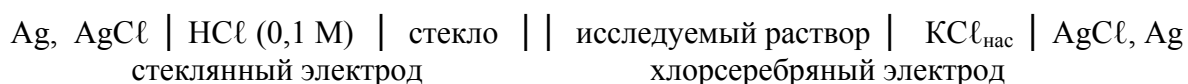


Рис. 17. Стекло́нный электрод: 1 – мембрана; 2 – внутренний раствор; 3 – контактный электрод; 4 – корпус; 5 – провод

Стекло́нный электрод – это несколько условное название несложной системы, включающей небольшой сосуд из изолирующего стекла, к нижней части которого припаян шарик из специального электродного стекла. Такой электрод снабжён токоотводом. В качестве внутреннего стандартного раствора в стекло́нном электроде используют 0,1 М раствор хлористоводородной кислоты обычно с добавкой хлорида натрия и калия. Можно использовать также какой-либо буферный раствор с добавкой хлоридов или бромидов. Токоотводом служит хлорсеребряный электрод, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра. К токоотводу припаивают изолированный, экранированный провод. Стекло́нный электрод обычно используют в паре с хлорсеребряным электродом сравнения. Применяемую при этом электрохимическую цепь можно записать следующим образом



Потенциал стекло́нного электрода обусловлен обменом ионов щелочных металлов, находящихся в стекле с ионами водорода из раствора. Энергетическое состояние ионов в стекле и растворе различно. Это приводит к тому, что ионы водорода так распределяются между стеклом и раствором, что поверхности этих фаз приобретают противоположные заряды; между стеклом и раствором возникает разность потенциалов, значение которой зависит от pH раствора.

В лабораторной практике стекло́нные электроды применяют, как правило, для измерения pH. Перед началом работы стекло́нные электроды следует выдержать некоторое время в 0,1 М растворе HCl. Ни в коем случае нельзя вытирать стекло́нный шарик, так как это может разрушить гелиевую поверхность электрода. Категорически запрещается царапать поверхность электрода острыми предметами, так как толщина стекло́нного шарика составляет десятые доли миллиметра и это выведет из строя чувствительный элемент.

Стекло́нный электрод состоит из корпуса, в который налит буферный раствор. В этот раствор погружен внутренний электрод сравнения – чаще всего хлорсеребряный (рис. 16). Нижняя шарообразная часть корпуса сделана из очень тонкого стекла и обычно называется стекло́нной мембраной. Однако это не мембрана в обычном смысле слова, поскольку она непроницаема для компонентов раствора. При контакте с раствором приповерхностно-

стный слой стекла выступает в роли ионообменника, обменивая катионы, находящиеся в пустотах силикатного каркаса, на ионы H^+ . Для того чтобы мембрана электрода приобрела способность к такому обмену, её следует предварительно вымочить в кислом растворе.

3.8. Виды потенциометрического метода анализа

Различают два вида потенциометрических измерений:

1. *Прямая потенциометрия* – определение концентрации ионов, в частности $[H^+]$, с помощью уравнения Нернста по ЭДС гальванического элемента. Самое известное приложение этого вида потенциометрии – рН-метрия. Крупный вклад в теорию и практику рН-метрии внесли ученые: Б.П. Никольский, М.М. Шульц, Е.Н. Виноградова и др.

2. *Потенциометрическое титрование* основано на использовании измерений ЭП для нахождения точки эквивалентности в различных реакциях.

Аппаратура для проведения прямой потенциометрии и потенциометрического титрования одна и та же. В схему потенциометрических измерений входят индикаторный электрод, электрод сравнения и потенциало-измеряющий прибор. В качестве последних используют различные рН-метры. Перед измерением рН проводят настройку приборов по буферным растворам (рис. 18).

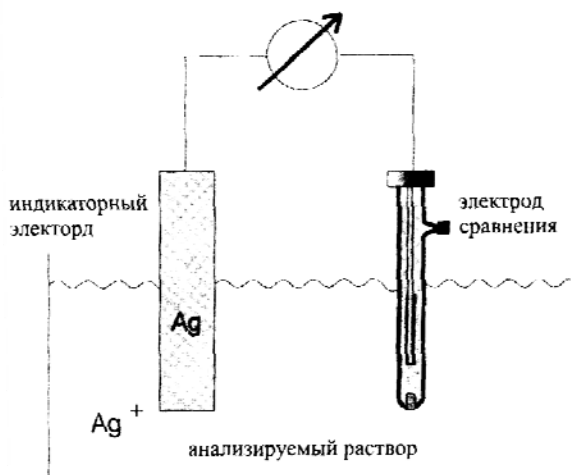


Рис. 18. Ячейка для потенциометрического определения Ag^+ с помощью серебряного электрода (электрод сравнения – насыщенный каломельный)

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе (прямая потенциометрия, ионометрия), а также для индикации точки эквивалентности при титровании по изменению потенциала индикаторного электрода в ходе титрования (потенциометрическое титрование). При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалоопределяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования.

Результаты определения методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода. В ходе титрования измеряют и записывают ЭДС ячейки после добавления каждой порции титранта. В начале титрант добавляют небольшими порциями, при приближении к конечной точке (резкое изменение потенциала при

добавлении небольшой порции реагента) порции уменьшают. Для определения конечной точки потенциометрического титрования можно использовать различные способы. Наиболее простой способ состоит в построении кривой титрования – графика зависимости потенциала электрода от объёма титранта (рис. 19а). Если на оси ординат обозначить не величину потенциала, а отношение $\Delta E / \Delta c$, то есть величину изменения потенциала при добавлении 1 см³ раствора реагента, то получается кривая (рис. 19б), на которой ещё более отчетливо видно положение точки эквивалентности. Кривая титрования имеет острый максимум в точке эквивалентности.

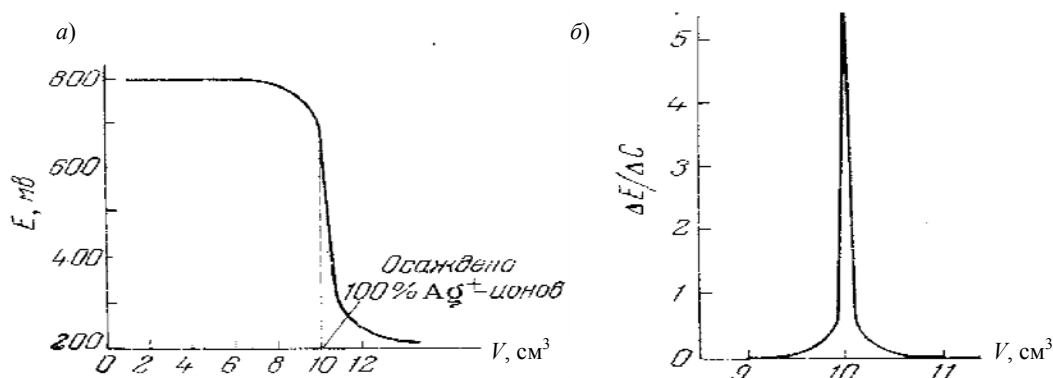


Рис. 20. Кривые потенциометрического титрования нитрата серебра раствором хлорида натрия

Рассмотренные способы основаны на предположении, что кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности и перегиб кривой соответствует этой точке. Это допущение справедливо при условии, что вещества взаимодействуют в эквимолекулярных соотношениях и что электродный процесс полностью обратим.

Главное преимущество потенциометрического метода по сравнению с другими методами анализа – быстрота и простота проведения измерений. Время установления равновесного потенциала индикаторных электродов мало, что удобно для изучения кинетики реакций и автоматического контроля технологических процессов. Используя микроэлектроды, можно проводить определения в пробах объёмом до десятых долей см³. Потенциометрический метод даёт возможность проводить определения в мутных и окрашенных растворах, вязких пастах, при этом, исключая операции фильтрации и перегонки. Потенциометрические измерения относят к группе неразрушающих способов контроля, и анализируемый раствор может быть использован для дальнейших исследований. Погрешность определения при прямом потенциометрическом измерении составляет 2...10 %, при проведении потенциометрического титрования – 0,5...1,0 %. Интервал определения содержания компонентов потенциометрическим методом в различных природных и промышленных объектах – в пределах 0...14 рН для стеклянных электродов и 10...10⁻⁵ (10⁻⁷) М определяемого иона для других типов ионоселективных электродов.

Одним из достоинств метода потенциометрического титрования является возможность полной или частичной его автоматизации. Автоматизировать можно подачу титранта, запись кривой титрования, отключение подачи титранта в заданный момент титрования, соответствующий точке эквивалентности.

3.9. Электрогравиметрический метод анализа

Электрогравиметрический метод – выделение веществ на электродах при действии постоянного тока, полученного от внешнего источника. По закону Фарадея масса ве-

щества, выделяющегося при электролизе, пропорциональна силе тока, времени и химическому эквиваленту вещества.

Для выделения одного моля эквивалента вещества требуется около 96 500 кулонов электричества. Один кулон (1 Кл) – количество электричества, прошедшее через проводник в течение 1 с при силе тока в 1 А.

Количество вещества, выделяемое одним кулоном электричества, называют *электрохимическим эквивалентом* (\mathcal{E}_3), оно равно молю эквивалента данного вещества, делённому на 96 500 ($\mathcal{E}_3 = M / 96\,500$ г/моль).

Вследствие протекания побочных процессов масса вещества, выделяющегося при электролизе обычно меньше теоретически вычисленной по закону Фарадея, то есть выход по току (η) чаще всего менее 100 %. Поэтому масса вещества, выделившегося на электроде

$$m = \mathcal{E}_3 J t \eta$$

или

$$m = M J t \eta / 96500 n,$$

где m – масса вещества; I – сила тока, А; t – время, с; \mathcal{E}_3 – электрохимический эквивалент, г/моль; M – молярная масса вещества, выделившегося на электроде, г/моль; η – выход по току; n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе.

Электрогравиметрия находится на стыке электрохимического и гравиметрического методов анализа. На электроде выделяют металл и взвешивают. Таким образом, определяют содержание металла в исследуемом растворе.

Как выбирают напряжение для проведения электролиза? Это напряжение или разность потенциалов называют потенциалом разложения. Его определяют по кривой зависимости силы тока J от напряжения E (рис. 20).

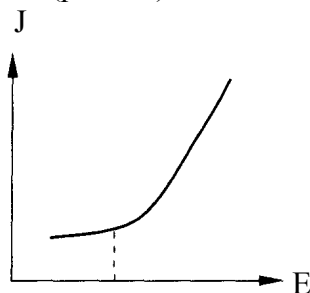


Рис. 20. Кривая зависимости $I = f(E)$

По достижении $E_{\text{разл}}$ кривая резко возрастает. Для увеличения скорости электролиза напряжение тока в цепи всегда поддерживают немного выше $E_{\text{разл}}$. Это избыточное напряжение называют перенапряжением, необходимым для протекания нежелательных сложных физико-химических процессов, протекающих на поверхности электродов.

Если исследуемый раствор содержит смесь различных компонентов, различающихся величинами $E_{\text{разл}}$, то их легко разделить, строго регулируя напряжение. При этом в первую очередь выделяется металл с меньшим значением $E_{\text{разл}}$.

3.10. Методы электроанализа

Известно два варианта электрогравиметрических методов анализа.

1. Наиболее распространённый, применяется при определении макроколичеств вещества. Выделение вещества происходит на электроде под действием источника постоянного тока.

2. Менее распространённый, применяется при определении микроколичеств вещества – метод внутреннего электролиза. В этом варианте постоянный ток возникает при погружении в раствор гальванической пары. Источник постоянного тока не требуется.

Электрогравиметрический метод широко применяется в аналитической практике, особенно при определении цветных металлов и их сплавов.

В качестве источника постоянного тока используют аккумуляторы и выпрямители. Разность потенциалов измеряют с помощью вольтметров, силу тока – при помощи амперметров. Электролиз ускоряется при нагревании и перемешивании растворов.

При использовании электрогравиметрических методов обычно применяют платиновые электроды (сетчатый катод и свёрнутый в спираль анод).

Преимуществами метода являются:

- простота, достаточная точность и экспрессность метода позволили применить этот метод к анализу цветных металлов и их сплавов;
- метод исключает фильтрование осадка (в гравиметрии – самый длительный и утомительный процесс);
- возможность анализа многокомпонентных смесей, путём подбора электролита или потенциала электрода.

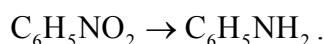
К осадкам используемым в электрогравиметрии, предъявляются следующие требования: определяемый компонент должен выделяться на электроде количественно; получающийся осадок должен быть чистым, мелкозернистым и обладать хорошим сцеплением с поверхностью электрода с тем, чтобы последние операции – промывание, высушивание и взвешивание – не вызвали потери осадка. Для получения таких осадков необходимо регулировать плотность тока, состав и температуру раствора, поверхность и материал электрода, скорость перемешивания.

4. Вольтамперометрия

Вольтамперометрический метод анализа основан на использовании явления поляризации микроэлектрода, получении и интерпретации вольтамперных (поляризационных) кривых, отражающих зависимость силы тока от приложенного напряжения. Вольтамперометрия использует два электрода: рабочий поляризуемый электрод с малой площадью и неполяризуемый электрод сравнения. Если рабочим электродом является ртутный капельный электрод, то метод анализа называется *полярографическим*.

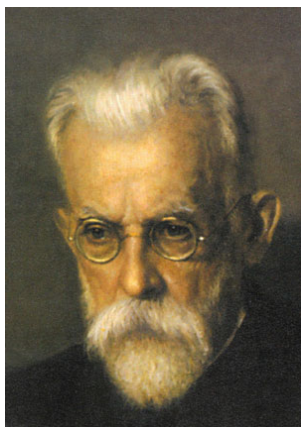
Полярографический метод анализа предложен в 1922 г. чешским ученым Ярославом Гейровским (1890-1967), а сам термин введен в научную литературу в 1925 г. Гейровским и его учеником Шиката (Япония) в работе по описанию первого полярографа.

Впервые полярография была применена к анализу неорганических соединений. Первые работы в области полярографии органических соединений появились в 1925 г. – восстановление нитробензола по схеме



В 1932 г. вышел русский перевод книги Гейровского "Полярографический метод, теория и практическое применение". В предисловии этой книги Гейровский писал: "Интерес, проявляемый к полярографическому методу такими известными учёными СССР, как академики Вернадский Владимир Иванович (1863–1945), Ферсман А.Е., Фрумкин Александр Наумович (1895–1976), даёт мне надежду, что этот метод найдёт применение во многих исследовательских лабораториях Советского Союза". Он не ошибся. В настоящее время вольтамперометрия нашла широкое применение в биохимии, исследовании и анализе полимеров, определении примесей в чистых материалах. Использование неводных и смешанных растворов расширило возможности этого метода особенно при анализе и исследовании органических веществ и полимеров, малорастворимых в воде.

Новые варианты полярографии – осциллографические, переменного-тока позволяют снизить предел обнаружения до 10^{-8} моль/дм³ при ошибке 1...3 %, а амальгамная полярография – с накоплением до 10^{-9} моль/дм³.



**Владимир Иванович
Вернадский(1863–1945)**



**Александр Наумович
Фрумкин (1895-1976)**

Основные преимущества метода:

1. Экспрессность (3...5 мин.). Применение современной электронной аппаратуры позволяет использовать этот метод для автоматического контроля производственных процессов;
2. Малый предел обнаружения: $10^{-5} \dots 10^{-6}$ моль/дм³ (в некоторых случаях до 10^{-9} моль/дм³). Поэтому её применяют для определения примесей в различных особо чистых объектах;
3. Достаточная точность $\approx 3\%$;
4. Объективность эксперимента, так как о результатах судят по показанию приборов;
5. Возможность одновременного определения нескольких компонентов без их предварительного разделения;
6. Возможность автоматизации.

4.1. Теоретические основы вольтамперометрии

При исследовании зависимости силы тока (Ампер) от напряжения (Вольт) используют электроды, резко отличающиеся размерами их поверхности. Поверхность одного из них (микроэлектрод) во много раз меньше поверхности другого. Роль микроэлектрода в полярографии выполняет ртутный капельный электрод, то есть капля ртути, вытекающая из специального капилляра, обновляющаяся в процессе электролиза. Второй электрод – слой ртути на дне электролизёра или насыщенный каломельный электрод (н.к.э.).

На эти электроды от внешнего источника тока плавно подаётся напряжение. Так как поверхности электродов различны, то на большом электроде плотность тока будет ничтожно мала, то есть потенциал его практически будет постоянным. На микроэлектроде плотность тока будет значительной. По мере увеличения напряжения увеличится сила тока между электродами, а следовательно, плотность тока на микроэлектроде. Сила тока возрастает до тех пор, пока не будет достигнута величина разности потенциалов, достаточная для разложения электролита – потенциала разложения.

Постепенное повышение напряжения, а следовательно, и силы тока, приводит к такому моменту, когда количество восстанавливаемых ионов будет равно количеству ионов, поступающих к микроэлектроду за счёт диффузии. Такую силу тока называют предельным или диффузионным током (I_d ; $I_{\text{пред}}$).

Уравнение Ильковича устанавливает взаимосвязь I_d с концентрацией определяемого иона

$$I_d = 605nD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c,$$

где n – заряд иона; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; m – масса ртути, вытекающей из капилляра в 1 с, $\text{г} \cdot \text{с}^{-1}$; τ – время образования капли (период капания), с; c – молярная концентрация, моль/дм^3 .

Коэффициент диффузии определяется с помощью стандартных растворов, то есть при $m, \tau = \text{const}$, а следовательно, и $D = \text{const}$. Тогда уравнение Ильковича примет вид

$$I_d = Kc.$$

При использовании твёрдых (платиновых, графитовых и др.) электродов уравнение Ильковича примет вид

$$I_d = \frac{SnFDc}{\delta},$$

где S – площадь электрода, см^2 ; F – число Фарадея; δ – толщина диффузионного слоя.

4.2. Вольтамперная кривая (полярографическая волна)

Поскольку в вольтамперметрии один из электродов не поляризуется и для него потенциал остаётся постоянным, подаваемое на ячейку напряжение проявляется в изменении потенциала только рабочего электрода. Если потенциал рабочего электрода измерять относительно потенциала электрода сравнения, условно приняв последний за нуль, то $E = E_a$ для рабочего микроанода и $E = -E_k$ для рабочего микрокатада. Таким образом, регистрируемая вольтамперная кривая (полярограмма) отражает электрохимический процесс, происходящий только на одном электроде. Если в растворе присутствуют вещества, способные электрохимически восстанавливаться или окисляться, то при наложении на ячейку линейно изменяющегося напряжения (скорость не превышает 200 мВ/мин) кривая $I = f(E)$ имеет форму волны (в отсутствие электрохимической реакции эта зависимость линейна, как следует из закона Ома).

Если снять зависимость силы тока от напряжения, то получим вольтамперную кривую (рис. 21).

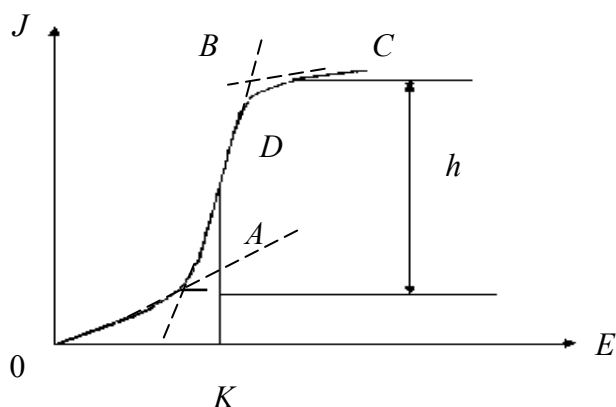


Рис. 21. Вольтамперная кривая

При низких значениях потенциала (участок OA), величина которого недостаточна для того, чтобы на рабочем микроэлектроде происходила электрохимическая реакция, через ячейку проходит очень незначительный остаточный ток, обусловленный, прежде всего, током заряжения двойного электрического слоя и присутствием в растворе электрохимически более активных, чем анализируемое вещество, примесей.

При увеличении потенциала электрохимически активное вещество (называемое деполяризатором) вступает в электрохимическую реакцию на электроде и ток в результате этого резко возрастает (участок АВ).

Это так называемый фарадеевский или предельный ток. С ростом потенциала ток возрастает до некоторого предельного значения, оставаясь затем постоянным (участок ВС). Предельный ток обусловлен тем, что в данной области потенциалов практически весь деполяризатор из приэлектродного слоя исчерпан в результате электрохимической реакции, а обеднённый слой обогащается за счёт диффузии деполяризатора из объёма раствора. Скорость диффузии в этих условиях контролирует скорость электрохимического процесса в целом. Такой ток называют предельным диффузионным, он равен разности между предельным и остаточным током.

Если из точек *A* и *B* провести параллели относительно оси абсцисс, то участок *h* – высота волны. Если расстояние от *A* до *B* разделить пополам и из точки *D* опустить перпендикуляр, то потенциал в точке *K* называется потенциалом полуволны ($E_{1/2}$), он равен $\frac{1}{2}$ диффузионного тока. В вольтамперометрии его употребляют вместо потенциала выделения.

Полярограмма содержит ценную аналитическую информацию: потенциал полуволны $E_{1/2}$ является качественной характеристикой деполяризатора, в то время как предельный диффузионный ток линейно связан с концентрацией его в объёме раствора и является количественной характеристикой (*h*).

4.3. Назначение и выбор индифферентного электролита (фона)

Движение ионов определяемого вещества к индикаторному электроду может быть не только за счёт диффузии, но и за счёт электростатических сил притяжения, за счёт возникновения так называемого миграционного тока, то есть $I_{\text{пред}} = I_{\text{дифф}} + I_{\text{мигр}}$.

Для того чтобы исключить электростатическое перемещение деполяризатора (миграцию) в поле электрода и понизить сопротивление в ячейке, измерение проводят в присутствии большого избытка сильного электролита, называемого *фоном*. Являясь электрохимически индифферентным, вещество фонового раствора может вступать в химические реакции (часто это реакции комплексообразования) с определяемым веществом.

Фоновый электролит содержит катионы, восстанавливающиеся при более отрицательных потенциалах, чем определяемый катион. Чаще всего это соли аммония, натрия, калия, кальция, лития; их $E_{1/2} = (-2,3) \dots (-2,5)$ В. Концентрация фона должна быть в 100...1000 раз больше концентрации определяемого иона.

Катионы фона движутся к электроду, но не разряжаются при данном потенциале (восстановления иона). Они остаются у поверхности электрода, образуя двойной электрический слой. Электрическое поле индикаторного электрода экранируется ионами фона, и поэтому ионы анализируемого вещества не притягиваются электродом, а движутся к нему вследствие диффузии. Индифферентный электролит также увеличивает электропроводность раствора. Его подбирают опытным путём.

4.4. Максимумы на полярограммах

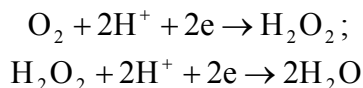
Искажение вольтамперной кривой возможно за счёт возникновения максимумов I и II рода. Они обусловлены гидродинамическими явлениями в растворе, вызываемыми ртутной каплей и адсорбционными процессами (движение ртутной капли вызывает дополнительное перемешивание). Их устраняют добавлением поверхностно активных веществ (ПАВ) – желатин, агар-агар и т.д. ПАВ тормозят движение ртутной капли и тем самым устраняют максимумы.

Оказалось, что высота максимума обратно пропорциональна концентрации ПАВ. А так как ПАВ электрохимически инертны, то это их свойство используют для определения примесных количеств ПАВ (до $10^{-8} \dots 10^{-9}$ моль/дм³) в различных объектах.

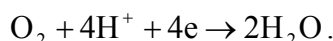
4.5. Кислородная волна

Кислород восстанавливается на ртутном капельном электроде при $E = (-0,1) \dots (-0,3)$ В, образуя две волны.

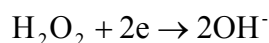
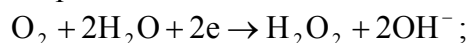
В кислой среде



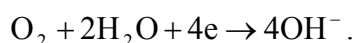
или сокращённо



В щелочной и нейтральной средах



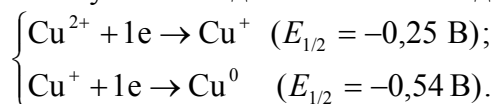
или сокращённо



Поэтому вольтамперные кривые искажаются волнами кислорода. Для удаления кислорода через раствор деполяризатора пропускают индифферентный газ в кислой среде – это N₂, H₂, CO₂, инертные газы или добавляют Na₂SO₃.

4.6. Качественный полярографический анализ

Качественной характеристикой полярографически активного вещества является величина $E_{1/2}$. Для его определения снимают вольтамперную кривую исследуемого вещества на фоне определяемого электролита в интервале E от 0 до $-2,0$ В. Параллельно снимают полярограмму фона (он не должен давать полярографической волны). Найденные значения сравнивают с табличными данными. Следует иметь ввиду, что некоторые ионы восстанавливаются ступенчато и поэтому вместо одной может быть две и более волны



На кривых различимы качественно только те ионы, $E_{1/2}$, которых отличаются не менее, чем на 0,2 В. В противном случае получается одна волна.

Потенциал полуволны $E_{1/2}$ характеризует природу восстанавливающегося катиона и не зависит от его концентрации. Для разных катионов, полярографируемых в одних и тех же условиях, он неодинаков, что и позволяет открывать различные катионы в растворе. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ зависит, кроме природы самого восстанавливающегося вещества, от природы растворителя, фонового электролита, состава и рН анализируемого раствора, присутствия веществ – комплексообразователей, температуры. Величина потенциала полуволны открываемого или определяемого катиона должна быть меньше величины потенциала разряда ионов фонового электролита.

В табл. 15 приведены в качестве примера значения потенциала полувольты для некоторых катионов с указанием состава фона. Из таблицы следует, что состав фона и pH раствора существенно влияют на величину потенциала полувольты.

15 Значения потенциала полувольты $E_{1/2}$ некоторых катионов металлов (относительно н.к.э.)

Электродная реакция	$E_{1/2}$, В	Фоновый электролит (состав фона)
$As^{3+} + 3e \rightarrow As^0$	-0,70	1 М H_2SO_4 + 0,01 % желатина
$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd^0$	-0,60	0,1 М HCl
$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd^0$	-0,79	6 М HCl
$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co^0$	-1,03	1 М $KSCN$
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$	0	0,5 М H_2SO_4 + 0,01 % желатина
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$	-0,38	1 М $Na_2C_4H_4O_6$
$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe^0$	-1,37	1 М $HClO_4$
$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn^0$	-1,54	0,5 М NH_3 + 0,5 М NH_4Cl
$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni^0$	-1,10	1 М $HClO_4$ + 0,2 М KCl
$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni^0$	-1,06	1 М NH_3 + 0,2 М NH_4Cl + 0,005 % желатина
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$	-1,02	1 М KCl
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$	-1,33	1 М NH_3 + 0,2 М NH_4Cl + 0,005 % желатина
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$	-1,49	1 М $NaOH$

Если в анализируемом растворе присутствуют несколько восстанавливающихся веществ, причем разность между значениями их потенциалов полувольты составляет не менее 0,2 В, то на полярограмме наблюдаются несколько волн (рис. 22), каждая из которых отвечает тому или иному восстанавливаемому веществу.

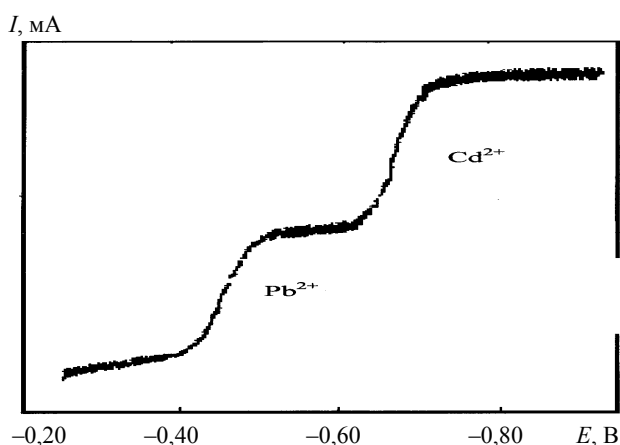


Рис. 22. Полярограмма раствора, содержащего катионы кадмия и свинца:
 I – ток; E – приложенный потенциал относительно н.к.э.

Величина $E_{1/2}$ может быть определена графически, как показано на рис. 23. Строят график в координатах $\lg(I/(I_d - I)) - E$, представляющий собой прямую линию, отсекающую на оси потенциалов величину $E_{1/2}$. Тангенс угла наклона этой прямой $h / 0,059$ определяется числом электронов, принимающих участие в электрохимической реакции.

Более точно значение $E_{1/2}$ определяют расчётным путём, используя уравнение полярографической волны Гейровского-Ильковича. На участке полярограммы, соответствующем образованию волны, для разных значений E определяют ток I , измеряют значение предельного диффузионного тока I_d и вычисляют отношение $I/(I_d - I)$. Очевидно, что при $I = I_d/2$ это отношение равно 1, а его логарифм равен 0.

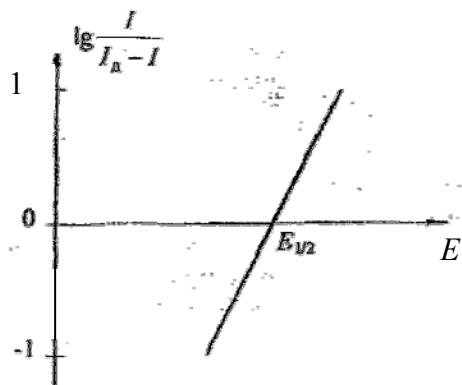


Рис. 23. Определение $E_{1/2}$

Найденное таким образом значение $E_{1/2}$ с учётом использованного полярографического фона позволяет на основании табличных данных идентифицировать деполаризатор. При затруднениях расшифровки полярограмм применяют метод "свидетеля": после регистрации полярограммы анализируемого раствора к этому раствору в электролизёр поочередно добавляют стандартные растворы предполагаемых соединений. Если предположение было верным, увеличивается высота полярографической волны (пика), при неверном предположении появится дополнительная волна при другом потенциале. Замена фонового электролита часто позволяет устранить мешающее влияние посторонних компонентов, наиболее эффективными оказываются комплексообразующие электролиты.

В табл. 16 представлены результаты использования полярографии в исследовании качества воды.

16 Полярография в исследовании качества воды

Определяемый компонент	ПДК, мг/дм ³	Индикаторный электрод	$E_{1/2}$, В	Фон	Электрод сравнения	Предел обнаружения, мг/дм ³
Co^{2+}	0,1	рт.к.э.	-1,32	1 н. NH_4OH + 1 н. NH_4Cl	н.к.э.	0,1
$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$	0,1	рт.к.э.	-0,25 -0,54	1 н. NH_4OH + 1 н. NH_4Cl	н.к.э.	0,02
Ni^{2+}	0,1	рт.к.э.	-1,09	5 н. NH_4OH + 5 н. NH_4Cl	н.к.э.	0,01
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Pb}^{2+} \\ \text{Zn}^{2+} \end{array} \right.$	0,03 1,0	рт.к.э.	-0,53 -1,13	1 н. H_3PO_4	н.к.э.	0,01 0,10
$\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	0,05...0,5	рт.к.э.	1,03	1 н. NaOH	н.к.э.	0,1

$\text{Cr}^{6+} + \text{Pb}^{2+}$	0,05 ... 0,03		-0,76			
Zn^{2+}	1,0	рт.к.э.	-1,35	1 н. NH_4Cl	н.к.э.	0,01
Sb	0,05	Hg – гра- фит	-0,22 (окисление)	HCl	н.к.э.	0,01
Динитро- бензол	0,5	рт.к.э.	(-0,5)... (-0,8)	Сульфит + карбонат натрия	н.к.э.	0,2

4.7. Количественный полярографический анализ

Количественной характеристикой анализируемого соединения в полярографии является величина предельного диффузионного тока или высота волны – h (пика), которая в соответствии с уравнением Ильковича является линейной функцией концентрации.

Для количественного определения какого-либо вещества полярографическим методом его переводят в раствор, создают определённую среду (рН), удаляют мешающие примеси (вещества, которые имеют близкие значения $E_{1/2}$ с деполяризатором), добавляют фон и ПАВ, удаляют растворённый кислород и полярографируют.

Определить концентрацию деполяризатора можно одним из следующих методов. (Во всех случаях используют стандартные растворы, состав которых должен быть максимально приближен к составу анализируемого раствора; условия полярографирования стандартных и анализируемых растворов должны быть одинаковыми). В *методе стандартов* полярографируют раствор неизвестной концентрации и стандартный раствор. Для одних и тех же условий анализа

$$c_x = c_{\text{ст}} \frac{h_x}{h_{\text{ст}}},$$

где c_x и $c_{\text{ст}}$ – концентрация анализируемого и стандартного растворов; h_x и $h_{\text{ст}}$ – высота волны на полярограммах этих растворов.

По *методу градуировочного графика* регистрируют полярограммы анализируемого раствора и серии стандартных растворов и строят градуировочный график в координатах $h - c$, по которому для найденного значения h_x определяют c_x .

Метод добавок может быть использован только в интервале концентраций, для которых строго соблюдается линейная зависимость $h - c$. Полярографируют пробу анализируемого раствора объёмом V_x , концентрация которого c_x . На полярограмме измеряют h_x . Затем в электролизёр к анализируемому раствору добавляют определённый объём $V_{\text{ст}}$ стандартного раствора концентрации $c_{\text{ст}}$ (предпочтительно, чтобы $V_x \gg V_{\text{ст}}$ и $c_x < c_{\text{ст}}$). Измеряют по вольтамперной кривой высоту волны h . Несложные преобразования уравнения Ильковича позволяют по этим данным рассчитать концентрацию анализируемого раствора

$$c_x = \frac{c_{\text{ст}}}{(h/h_x)[(V_{\text{ст}} + V_x)/V_{\text{ст}}] - (V_x/V_{\text{ст}})}.$$

Удобно выбирать $V_x = 9 \text{ см}^3$, $V_{\text{ст}} = 1 \text{ см}^3$, тогда формула упрощается до

$$c_x = \frac{c_{\text{ст}}}{10 \frac{h}{h_x} - 9}.$$

4.8. Амперометрическое титрование

Полярографический метод анализа широко используют для индикации точки эквивалентности при титровании. Поскольку регистрируемым аналитическим сигналом при этом является ток, такое титрование называют *амперометрическим*. Амперометрическое титрование проводят при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току деполаризатора – одного из участников химической реакции, и регистрируют изменение тока в ходе титрования. По кривой зависимости ток – объём титранта находят точку эквивалентности. Амперометрическое титрование возможно при использовании химической реакции, отвечающей требованиям титриметрии, в ходе которой в объёме раствора изменяется содержание полярографически активного компонента, а следовательно, в соответствии с уравнением Ильковича, предельный ток его электрохимического восстановления или окисления.

При амперометрическом титровании следует особое внимание уделять выбору полярографического фона, учитывая возможные побочные химические реакции, связанные с изменением равновесия химической реакции титрования и состояния ионов определяемого вещества и титранта в растворе. Перед выполнением амперометрического титрования необходимо на амперометрической установке зарегистрировать вольтамперную кривую электрохимически активного компонента. По этой кривой выбирают потенциал для титрования, соответствующий участку предельного диффузионного тока.

Аналитические возможности метода амперометрического титрования широки. Этим методом можно определять практически все элементы периодической системы и большое число органических соединений, используя реакции осаждения, комплексообразования, окисления – восстановления и кислотно-основного взаимодействия. Основным достоинством метода является высокая избирательность: подбором потенциала достигают условий, при которых в электрохимической реакции участвует только одно вещество из многокомпонентной смеси – участник химической реакции. Нижний предел определяемых концентраций 10^{-6} М. Воспроизводимость результатов значительно лучше, чем в методе полярографического анализа, поскольку регистрируют изменение тока в ходе титрования. По этой же причине отпадает необходимость удалять из раствора кислород и подавлять полярографические максимумы. Метод прост и не требует сложной дорогостоящей аппаратуры (титрование может быть проведено на любой полярографической установке).

Принципиальная схема амперометрической установки такая же, как полярографической, но аппаратное оформление её может быть существенно упрощено. Амперометрическая установка может быть собрана непосредственно на лабораторном столе из доступных и недорогих приборов. В комплект установки должны входить: источник постоянного тока (сухой элемент, аккумулятор), вольтметр постоянного тока, микроамперметр постоянного тока чувствительностью $10^{-6} \dots 10^{-9}$ А/деление, потенциометр или магазин переменного сопротивления примерно на 1 кОм, магнитная мешалка, электромотор; в случае, если используется вращающийся индикаторный электрод, электрохимическая ячейка, включающая сосуд для титрования (это может быть химический стакан небольшой вместимости), микробюретку и систему электродов. Такого типа установка изображена на рис. 24.

В установках с одним поляризованным электродом в качестве индикаторного применяют ртутный капаящий или твёрдый вращающийся микроэлектрод (Pt, Au, Ti, W, графит, углеситалл и др.). Ртутный капаящий электрод пригоден для титрования по току электрохимического восстановления, так как его можно использовать в интервале потенциалов (+0,2)...(-2,0) В. Для регистрации токов анодного окисления в ходе титрования применяют твёрдые электроды, рабочий интервал потенциалов которых сдвинут в область более положительных потенциалов. При вращении или вибрации такого электрода с постоянной скоростью уменьшается толщина диффузионного слоя, что приводит к возрастанию аналитического сигнала. Кроме того, перемешивание раствора – необходимая

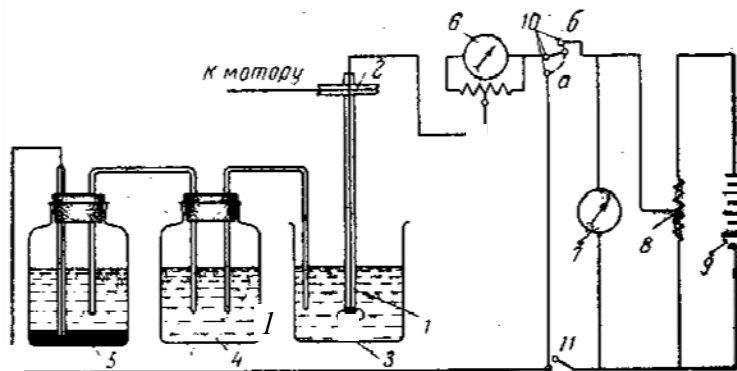


Рис. 24. Схема амперометрической установки:

1 – индикаторный электрод; 2 – шкив и передача к мотору, осуществляющему вращение платинового электрода; 3 – сосуд для титрования; 4 – промежуточный сосуд; 5 – электрод сравнения; 6 – гальванометр с шунтом; 7 – вольтметр; 8 – реостат; 9 – источник тока; 10, 11 – контакты, при помощи которых можно замыкать электроды непосредственно на гальванометр или присоединять источник тока с реостатом и вольтметром

операция при любом титровании. Электродом сравнения служит каломельный, хлорсеребряный электроды или слой ртути на дне электролизёра.

При амперометрическом титровании следует отдавать предпочтение микробюреткам для того, чтобы можно было пренебречь разбавлением раствора в ходе титрования и не вносить соответствующие поправки в значение тока.

5. Хроматография

5.1. Общая характеристика

Хроматография – методы разделения и анализа смеси веществ, основанные на различной сорбции компонентов анализируемой смеси (подвижной фазы - ПФ) определенным сорбентом (неподвижной фазой - НФ). В зависимости от строения разделяемые компоненты в различной степени удерживаются той или другой фазами, поэтому они могут быть отделены друг от друга. Хроматографические методы используются для разделения, анализа и исследования свойств химических соединений. Отличительными особенностями хроматографических методов анализа являются: высокая эффективность, простота эксперимента, селективность, экспрессность, возможность автоматизации в сочетании с другими физико-химическими методами. Особая ценность этих методов заключается в том, что с помощью хроматографии возможно разделение соединений с близкими свойствами.

В 1903 г. русский ботаник Цвет Михаил Семенович (1872–1919) опубликовал работу "О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу", которая явилась основой хроматографического метода анализа.



**Михаил Семенович Цвет
(1872–1919)**

Сущность метода по Цвету: "При фильтрации смешанного раствора через слой адсорбента пигменты... рассматриваются в виде отдельных различно окрашенных зон. Подобно световым лучам в спектре различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе адсорбента и становятся доступны качественному определению. Такой расцвеченный препарат я называю хроматограммой (рис. 25), а соответствующий метод анализа хроматографическим...". Так как Цвет пропускал исследуемый раствор через столб адсорбента, находящегося в стеклянной трубке, этот метод был назван колоночной хроматографией.



Рис. 25. Хроматограммы

В 1938 г. Измайлов Николай Александрович (1907–1961) с сотрудниками предложил проводить разделение смеси веществ на пластинке, покрытой тонким слоем адсорбента – *тонкослойная хроматография*, позволяющая проводить микроанализ биологических веществ. Она основана на различии скоростей перемещения компонентов анализируемой пробы в плоском тонком слое сорбента при движении по нему растворителя (элюента) под действием капиллярных или гравитационных сил. Разделение в этом методе осуществляется посредством многократного пересечения молекулами вещества границы фаз, то есть вследствие многократного повторения акта распределения вещества между ПФ и НФ. ПФ – подвижная фаза, НФ – неподвижная фаза (сорбент). Ее разновидность – бумажная хроматография.

Распределительная хроматография (1945 г.) основана на различии в распределении компонентов пробы между двумя компонентами системы, содержащей не смешиваемые жидкие фазы – подвижную фазу и неподвижную, которая нанесена на твердый носитель. Компоненты смеси распределяются между жидкими фазами в соответствии с их сродством к этим фазам.

В настоящее время одним из важнейших направлений хроматографии является *ионообменная*, которая была предложена в 1947 г. Она основана на различной способности разделяемых ионов к ионному обмену с ионитом – специальным веществом, которое вводится в НФ, превращая её тем самым в ионообменник.

Любые варианты хроматографии, как бы они внешне не отличались друг от друга, имеют общий принцип: распределение компонентов смеси между двумя фазами, одна из которых неподвижна и имеет развитую поверхность (НФ), а другая (ПФ) – поток, фильтрующийся через неподвижный слой. На рис. 26 представлена установка для хроматографического анализа.



Рис. 26. Установка для хроматографической анализа

5.2. Сорбционные процессы

Сорбцией (*sorbeo* – лат. – поглощаю, втягиваю) называется поглощение газов, паров растворённых веществ твёрдыми и жидкими поглотителями. (Повседневная практика – крашение материала). *Десорбция* – отдача сорбированного вещества (обесцвечивание вещества при стирке). *Адсорбция* – поглощение растворённых или газообразных веществ на поверхности твёрдого или жидкого тела. Поверхность сорбента очень велика (1 г угля в противогазе имеет поверхность 600...1000 м²).

Абсорбция – поглощение веществ во всем объёме твёрдой или жидкой фазы (черновая Pt, пористый Pd). При этом один объём твёрдого металла (Pd) поглощает до 400 объёмов водорода, который при нагревании снова может быть получен в чистом виде. Примером абсорбции газ–жидкость является растворение воздуха (O₂) в воде. Абсорбция широко применяется в химической технологии.

5.3. Уравнение Ленгмюра

Фактическое количество адсорбированного вещества (газа) твёрдым телом является сложной функцией различных параметров, таких как площадь твёрдой поверхности, число активных центров на единицу площади, прочность связи вещества с твёрдой поверхностью, температура и т.д.; поэтому количество адсорбированного вещества x на один грамм твёрдого адсорбента m характеризует адсорбцию ($x / m = a$). Эту величину обычно относят к концентрации вещества при помощи эмпирических соотношений, таких как *изотерма Ленгмюра (изотерма адсорбции)*. Изотермы адсорбции – это графическая зависимость адсорбции от концентрации при постоянной температуре (уравнение Ленгмюра). Теоретически легче описать адсорбцию паров на твёрдой поверхности

$$a = \frac{zwc}{1 + wc},$$

где a – адсорбция; z, w – экспериментальные величины, характеризующие адсорбционную способность поглотителя сорбента по отношению к данному газу; c – концентрация газа. Если $c \ll 1$, то $a = zwc = Kc$, то есть получаем уравнение прямой, выходящей из начала координат (рис. 27).

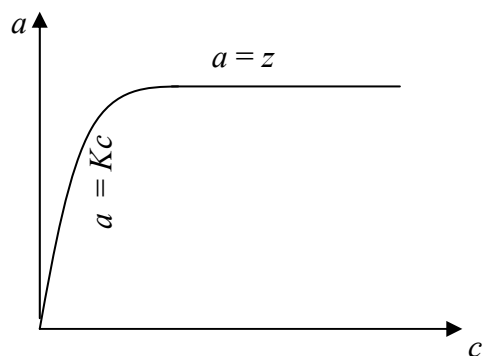


Рис. 27. Изотерма адсорбции

Если $c \gg 1$, то $a = \frac{zwc}{wc} = z$, то получаем уравнение прямой, параллельной оси абсцисс. То есть при малых концентрациях адсорбция прямо пропорциональна концентрации; при больших концентрациях – она является постоянной величиной, так как происходит насыщение поверхности адсорбента. На практике встречаются три типа изотерм адсорбции: выпуклая, вогнутая и линейная (рис. 28).

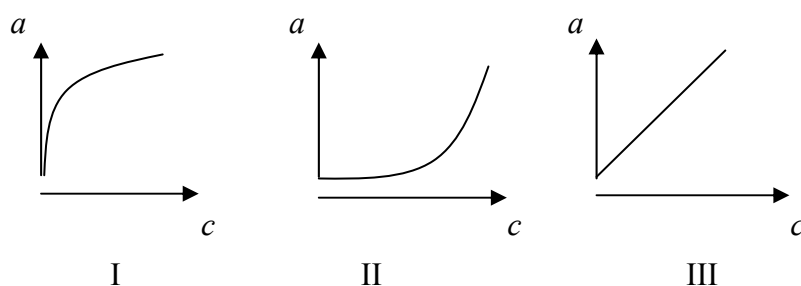


Рис. 28. Типы изотерм

Распределение растворённого вещества между фазами должно линейно меняться с изменением концентрации, то есть изотерма адсорбции должна быть линейна. При несоблюдении этого условия (пропорциональности от концентрации) изотермы изображаются кривой.

Каждому адсорбенту присуща своя изотерма, то есть она является основной характеристикой адсорбционной способности поглотителя. На рис. 29 представлены изотермы сорбентов А и Б при $P = \text{const}$, а на рис. 30 – представлена температурная зависимость адсорбции.

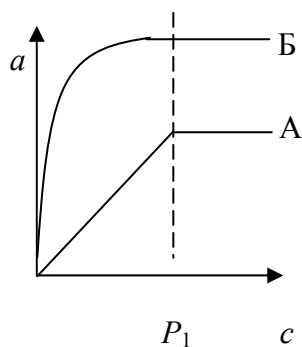


Рис. 29. Изотермы различных сорбентов

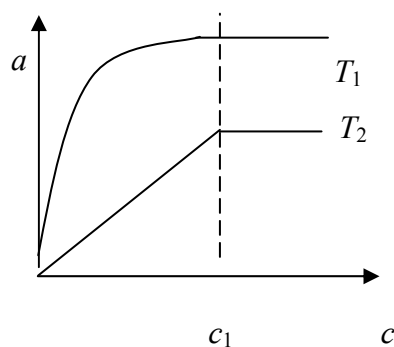


Рис. 30. Зависимость адсорбции от температуры

Сорбент А хуже Б, так как при одинаковом давлении он адсорбирует в два раза меньше газа. Адсорбция уменьшается с повышением температуры и наоборот. Сравним изотермы для одной системы газ–сорбент, но при различной температуре, $T_2 > T_1$. Количество поглощённого газа резко уменьшается с повышением температуры.

При поглощении молекул из жидких сред процесс адсорбции усложняется, так как растворитель удерживается на поверхности адсорбента, уменьшает его адсорбируемость и искажает тип изотерм. Поэтому в таких случаях выбирают растворитель с наименьшей сорбционной способностью по отношению к сорбенту.

5.4. Классификация хроматографических методов

Под действием диффузии и других физико-химических факторов молекулы разделяемых веществ пересекают поверхность раздела обеих фаз. Этот процесс можно охарактеризовать как элементарный акт взаимодействия анализируемого вещества (сорбата) с неподвижной фазой (сорбентом). Данный акт осуществляется многократно, причём каждый раз достигается некоторый эффект разделения. Чем эффективнее такой элементарный акт и чем чаще он повторяется, тем выше эффект разделения. При продвижении компонентов исследуемой смеси в разделяющей среде такой процесс межфазового перехода можно описать как многократное повторение актов сорбции и десорбции. По завершении этого процесса компоненты удерживаются той или иной фазой в зависимости от своих свойств, т.е. чем больше сродство компонента к НФ, тем сильнее он сорбируется, тем медленнее он продвигается с ПФ. Так как компоненты смеси обладают разным сродством к сорбенту, то при перемещении смеси вдоль сорбента произойдёт разделение: одни компоненты задержатся в начале пути, другие продвинутся дальше и т.д.

В основе классификации хроматографии следующие критерии:

- агрегатное состояние фаз;
- природа элементарного (единичного) акта взаимодействия, то есть механизм разделения;
- аппаратное оформление процесса;
- способ относительного перемещения фаз;
- конечная цель процесса.

Рассмотрим каждый из перечисленных вариантов более подробно.

1. *Агрегатное состояние фаз.* Обычно, данный критерий является основным, так как природа элементарных актов сорбции-десорбции на твердой и жидкой фазах принципиально различна. В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы (ПФ) различают *жидкостную (ЖХ)* и *газовую хроматографию (ГХ)*.

В ЖХ роль неподвижной фазы (НФ) обычно играет сорбент, а в качестве ПФ используется растворитель (элюент). В этом случае процесс разделения в значительной степени определяется составом ПФ, в качестве которой используются различные вещества, при этом для каждого случая необходимо подбирать подходящую систему разделения.

В ГХ в качестве носителя пробы – ПФ – выступает газ, а в основе – процессы распределения между фазами и процессы адсорбции, поэтому ГХ делится на адсорбционную (НФ – твёрдое вещество) и жидкостную (НФ – жидкость). Свойства газа-носителя имеют второстепенное значение для процесса разделения, так как он служит только для перемещения разделяемой смеси.

2. *Природа элементарного (единичного) акта взаимодействия.* Известно несколько вариантов единичного акта взаимодействия исследуемой среды с веществами НФ и ПФ:

- а) адсорбция разделяемых веществ на поверхности сорбента. Она различна и является основой адсорбционной хроматографии;

б) различия в растворимости веществ. Этот вариант реализуется при использовании жидкой НФ. Элементарный акт взаимодействия при этом, как правило, является актом растворения компонентов пробы в растворителе (жидкая фаза) и разделении их между ПФ и НФ в соответствии с коэффициентами распределения;

в) водородная связь или химическое сродство компонентов вещества пробы с материалом НФ. Разделение при этом происходит за счет химического взаимодействия с образованием малорастворимого осадка (хемосорбционная, или осадочная хроматография).

3. *Аппаратурное оформление* (техника выполнения). По способу размещения НФ различают *колоночную* (наиболее распространённую) и *плоскостную* (на бумаге или тонком слое сорбента) хроматографию.

Способ размещения НФ в значительной степени определяет конструкцию хроматографа – прибора, в котором протекает процесс разделения пробы. Результатом выполнения исследования является хроматограмма – графическая запись, отражающая информацию о выделенных компонентах (чаще всего – в виде пиков, амплитуда которых пропорциональна количественному соотношению компонентов).

Метод колоночной жидкостной хроматографии впервые был предложен в 1906 г. как метод разделения смеси веществ. Неподвижную фазу помещают в колонку, затем вносят в неё анализируемую смесь (пробу) и элюируют соответствующим растворителем (ПФ). При продвижении по колонке компоненты смеси по-разному удерживаются сорбентом в зависимости от их физико-химических свойств и, следовательно, перемещаются с разной скоростью. На выходе колонки разделяемые вещества появляются в определённой последовательности и могут быть собраны в виде отдельных фракций.

Колоночная газовая хроматография является методом разделения летучих веществ: газов (при нормальной температуре) или паров (при повышенной температуре). В качестве НФ используются твёрдые материалы (насадочные или набивные колонки); твёрдые материалы, покрытые слоем жидкости, или же капилляры с нанесённым на внутреннюю поверхность слоем жидкости (капиллярные колонки). В качестве ПФ используют газ-носитель, переносящий разделяемые вещества через колонку. Разделение анализируемой смеси осуществляется за счёт различного времени удерживания компонентов пробы в неподвижной фазе.

Основные группы органических веществ, которые могут быть определены этим методом: газы, летучие жидкие соединения, жидкие аэрозоли. Жидкостная и газовая хроматография отличаются свойствами ПФ – в газовой хроматографии газ-носитель обладает высокой скоростью диффузии и способностью сжиматься.

4. *Способ относительного перемещения фаз*. В зависимости от характера перемещения сорбирующихся веществ вдоль слоя сорбента различают проявительный (элюентный), фронтальный и вытеснительный варианты хроматографического процесса.

Их схематические изображения и хроматограммы представлены на рис. 31. По оси ординат на графиках отложено свойство выходного потока, зависящее от его состава (например, концентрация компонента), по оси абсцисс – время разделения.

4.1. *Проявительный (элюентный) метод* нашёл широкое применение. В верхний слой колонки вводят небольшое количество анализируемой смеси и промывают колонку чистым растворителем (элюентом) или газом, а в отдельных случаях раствором веществ (обычно комплексобразующих), дифференцирующих сорбционные свойства анализируемой смеси. По мере прохождения элюента через колонку вещества перемещаются с ним с различной скоростью, зависящей от сродства к сорбенту. При многократном промывании достигается чёткое отделение компонентов друг от друга (рис. 31а).

4.2. *Фронтальный метод*. Заполненную колонку промывают растворителем (жидкость или газ), в котором содержатся исследуемые компоненты *A*, *B* и *C*, обладающих различной сорбируемостью, которая повышается от *A* к *C*. Пробу (она же ПФ) пропускают через слой сорбента. Вместе с растворителем вначале из колонки выходят порции наиме-

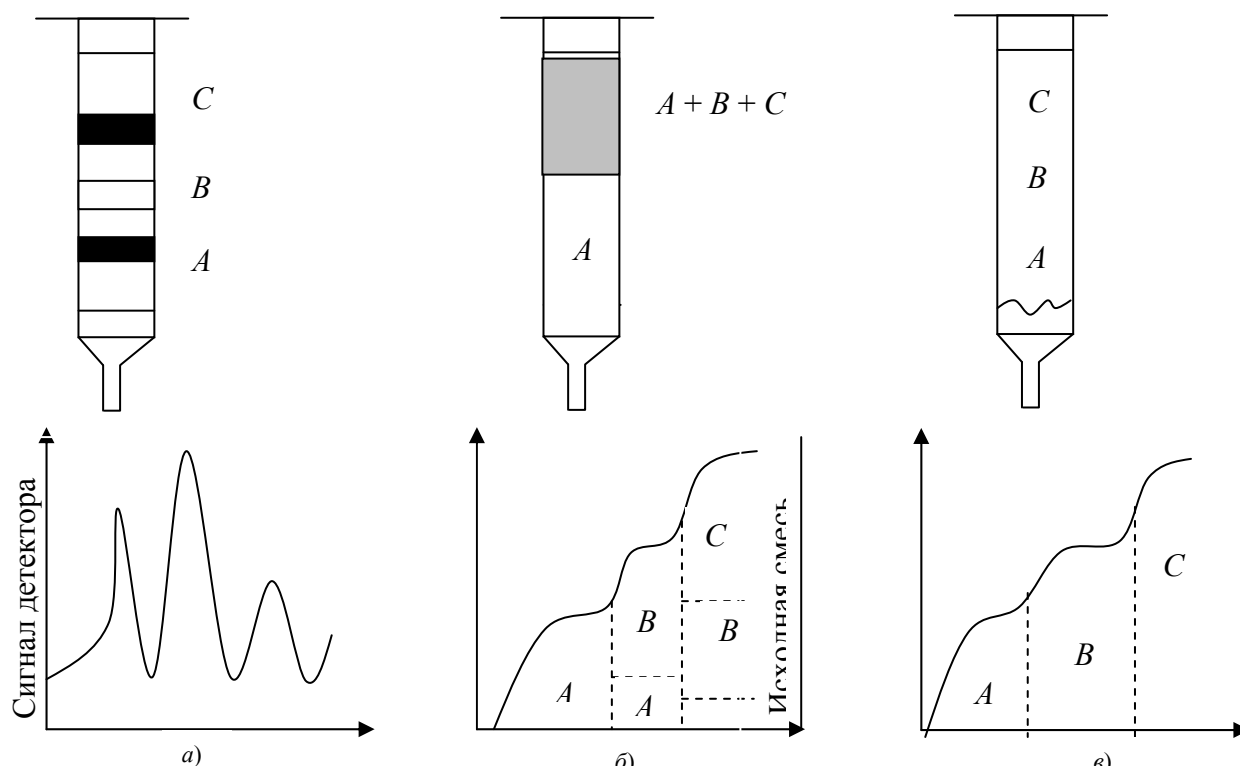


Рис. 31. Адсорбционные хроматограммы при использовании элюентного (прямительного) анализа (а), фронтального (б), вытеснительного (в)

нее сорбирующегося вещества A , потом смесь A (примесь) + B и наконец смесь всех веществ. Число ступенек на хроматограмме равно количеству компонентов смеси (рис. 31б). Метод позволяет выделить только одно вещество – A , а B и C – содержат примеси.

4.3. *Вытеснительный метод* основан на том, что десорбцию компонентов пробы осуществляют потоком раствора, содержащего специальное вещество – вытеснитель, которое сорбируется лучше любого из разделяемых компонентов. Заполненную сорбентом колонку предварительно промывают ПФ и вводят в неё порцию пробы.

Затем через колонку пропускают поток ПФ, содержащий вытеснитель, который последовательно вытесняет из НФ компоненты в порядке убывания их сорбционной способности: самый сильно сорбирующийся компонент вытесняет менее сорбирующийся, тот – следующий и т.д.

Таким образом, компоненты пробы перемещаются вдоль колонки впереди фронта зоны вытеснителя в порядке увеличения их сорбционных свойств. На хроматограмме также получается ступенчатая кривая (рис. 31в), но каждая ступенька соответствует только одному компоненту. В результате каждый компонент не отделяется зоной чистого растворителя (зоны частично перекрываются).

Все отмеченные критерии классификации методов хроматографии являются независимыми, поэтому при обозначении конкретного метода они должны быть оговорены отдельно. Однако на практике используют более простую систему классификации, в основе которой – учёт только агрегатного состояния фаз и природы элементарного взаимодействия (табл. 17). При необходимости обозначение конкретного метода дополняется описанием способов аппаратного оформления процесса и относительного перемещения фаз. Отдельно может оговариваться назначение метода.

5. *Конечная цель процесса.* Хроматографию можно рассматривать как гибридный метод, в котором технологический процесс представляет собой часть аналитической системы, сочетающей разделение и измерение. В связи с этим сам хроматографический процесс может использоваться либо в технологических задачах, связанных с получением ма-

17 Классификация хроматографии

Вид хроматографии	НФ	ПФ	Механизм разделения
Газовая: газоадсорбционная	Твёрдое тело	Газ	Адсорбция
Газожидкостная	Жидкость на носителе	Газ	Распределение (растворение)
Жидкостная: твёрдожидкостная	Твёрдое тело	Жидкость	Адсорбция
Жидко-жидкостная	Жидкость на носителе	Жидкость	Распределение
Ионообменная	Твёрдое тело	– " –	Обмен ионов
Осадочная	– " –	– " –	Образование малорастворимых соединений
Комплексообразовательная	Жидкость на носителе	– " –	Образование комплексных соединений
Окислительно-восстановительная	Твёрдое тело	Жидкость	Реакции окисления-восстановления

териальных продуктов (препаративное применение), либо для получения информации о качественном и количественном составе и физико-химических свойствах исследуемых объектов (аналитическое применение). В последнем случае хроматография может применяться в сочетании с другими физико-химическими методами.

5.5. Ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография – сорбционный динамический метод разделения смесей ионов на сорбентах, называемых ионообменниками. При пропускании анализируемого раствора электролита через ионообменник в результате гетерогенной химической реакции происходит обратимый стехиометрический эквивалентный обмен ионов раствора на ионы того же знака, входящие в состав ионообменника. Ионообменный цикл состоит из стадии поглощения ионов (сорбции) ионообменником НФ и стадии извлечения ионов (десорбции) из ионообменника раствором, который проходит через сорбент (ПФ или элюент). Разделение ионов обусловлено их различным сродством к ионообменнику и происходит за счёт различия скоростей перемещения компонентов по колонке в соответствии с их значениями коэффициентов распределения.

Ионообменники могут быть неорганического и органического происхождения, природными и синтетическими веществами. В настоящее время широкое применение получили синтетические органические ионообменники на основе искусственных смол; эти сорбенты не растворимы в воде и органических растворителях, обладают высокой ионообменной ёмкостью, селективностью, химической, термической и механической прочностью. Ионообменники подразделяются на *катионо-* и *анионообменники*, способные к обмену катионов и анионов, соответственно.

Катионообменные смолы содержат активные группы: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$. Помимо этих групп катионообменивающимися свойствами обладают сульфгидрильные $-\text{SH}$ и арсоновые $-\text{As}(\text{OH})_2$ группы.

У анионитов активными являются основные группы: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, четвертичные аммониевые ($-\text{NR}_3^+$) группы. Эти активные группы структурно связаны с пространствен-

ной молекулярной сеткой ионита (матрицей) и удерживаются на ней за счёт сил электростатического взаимодействия и могут обмениваться на другие ионы (компоненты пробы), присутствующие в ПФ.

Известны амфотерные ионообменники (амфолиты), которые в зависимости от условия проведения ионного обмена могут обменивать либо катионы либо анионы.

Структура ионообменников представляет собой высокомолекулярную пространственную сетку углеводородных цепей (матрицу), в которой закреплены химически активные ионогенные группы кислотного или основного характера, способные к ионизации и обмену ионов. Химическая природа ионогенных групп определяет способность ионообменника к ионизации, следовательно, к ионному обмену в зависимости от pH.

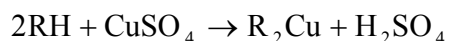
По степени ионизации ионогенных групп катионообменники подразделяют на сильно- и слабокислотные, а анионообменники – на сильно- и слабоосновные. Высокоионизированные сильнокислотные катионообменники, содержащие, например, группу –SO₃H, обладают способностью обмена ионов водорода на ион металла в интервале изменения pH от 0 до 14. Слабокислотные катионообменники с ионогенными группами –PO(OH)₂, –COOH депротонируются, а следовательно, способны к обмену ионов водорода в нейтральной и щелочной средах. Сильноосновные анионообменники, содержащие четвертичные аммониевые группы, обменивают ион гидроксида на ионы того же знака в интервале pH от 0 до 14. Слабоионизированные смолы, низкая основность которых обусловлена различными аминными группами (–NH₂, =NH, ≡N), применяют в нейтральных и кислых растворах.

Свойства ионообменника поглощать определённое количество ионов из раствора характеризуются *обменной ёмкостью*. Обменную ёмкость выражает количеством моль-эквивалентов, обменивающегося иона на единицу массы или объёма смолы (моль-экв/г или моль-экв/см³).

Ионообменная хроматография, имея свои особенности, подчиняется общим законам сорбции. На процесс ионного обмена оказывают влияние природа ионообменника и природа ионов исследуемого раствора, а также ряд экспериментальных факторов: параметры колонки, размеры зерен ионообменника, скорость пропускания раствора, состав подвижной фазы, температура и др.

В зависимости от целей эксперимента применяемый ионообменник обрабатывают растворами кислот, щёлочей, солей для перевода в определённую форму (например, RH, ROH или их солевые формы RNa, RCl, RNH₄). Отработанный ионообменник регенерируют, возвращая его в исходное состояние, то есть процессы обмена чередуют с процессом регенерации ионообменника, что можно представить в виде следующих уравнений.

Катионный обмен

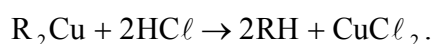


или в общем виде

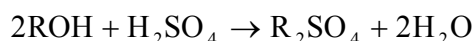


где R – сложный органический радикал.

Для регенерации катионита через колонку пропускают кислоту



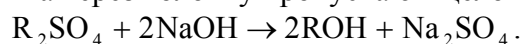
Анионный обмен



или в общем виде



Для регенерации анионита через колонку пропускают щёлочь



Количественное определение ионов после ионообменного разделения проводят различными химическими или физико-химическими методами.

Основные направления аналитического и технологического использования ионообменной хроматографии следующие:

- 1) разделение близких по свойствам элементов с применением комплексообразующих реагентов (например, редкоземельных и трансурановых элементов);
- 2) удаление мешающих ионов;
- 3) концентрирование золота, серебра, платины и других элементов из природных и промышленных вод;
- 4) деминерализация воды;
- 5) получение кислот, оснований, солей; извлечение редких и рассеянных элементов из промышленных вод;
- 6) количественное определение суммарного содержания солей в растворах; элементов (урана, золота, серебра, германия и др.);
- 7) определение уровня загрязнения окружающей среды;
- 8) анализ различных биологических объектов, в том числе, фармпрепаратов.

6. Оптические (спектральные) методы анализа

6.1. Общая характеристика методов

Современные лаборатории по контролю окружающей среды включают множество вариантов оптических методов анализа. *Оптические методы анализа* основаны на использовании явлений испускания электромагнитного излучения атомами или молекулами исследуемого вещества или взаимодействия этого излучения с веществом.

Спектр (лат.) – набор простых колебаний, расположенных в определённом порядке. Спектры бывают непрерывные, линейчатые и полосатые. Все эти спектры встречаются у нагретых тел и называются эмиссионными спектрами испускания. Любое вещество поглощает те виды излучения, которые оно испускает в нагретом состоянии, то есть спектры поглощения – абсорбционные.

По спектрам поглощения и испускания можно определить природу вещества (качественный анализ), а по интенсивности спектральных линий – количество вещества (количественный анализ).

Система, которой извне сообщено некоторое количество энергии, называется возбуждённой. Такая система неустойчива и стремится быстро вернуться в исходное состояние с меньшей энергией. При этом система теряет квант ($h\nu$) энергии. Этот процесс сопровождается выделением тепла, излучением определённой частоты, либо тем и другим одновременно.

Наиболее часто наблюдается линия испускания, соответствующая переходу из первого возбуждённого состояния в основное, то есть в состояние с наименьшей энергией.

Частота излучения ν - число колебаний каждой данной точки в 1 с, связана с изменением энергии системы соотношением

$$\Delta E = h\nu,$$

где ΔE – изменение энергии системы; h – постоянная Планка, $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с⁻¹; ν – частота.

Излучение возбуждённых атомов или молекул принято характеризовать длиной волны λ , которая в вакууме (\cong в воздухе) находится в зависимости от ν

$$\lambda = \frac{c}{\nu},$$

где c – скорость света, равная $3 \cdot 10^8$ м · с⁻¹.

Единицы измерения: ν – герц (Гц); λ – микрометр (1 мкм = 10^{-6} м), нанометр (1 нм = 10^{-9} м) и ангстрем (1 Å = 10^{-10} м), чаще всего используют первую и вторую величины.

Спектральную область делят на три части: ультрафиолетовую (УФ), $\lambda = 200 \dots 400$ нм; видимую, $\lambda = 400 \dots 760$ нм; инфракрасную (ИК) $\lambda > 760$ нм. Природа полос поглощения в УФ и видимой областях ($\lambda = 200 \dots 760$ нм) обусловлена электронными переходами; в ИК-области – колебаниями атомов в молекуле поглощающего вещества. В ИК-спектроскопии излучение принято характеризовать волновым числом $\bar{\nu} = 1/\lambda$; если размерность λ – см, то единицей волнового числа является "обратный см", см^{-1} . Волновое число удобно тем, что оно прямо пропорционально энергии, освобождаемой при переходе, который вызывает данное излучение. Средняя область ИК-спектра характеризуется волновыми числами в области $3600 \dots 300 \text{ см}^{-1}$. Спектр поглощения вещества в видимой области ($\lambda = 400 \dots 760$ нм) и его цвет, воспринимаемый человеческим глазом, взаимосвязаны между собой.

Цвет – свойство света вызывать определённое зрительное ощущение в соответствии со спектральным составом отражаемого или испускаемого излучения. Отдельные узкие участки спектра видимого излучения дают цветовое ощущение семи основных цветов и множества различных оттенков между ними (табл. 18).

18 Основные цвета спектра

Основной цвет	λ , нм
Красный	760...650
Оранжевый	650...600
Жёлтый	600...560
Зелёный	560...490
Голубой	490...450
Синий	450...420
Фиолетовый	420...400

6.2. Типы анализа

По характеру взаимодействия излучения с исследуемым веществом (по поглощению излучения) и способу его измерения различают: абсорбционную спектроскопию; нефелометрию; турбидиметрию; люминесцентный анализ.

1. Абсорбционная спектроскопия, то есть анализ по поглощению излучения (света):

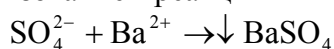
- спектрофотометрический анализ – основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определённой длине волны λ , эта спектральная линия соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества;
- фотокolorиметрический анализ – основан на измерении интенсивности окраски исследуемого окрашенного раствора или сравнении её с интенсивностью окраски стандартного раствора.

2. Анализ, основанный на использовании рассеяния света взвешенными частицами (нефелометрия) и поглощении света в результате светорассеяния (турбидиметрия).

3. Люминесцентный анализ основан на измерении вторичного излучения, возникающего в результате взаимодействия излучения с исследуемым веществом. При облучении ультрафиолетовым светом вещество даёт вторичное излучение.

Наибольший практический интерес находят методы первой группы.

Пример применения турбидиметрии: при определении содержания серы в различных природных объектах с использованием реакции



гравиметрическим методом требуется 2–3 дня; турбидиметрическим – 2–3 часа.

В фотометрическом анализе используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой и ИК-областях спектра. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, то есть

в интервале длин волн 400...760 нм. Это объясняется возможностью получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений, пригодных для их фотометрического определения в видимой области спектра с помощью достаточно несложных и относительно недорогих приборов.

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различия в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора. Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, цветная реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо. Кроме того, окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчивой во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно – **закону Бугера–Ламберта–Бера**.



Пьер Бугер (1698-1758)



Иоганн Генрих Ламберт (1728-1777)

В неорганическом фотометрическом анализе наиболее часто используют реакции комплексообразования ионов определяемых элементов с неорганическими и, особенно, с органическими реагентами; реже – реакции окисления-восстановления, синтеза и других типов. В органическом фотометрическом анализе чаще применяют реакции синтеза окрашенных соединений, которыми могут быть азосоединения, полиметиновые и хинониминные красители, ациформы нитросоединений и др. Иногда используют собственную окраску веществ.

6.3. Основной закон поглощения (закон Бугера–Ламберта–Бера)

При прохождении потока излучения через частично поглощающую среду согласно закону Бугера–Ламберта отношение интенсивности поглощенного света (I) к интенсивности падающего света (I_0) пропорциональна толщине поглощающего слоя. Позднее Бером установлена зависимость оптической плотности от концентрации раствора и согласно закону Бугера–Ламберта–Бера

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda lc},$$

где I_0 – интенсивность падающего потока; ε_λ – молярный коэффициент поглощения при данной длине волны; l – толщина поглощающего слоя (кювета); c – концентрация, поглощающего вещества, моль/дм³.

Или в логарифмической форме

$$\lg I = \lg I_0 - \varepsilon_\lambda lc; \quad \lg(I_0/I) = A = \varepsilon_\lambda lc.$$

Величину $\lg(I_0/I)$ в последнем уравнении, характеризующую поглощающую способность вещества в растворе, называют **оптической плотностью**. В аналитической

практике, стремясь подчеркнуть сущность процесса, лежащего в основе фотометрического определения, а именно поглощение квантов электромагнитного излучения оптического диапазона аналитической формой, эту величину называют поглощением, или светопоглощением и обозначают буквой A . Для раствора поглощающего вещества при постоянных концентрациях и толщине поглощающего слоя A зависит от длины волны. Серию аналитических определений выполняют при постоянной толщине поглощающего слоя.

Закон Бугера–Ламберта–Бера: оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации вещества и толщине поглощающего слоя.

Значение поглощения A может быть считано непосредственно со шкалы прибора. Однако некоторые приборы имеют только шкалу пропускания $T = (I/I_0) 100 \%$.

Поэтому показания таких приборов при выполнении фотометрических определений необходимо пересчитывать на поглощение по формуле

$$A = \lg(1/T) \cdot 100 = \lg 100 - \lg T = 2 - \lg T.$$

На практике зависимость A от концентрации определяемого вещества при постоянной l и конкретных условиях аналитического определения изображают в виде градуировочного графика – прямой линии, проходящей через начало координат (рис. 32).

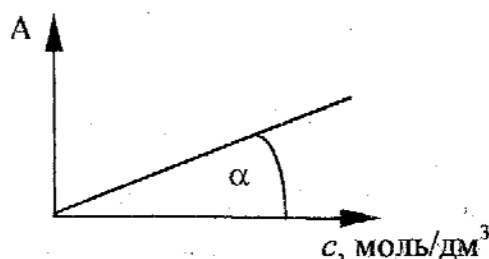


Рис. 32. Градуировочный график

При этом молярный коэффициент поглощения ϵ_λ определяющий предел обнаружения метода, будет равен тангенсу угла наклона градуировочной прямой к оси абсцисс, если концентрация выражена в моль/дм³. Если концентрация выражена в массовых единицах, тогда угловой коэффициент составит коэффициент поглощения K . Чем больше наклон градуировочного графика к оси концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод.

Можно рассчитывать ϵ_λ по результатам измерения оптической плотности раствора заданной концентрации по формуле
$$\epsilon_\lambda = \frac{A_{\min}}{lc}.$$

Можно также использовать табличные данные. Теоретическое значение молярного коэффициента поглощения составляет $\epsilon_\lambda \cong n \cdot 10^5$.

Для наиболее интенсивно окрашенных соединений эта величина обычно составляет $\epsilon_\lambda \cong n \cdot 10^4$. Тогда, пользуясь уравнением закона Бугера–Ламберта–Бера, можно определить нижнюю границу диапазона определяемых содержаний веществ c_{\min} по формуле

$$c_{\min} = \frac{A_{\min}}{\epsilon_\lambda l}.$$

Полагая $l = 1$ см и $A_{\min} = 0,005$, получим $c_{\min} = 0,005/(10^4 \cdot 1) = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. Если необходимо еще более понизить предел обнаружения, можно увеличить толщину поглощаемого слоя или сконцентрировать вещество, например, экстракцией.

Стенки кюветы рассеивают некоторую долю падающего излучения и вместе с раствором обуславливают частичное поглощение. Для компенсации этого эффекта на практике для измерения I_0 используют идентичную кювету с чистым растворителем.

6.4. Отклонения от закона Бугера–Ламберта–Бера

Закон Бугера–Ламберта–Бера строго справедлив лишь для разбавленных растворов при определенных условиях. Применительно к аналитическим целям условия таковы:

- постоянство состава и неизменность поглощающих частиц в растворе, определяемые химизмом выбранной аналитической реакции и условиями проведения;
- монохроматичность проходящего через пробу лучистого потока, его ограниченная интенсивность и параллельность, определяемые, в основном, конструктивными особенностями фотометрического прибора, в частности, способом монохроматизации излучения;
- постоянство температуры.

Если раствор аналитической формы не подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера, то это приводит к появлению систематических погрешностей при определении концентрации вещества в растворе по прямолинейному градуировочному графику.

Следует отметить, что при устойчиво воспроизводимой нелинейности градуировочного графика также невозможно получение достаточно точных результатов анализа. Однако подчинение раствора аналитической формы закону Бугера–Ламберта–Бера в общем случае все же остается основным условием его использования в фотометрическом анализе. Причинами несоблюдения закона Бугера–Ламберта–Бера могут быть физико-химические и инструментальные факторы.

Физико-химические причины обусловлены участием поглощающего вещества в реакциях, конкурирующих с основной, особенно с увеличением концентрации раствора (процессы ассоциации, полимеризации, комплексообразования и т.д.); а также при уменьшении концентрации раствора (процессы диссоциации, гидролиза, сольватации).

Пример. MnO_4^- – ионы в водных растворах реагируют с водой по схеме



С ростом концентрации KMnO_4 каталитические процессы разложения ускоряются, что сопровождается уменьшением концентрации MnO_4^- , вследствие чего наблюдается отклонение от основного закона светопоглощения. Поэтому при фотометрических измерениях применяют только свежеприготовленные растворы KMnO_4 невысоких концентраций.

Инструментальные факторы, обуславливающие отклонения от закона Бугера–Ламберта–Бера, связаны с недостаточной монохроматичностью светового потока и проявляются чаще всего при работе на фотоэлектроколориметрах. Это объясняется тем, что "монохроматизация" в этих приборах достигается с помощью светофильтров, пропускающих излучение в определенных интервалах длин волн. При работе с обычными светофильтрами, пропускающими излучение в достаточно широком интервале длин волн, результатом измерения является интегральное поглощение. По мере увеличения концентрации поглощающего вещества может измениться контур полосы поглощения или какого-то участка спектра. Поэтому поглощение, измеренное в интервале длин волн, соответствующем этому участку, будет возрастать не вполне симбатно увеличению концентрации. При этом прямопропорциональная зависимость между интегральным поглощением и концентрацией поглощающего вещества нарушается. Это явление наблюдается чаще всего для растворов жёлтого цвета и при работе на приборах старых моделей. При использовании светофильтров с меньшей полосой пропускания, например интерференционных, а также

при работе на более совершенных приборах-спектрофотометрах этот эффект сильно уменьшается или устраняется совсем.

Указанные отклонения называют кажущимися, поскольку сам основной закон светопоглощения не нарушается, а либо изменяется число светопоглощающих частиц, либо прибор неточно регистрирует истинную интенсивность светового потока, прошедшего через раствор.

На практике, при наличии экспериментально установленной графической зависимости $A = f(c)$ с использованием стандартных растворов, можно проводить аналитические измерения и без строгого соблюдения основного закона светопоглощения.

6.5. Закон аддитивности

Если в растворе присутствует несколько окрашенных веществ, не взаимодействующих между собой, то каждое вещество поглощает свет независимо от других. Суммарное поглощение при данной длине волны A_λ равно сумме поглощений отдельных компонентов при той же длине волны. Этот принцип положен в основу анализа смесей окрашенных веществ. При $\lambda = \text{const}$ и $l = \text{const}$, имеем

$$A = \sum_i A_i = l \sum_i \varepsilon_i c_i.$$

Пусть в анализируемом растворе одновременно присутствуют два вещества – компонент 1 и компонент 2, не вступающих в химическое взаимодействие друг с другом. Компонент 1 имеет в спектре поглощения полосу с максимумом при длине волны λ_1 , а компонент 2 – полосу с максимумом при длине волны λ_2 . Обе полосы частично налагаются друг на друга, так что суммарное светопоглощение раствора при обеих длинах волн складывается из светопоглощения обоих компонентов (рис. 33).

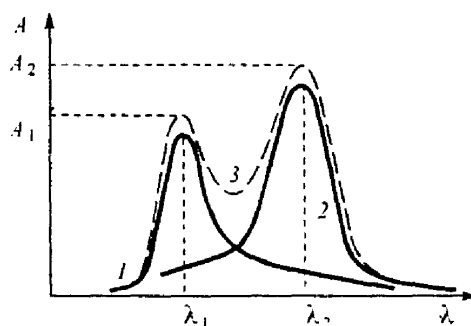


Рис. 33. Спектр поглощения двух веществ при их совместном присутствии: 1 – полоса поглощения компонента 1; 2 – полоса поглощения компонента 2; 3 – суммарный спектр поглощения раствора

Пусть оптическая плотность раствора, измеренная при длинах волн λ_1 и λ_2 в кювете с толщиной поглощающего слоя l , равна A_1 и A_2 соответственно (рис. 33).

Согласно закону аддитивности оптической плотности можно написать

$$A_1 = \varepsilon'_{\lambda_1} c_1 l + \varepsilon''_{\lambda_1} c_2 l;$$

$$A_2 = \varepsilon'_{\lambda_2} c_1 l + \varepsilon''_{\lambda_2} c_2 l,$$

где ε'_{λ_1} и $\varepsilon''_{\lambda_1}$ – молярные коэффициенты поглощения компонентов 1 и 2 при длине волны λ_1 , соответственно; ε'_{λ_2} и $\varepsilon''_{\lambda_2}$ – молярные коэффициенты поглощения компонентов 1 и 2

при длине волны λ_2 , соответственно; c_1 и c_2 – концентрация соответственно компонента 1 и компонента 2 в анализируемом растворе.

Разделим оба уравнения системы на l

$$\frac{A_1}{l} = \varepsilon'_{\lambda_1} c_1 + \varepsilon''_{\lambda_1} c_2; \quad (\text{A})$$

$$\frac{A_2}{l} = \varepsilon'_{\lambda_2} c_1 + \varepsilon''_{\lambda_2} c_2.$$

Разделим уравнение (A) на $(-\frac{\varepsilon'_{\lambda_1}}{\varepsilon'_{\lambda_2}})$

$$-\frac{A_1 \varepsilon'_{\lambda_2}}{l \varepsilon'_{\lambda_1}} = -\varepsilon'_{\lambda_1} c_1 - \frac{\varepsilon''_{\lambda_1} c_2 \varepsilon'_{\lambda_2}}{\varepsilon'_{\lambda_1}}. \quad (\text{Б})$$

$$\frac{A_2}{l} = \varepsilon'_{\lambda_2} c_1 + \varepsilon''_{\lambda_2} c_2. \quad (\text{B})$$

Сложим уравнения (Б) и (B)

$$\frac{A_2 \varepsilon'_{\lambda_1} - A_1 \varepsilon'_{\lambda_2}}{l \varepsilon'_{\lambda_1}} = c_2 \left(\varepsilon''_{\lambda_2} - \frac{\varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2}}{\varepsilon'_{\lambda_1}} \right)$$

$$c_2 = \frac{A_2 \varepsilon'_{\lambda_1} - A_1 \varepsilon'_{\lambda_2}}{l (\varepsilon''_{\lambda_2} \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2})}.$$

Подставим полученное выражение для c_2 в уравнение (B)

$$\frac{A_2}{l} = \varepsilon'_{\lambda_2} c_1 + \varepsilon''_{\lambda_2} \frac{A_2 \varepsilon'_{\lambda_1} - A_1 \varepsilon'_{\lambda_2}}{l (\varepsilon''_{\lambda_2} \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2})};$$

$$\varepsilon'_{\lambda_2} c_1 = \frac{A_2 \varepsilon''_{\lambda_2} \varepsilon'_{\lambda_1} - A_2 \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2} - A_2 \varepsilon'_{\lambda_1} \varepsilon''_{\lambda_2} + A_1 \varepsilon'_{\lambda_2} \varepsilon''_{\lambda_2}}{l (\varepsilon''_{\lambda_2} \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2})};$$

$$\varepsilon'_{\lambda_2} c_1 = \frac{A_1 \varepsilon'_{\lambda_2} \varepsilon''_{\lambda_2} - A_2 \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2}}{l (\varepsilon''_{\lambda_2} \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2})}; \quad c_1 = \frac{A_1 \varepsilon''_{\lambda_2} - A_2 \varepsilon''_{\lambda_1}}{l (\varepsilon''_{\lambda_2} \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2})}.$$

В результате имеем

$$c_1 = \frac{A_1 \varepsilon''_{\lambda_2} - A_2 \varepsilon''_{\lambda_1}}{l (\varepsilon''_{\lambda_2} \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2})}; \quad c_2 = \frac{A_2 \varepsilon'_{\lambda_1} - A_1 \varepsilon'_{\lambda_2}}{l (\varepsilon''_{\lambda_2} \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2})}.$$

Аналогично можно провести измерения и расчёты и в тех случаях, когда в анализируемом растворе одновременно присутствуют более двух определяемых веществ.

Рассматриваемым методом можно определять медь, кобальт и никель при их совместном присутствии в виде комплексонатов фотометрированием раствора при трёх длинах волн (436; 367 и 328 нм); амидопирин и кофеин – при 272 и 255 нм и ряд других соединений.

Пример. Определение содержания MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов при совместном присутствии.

Анализируемый раствор объёмом 100 см^3 содержит перманганат-ионы MnO_4^- и дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Требуется определить на основании результатов фотометрических измерений концентрацию MnO_4^- - и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов ($c(\text{MnO}_4^-)$ и $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$), если оптическая плотность анализируемого раствора со светофильтрами, имеющими максимальное светопропускание при 364 и 540 нм, найдена равной $A_{364} = 0,470$ и $A_{540} = 0,280$ соответственно в кювете с $l = 1 \text{ см}$.

Предварительно установлено, что основной закон светопоглощения для исследуемых растворов выполняется в пределах концентраций $0,5 \cdot 10^{-4} \dots 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ для каждого иона в отдельности (рис. 34).

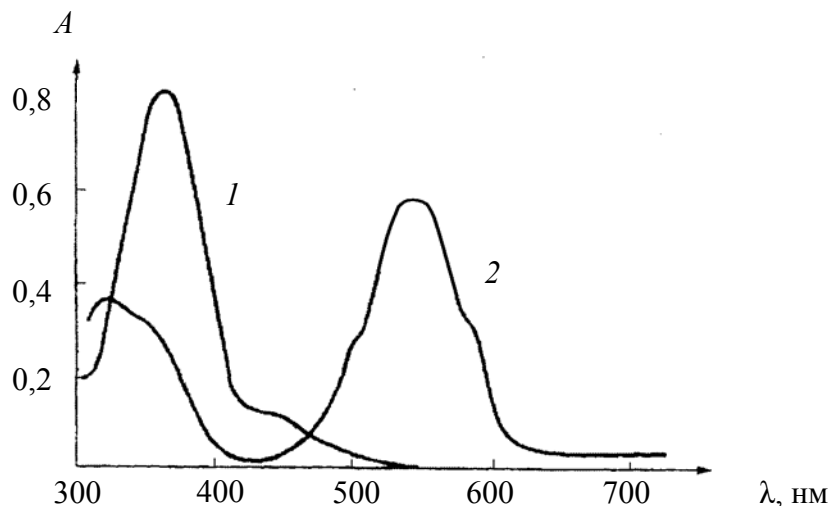


Рис. 35. Спектры поглощения водных растворов дихромата и перманганата калия в области 300...700 нм ($l = 1 \text{ см}$):

- 1 – водный $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 2 – водный $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ раствор KMnO_4

Средние молярные коэффициенты поглощения, полученные в условиях проведения эксперимента на основании измерений оптической плотности эталонных растворов перманганата и дихромата калия в той же кювете и с теми же светофильтрами, найдены равными

$$\bar{\epsilon}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 3000 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}; \quad \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-) = 1900 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

В зависимости от условий проведения эксперимента (концентрации, кислотности среды, присутствия других веществ) значения средних молярных коэффициентов поглощения могут существенно отличаться от приведенных.

Решение. Перманганат-ион имеет максимум в спектре поглощения при $\lambda = 528 \text{ нм}$; дихромат-ион при этой длине волны практически не поглощает свет. Дихромат-ион имеет максимум в спектре поглощения при $\lambda = 350 \text{ нм}$. Перманганат-ион также заметно поглощает свет при этой длине волны. Таким образом, суммарное светопоглощение раствора при 350 нм складывается из светопоглощения как дихромат, так и перманганат-ионов. Измерения на фотоэлектроколориметре проведены не с монохроматическим световым потоком, а с использованием светофильтров, пропускающих хотя и достаточно узкий, но не монохроматический участок спектра; в рассматриваемом случае – со светофильтрами, имеющими максимальное светопропускание при 540 и 364 нм, то есть при длинах волн, близких к положению максимумов в спектрах поглощения перманганат- и дихромат-ионов.

Расчётный способ. Исходя из закона аддитивности оптической плотности при $\lambda = \text{const}$, можно написать систему из двух уравнений

$$A_{540} = \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} c(\text{MnO}_4^-) l;$$

$$A_{364} = \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{364} c(\text{MnO}_4^-) l + \bar{\epsilon}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{364} c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) l,$$

где A_{540} и A_{364} – оптические плотности анализируемого раствора при длине волны 540 и 364 нм, соответственно.

Решая первое уравнение относительно концентрации перманганат-иона, получаем

$$c(\text{MnO}_4^-) = \frac{A_{540}}{\bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} l}.$$

Решая второе уравнение относительно концентрации дихромат-иона, получаем

$$c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{A_{364} - \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{364} c(\text{MnO}_4^-) l}{\bar{\epsilon}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{364} l}; \quad c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{A_{364} \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} - A_{540} \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{364}}{\bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} \bar{\epsilon}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{364} l}$$

После подстановки численных значений оптической плотности и средних молярных коэффициентов поглощения в формулы для концентрации окончательно получаем $c(\text{MnO}_4^-) = 1,47 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,03 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Поскольку молярная концентрация марганца равна молярной концентрации перманганат-ионов, а молярная концентрация хрома в два раза больше молярной концентрации дихромат-ионов, то масса марганца $m(\text{Mn})$ и масса хрома $m(\text{Cr})$ в анализируемом растворе равны

$$m(\text{Mn}) = c(\text{MnO}_4^-) \cdot M(\text{Mn}) \cdot V(p - pa); \quad m(\text{Mn}) = 1,47 \cdot 10^{-4} \cdot 54,938 \cdot 0,1 = 8,076 \cdot 10^{-4} \text{ г};$$

$$m(\text{Cr}) = 2 \cdot c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot M(\text{Cr}) \cdot V(p - pa); \quad m(\text{Cr}) = 2 \cdot 1,03 \cdot 10^{-4} \cdot 51,996 \cdot 0,1 = 1,071 \cdot 10^{-3} \text{ г},$$

где $M(\text{Mn}) = 54,938$ г/моль и $M(\text{Cr}) = 51,996$ г/моль – молярные массы марганца и хрома, соответственно.

Графический способ. Исходя из найденного значения оптической плотности $A_{540} = 0,280$ при длине волны 540 нм, при которой поглощает только перманганат-ион, находим по графику 2 на рис. 35 концентрацию этого иона $c(\text{MnO}_4^-) = 1,47 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

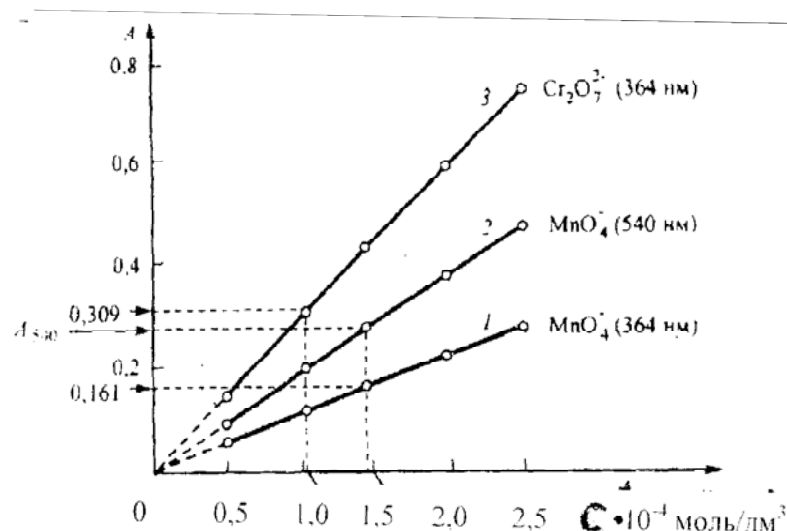


Рис. 35. Зависимость оптической плотности A растворов, содержащих перманганат-ионы (1, 2) или дихромат-ионы (3), от их концентрации (c) при различных длинах волн.

Оптическая плотность измерена при 364 нм или при 540 нм; $l = 1$ см

Найденную величину $A_{364}(\text{MnO}_4^-) = 0,161$ вычитаем из экспериментально определённой $A_{364} = 0,470$ и находим значение оптической плотности $A_{364}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,309$, $A_{364}(\text{MnO}_4^-) = 0,161$, отвечающее светопоглощению дихромат-иона при 364 нм $A_{364}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = A_{364} - A_{364}(\text{MnO}_4^-) = 0,470 - 0,161 = 0,309$.

По рис. 35 находим концентрацию дихромат-ионов $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,03 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, отвечающую светопоглощению дихромат-ионов при 364 нм.

6.6. Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии

При всем разнообразии конструкций приборов соблюдается определенный принцип их устройства.

1. *Источник света.* В простых приборах – это дневной свет. В более совершенных приборах – вольфрамовые лампы накаливания, ртутные лампы ($\lambda = 254$ нм; 302 нм; 334 нм), газонаполненные водородные ($\lambda = 200 \dots 400$ нм), штифт Нернста ($\lambda = 1,6 \dots 2,0$ мкм) и глобар ($\lambda = 2,0 \dots 16$ мкм).

2. *Монохроматизатор.* Пучок света от источника света проходит через монохроматизатор (светофильтр, призма), который пропускает излучение с заданной длиной волны. Действие светофильтра основано на использовании оптических явлений: абсорбции и интерференции света (отсюда их названия).

Абсорбционные светофильтры имеют небольшую прозрачность и довольно широкую полосу пропускания ($\Delta\lambda \geq 30$ нм). Это обычные цветные стёкла. Интерференционные светофильтры обладают лучшими характеристиками: большей прозрачностью и довольно узкой шириной пропускания ($\Delta\lambda = 5 \dots 10$ нм). При использовании двух последних светофильтров происходит дальнейшее сужение полос пропускания.

Самые универсальные монохроматизаторы – это призмы из стекла, кварца, галогенидов щелочных и щёлочноземельных металлов (для ИКС – NaCl, KBr, LiF). С их помощью можно получить свет высокой монохроматичности в широком интервале длин волн. Кюветы при этом изготавливают из тех же материалов. В качестве растворителей используют хлороформ, CCl_4 и другие органические растворители.

Требования к растворителям:

- не должны поглощать свет, то есть должны быть оптически прозрачными;
- не должны вступать в химическую реакцию с исследуемым веществом;
- хорошо растворять исследуемое вещество.

Источником монохроматического излучения в УФ, видимой и ИК областях служит лазер, который испускает излучение определённой, дискретной длины волны.

Далее пучок света направляется в кювету с исследуемым раствором. Интенсивность прошедшего света измеряется приёмником (рецептором). Это фотоэлементы в фотокolorиметрах и фотоумножители в спектрофотометрах.

К этим основным узлам следует добавить оптическую систему, состоящую из линз, зеркал и призм. Они служат для создания параллельного пучка света изменения его направления. Для уравнивания световых потоков служат диафрагмы, оптические клинья.

6.7. Аппаратура

Практически обычно определяют отношение интенсивностей света, прошедшего через исследуемый раствор и через чистый растворитель или раствор сравнения, близкий по составу с исследуемым раствором.

Приборы, применяемые в абсорбционной спектроскопии, классифицируют следующим образом:

1. По способу монохроматизации светового потока: приборы с призмным монохроматизатором, позволяющие достигать высокой степени монохроматизации, называются спектрофотометрами; если в качестве монохроматизатора служит светофильтр – то фотоэлектроколориметры, фотометры;

2. По способу измерения: однолучевые с прямой схемой измерения (КФ–77), и двухлучевые с компенсационной схемой (КФ–3, КФК–3), КФК–2МП;

3. По способу регистрации измерений: регистрирующие и нерегистрирующие.

6.8. Качественный анализ

Ультрафиолетовая спектроскопия (УФ) (200...400 нм) находит применение для анализа продуктов нефтехимии. В других областях она используется редко из-за перекрытия полос поглощения и малой специфичности. Неограниченные возможности не только для качественного анализа, но и для определения строения молекул вновь синтезированных веществ, имеет спектроскопия в ИК-области. *В основе метода – неповторимость ИК-спектра соединения.* Спектры каждого соединения имеют так называемые характеристические полосы поглощения при определённых длинах или частотах, которые отвечают конкретным атомным связям или функциональным группировкам.

Так, характеристическая полоса поглощения OH^- -группы проявляется при различных частотах в соединениях:

- карбоновые кислоты (мономеры) – 1280...1380 см^{-1} ;
- карбоновые кислоты (димеры) – 2500...3100 см^{-1} ;
- первичные спирты – 3200...3400 см^{-1} ,

то есть по частоте характеристической полосы можно судить не только о наличии определённой функциональной группы, но и принадлежности вещества к тому или иному классу соединений. Как правило, отсутствие в ИК-спектре данной полосы, указывает на то, что соответствующей группы в исследуемом веществе нет.

Но нет правил без исключения. Например, колебания $\text{C}\equiv\text{C}$ связи в молекулах с высокой симметрией (например, если связь находится в центре молекулы) не проявляются. Иногда искомая полоса перекрывается за счёт примесных соединений, или происходит совпадение частот характеристических полос различных функциональных групп. В этом случае следует прибегнуть к другим методам анализа. В настоящее время опубликованы атласы и таблица ИК-спектров свыше 20 тысяч соединений, что облегчает проведение анализа. Предварительные данные можно получить, используя карту Колтупа, где указаны спектральные области ряда характеристических полос и их возможное отнесение.

Возможность применения ИК-спектроскопии в анализе минералов обусловлена наличием характеристических частот, которые проявляются в группах:

- CO_3^{2-} при 1450 см^{-1} ;
- SO_4^{2-} при 1130 см^{-1} ;
- NO_3^- при 1380 см^{-1} ;
- NH_4^+ при 3300 см^{-1} .

6.9. Количественный анализ

В основе – закон Бугера–Ламберта–Бера лежит уравнение $A_\lambda = \varepsilon_\lambda \ell c$. Индекс λ указывает, что величины A и ε относятся к монохроматическому излучению длиной волны λ .

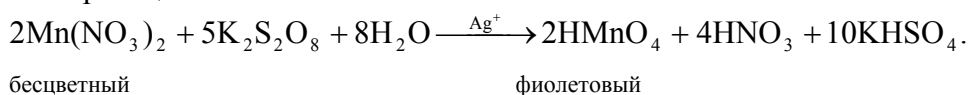
Основными параметрами, которые следует учитывать при выборе оптимальных условий фотометрических определений, являются длина волны, оптическая плотность, толщина светопоглощающего слоя и концентрация окрашенного вещества.

Длина волны. При определении одного вещества измерения ведут при λ , отвечающей максимуму полосы поглощения. При наличии большего числа полос оптическую плотность измеряют при λ наиболее интенсивной полосы.

Оптическая плотность. Погрешности слишком велики, если $1,5 < A_\lambda < 0,01$. Рабочий интервал изменения оптической плотности, приемлемый для аналитических фотометрических измерений, составляет 0,2...0,8 единиц, оптимальный – 0,2...0,6 единиц: наименьшая ошибка при значении $A = 0,434$. При решении некоторых задач удобнее оперировать с величиной T – пропусканием, а не A_λ .

Толщина светопоглощающего слоя l . Из уравнения закона Бугера–Ламберта–Бера следует, что чем больше l , тем больше A и тем меньше предел обнаружения. Однако с увеличением l возрастают ошибки, связанные с рассеянием света. Поэтому обычно применяют кюветы с $l \ll 5$ см, связанные с рассеянием света (особенно при работе с желтыми растворами).

Концентрационные условия. Одной из важнейших операций фотометрических определений является превращение вещества в окрашенное соединение. Случаи, когда анализируемый раствор окрашен, сравнительно редки. Поэтому чаще всего определяемый элемент (или сложное вещество) переводят в окрашенное соединение, используя реакции несколько реагентов, то выбирают тот, который обеспечивает окисления-восстановления или комплексообразования. Например, определение содержания Mn^{2+} -ионов в сплавах основано на реакции



Если для перевода определённого элемента в окрашенное соединение известно более низкий предел обнаружения и наименьшие помехи со стороны примесей.

6.10. Основные приёмы фотометрических измерений

1. *Метод градуировочного графика.* Закон Бугера–Ламберта–Бера аналитически выражается уравнением прямой зависимости A_λ от концентрации. Однако в силу химических и инструментальных причин эта линейная зависимость часто не выполняется. В таких случаях необходимо значительно увеличить число точек градуированного графика зависимости A_λ стандартных растворов от их концентрации. Однако даже в отсутствие нарушений линейности нужно иметь не менее 3-4 точек, чтобы быть уверенным в надёжности анализов.

Недостатки метода: трудности приготовления эталонных растворов и влияние "третьих" компонентов (сами не определяются, но влияют на результаты измерения). Этот метод обладает высокой точностью, из-за чего получил широкое применение.

2. *Метод молярного коэффициента поглощения.* Применим к растворам, обязательно подчиняющимся основному закону фотометрии. Готовят несколько стандартных растворов $c_{ст}$ и измеряют их $A_{ст}$. Рассчитывают ϵ_λ по формуле $\epsilon_\lambda = A_{ст} / c_{ст}$. Находят среднее арифметическое этих величин. Очень трудно определить истинное значение ϵ , поэтому ϵ_{cp} лучше определить, используя табличные данные. Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и рассчитывают концентрацию вещества по формуле

$$c_x = \frac{A_x}{\epsilon_\lambda l}.$$

3. *Метод добавок* заключается в следующем: сначала определяют оптическую плотность анализируемого раствора A_x с концентрацией c_x . После этого в исследуемый

раствор добавляют известное количество определяемого компонента $c_{ст}$ и снова фотометрируют, измеряя $A_{x+ст}$. Оптические плотности растворов равны

$$A_x = \varepsilon_\lambda \ell c_x \text{ и } A_{x+ст} = \varepsilon_\lambda \ell (c_x + c_{ст}).$$

Поделим эти выражения первое на второе, получим $\frac{A_x}{A_{x+ст}} = \frac{c_x}{c_x + c_{ст}}$,

или $A_x (c_x + c_{ст}) = c_x A_{x+ст}$,

отсюда $c_x = c_{ст} \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x}$.

6.11. Методы нефелометрии и турбидиметрии

Количественный анализ, основанный на регистрации параметров рассеяния, осуществляется методами нефелометрии и турбидиметрии. Во многих случаях рассеяние увеличивается с увеличением размеров дисперсных частиц и уменьшением длины волны падающего излучения. Для частиц, диаметр которых соизмерим с λ , интенсивность рассеяния, согласно уравнению Релея (лорд Д. Релей (1842-1919)), увеличивается обратно пропорционально λ^4 . При увеличении размеров частиц зависимость интенсивности рассеяния от λ ослабляется.

Нефелометрия основана на измерении интенсивности светового потока, рассеянного частицами, находящимися в растворе. При анализе вещество переводят в коллоидное состояние и по степени рассеяния определяют количество коллоидных частиц. Метод нашел применение при анализе белка, лекарственных препаратов, определении мутности воды, при дисперсном анализе порошков. Этот метод используют при анализе молекулярных масс высокомолекулярных соединений (ВМС), формы и размеров дисперсионных систем.

При турбидиметрическом анализе регистрируется световой поток, прошедший через исследуемый раствор, содержащий частицы, и ослабленный вследствие поглощения рассеянными частицами. Коэффициент ослабления пропорционален концентрации взвешенных частиц и в определенном интервале концентраций подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера. При этом необходимо соблюдать условия получения коллоидных растворов и обеспечения их устойчивости, так как на размеры частиц и оптические свойства получаемых растворов оказывают влияние концентрации смешиваемых растворов, порядок и скорость смешения, температура, наличие посторонних примесей и т.д. Взвеси должны иметь малую растворимость и не оседать в процессе анализа. Для увеличения устойчивости взвесей и эмульсий анализ проводят в водно-органической среде при добавлении стабилизирующих добавок.

Основными преимуществами оптических методов анализа являются:

- сравнительно низкий предел обнаружения $10^{-5} \dots 10^{-6} \%$; в люминесцентном анализе $10^{-9} \%$, что особенно важно в анализе сверхчистых веществ;
- избирательность – возможность анализировать смесь компонентов;
- достаточная точность 5 %, иногда 1...0,5 %;
- доступность и простота аппаратуры;
- возможность автоматизации.

6.12. Фотометрическое титрование

В этом методе конец титрования определяется по резкому изменению оптической плотности исследуемого раствора. Титрование проводят, последовательно измеряя светопоглощение титруемого раствора при определенной длине волны, соответствующей мак-

симуму в спектре поглощения этого вещества, либо титранта, либо прибавленного индикатора.

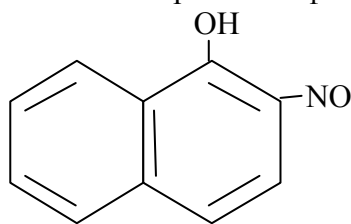
По результатам измерения строят кривую титрования в координатах A – объём прибавленного титранта. Резкий излом на кривой титрования наблюдается редко, а потому конец титрования находят экстраполяцией линейных участков кривой титрования. Точка пересечения этих кривых отвечает точке эквивалентности.

Фотометрическое титрование – это титрование с измерением A как на фотоколориметрах, так и на спектрофотокориметрах. Метод обладает селективностью, большей чувствительностью и точностью.

7. Органические аналитические реагенты

Комплексометрическое титрование основано на образовании устойчивых комплексных ионов при титровании ионов металлов стандартными растворами комплексообразователей. Требования к реагентам предъявляются следующие: реакция должна протекать быстро, строго стехиометрично и иметь характеристики, необходимые для обнаружения конечной точки при помощи различных способов. В последние годы для этих целей используют *органические аналитические реагенты* (ОАР) – это органические соединения, которые применяются для аналитических целей.

Ильинский Михаил Александрович (1856–1941) в 1884 г. предложил в качестве реактива на Co^{2+} -ионы 2-нитрозо-1-нафтол,

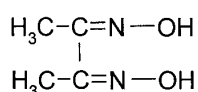


который с ионами Co^{2+} образует осадок красно-бурого цвета.

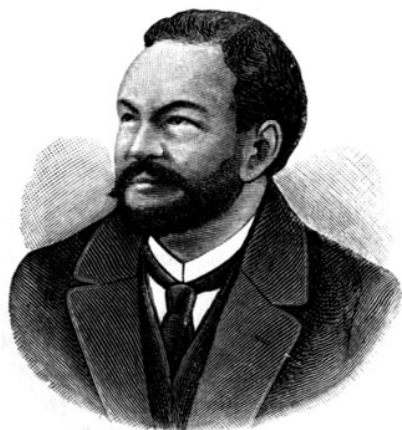


**Михаил Александрович Ильинский
(1856–1941)**

Чугаев Лев Александрович в 1905 г. использовал диметилглиоксим



для определения содержания никеля. Ni^{2+} -ионы с этим реактивом в спиртовой или аммиачной среде образуют ало-красный осадок. В дальнейшем применение органических реагентов стало интенсивно расширяться, поскольку они обладают рядом преимуществ.



**Лев Александрович Чугаев
(1873-1922)**

Низкий предел обнаружения и избирательность действия позволяют использовать их для анализа смесей ионов, то есть для определения некоторых ионов в присутствии других, что невозможно осуществить с помощью неорганических реагентов. Растворимость осадков и интенсивность окраски можно регулировать посредством различных факторов (t° , pH, природа растворителя и др.).

Продуктами реакции могут быть комплексные соединения или новые органические вещества, образующиеся в результате кислотно-основных, окислительно-восстановительных взаимодействий, реакций осаждения и пр.

7.1. Классификация органических аналитических реагентов

Строгой классификации нет, но ОАР разделяют по следующим признакам:

- *по структуре:*
 - алифатические;
 - ароматические;
 - гетероциклические;
 - азосоединения;
- *по механизму действия:*
 - комплексообразующие (подавляющее большинство);
 - окислительно-восстановительные;
 - адсорбционные;
- *по применению:*
 - для обнаружения ионов (в качественном анализе и для маскирования одних ионов в присутствии других, то есть для повышения избирательности реакции);
 - для отделения ионов в виде осадков;
 - для количественного определения в гравиметрии и титриметрии;
 - в фотометрическом анализе;
 - в качестве индикаторов.

7.2. Комплексообразующие органические аналитические реагенты

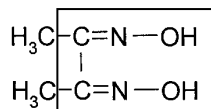
В большинстве реакций с органическими реагентами образуются комплексные соединения, поэтому органические реагенты используются в основном для обнаружения, определения, разделения и концентрирования ионов металлов.

В состав таких реагентов входит донорный атом с неподелённой электронной парой, за счёт которой с Me^{n+} -ионами образуется донорно-акцепторная связь. В качестве донорных атомов выступают чаще всего: O, N, S; реже – As, P, Se. Донорные атомы входят в

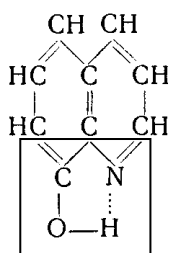
состав группировки, которая ответственна за реакцию комплексообразования (появление, изменение окраски, обесцвечивание исследуемого раствора, образование осадка или комплексного осаждения); электронная плотность на донорном атоме определяется структурой этой группировки. Такая группировка называется *функционально-аналитической группировкой* (ФАГ) – это сочетание различных функциональных групп, содержащих одинаковые или разные по природе атомы и пространственно расположенных для возможности замыкания цикла при комплексообразовании.

Функционально-аналитическая группировка в органических реагентах:

- диметилглиоксим



- 8-оксихинолин

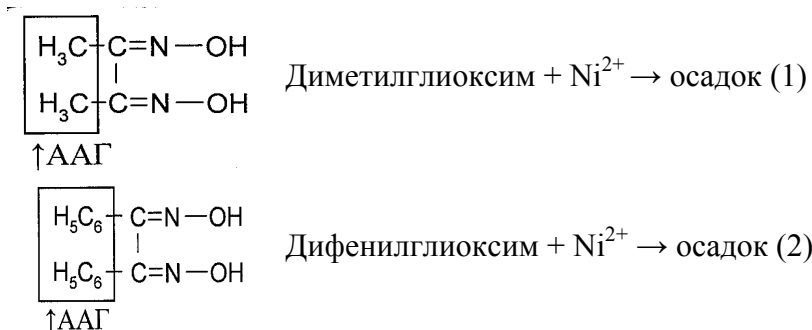


Свойства ФАГ зависят от:

- структуры молекулы в целом;
- строения ФАГ;
- природы донорных атомов;
- размера цикла, образующегося вследствие комплексообразования;
- влияния заместителей.

Как правило, введение электроноакцепторных заместителей приводит к снижению электронной плотности на донорном атоме, снижению донорной способности ФАГ.

На способность ОАР к комплексообразованию и на свойства комплекса оказывают влияние помимо ФАГ рядом расположенные группировки, которые непосредственно не принимают участия в комплексообразовании, но способствуют более яркому проявлению эффекта взаимодействия ФАГ с неорганическими ионами. Это *аналитико-активные группировки* (ААГ).



Осадок (2) менее растворим, чем осадок (1) за счёт изменения ААГ (замена диметила на дифенил).

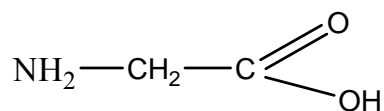
Согласно координационной теории строения комплексных соединений Вернера главную валентность обозначают $-$, а побочную (донорно-акцепторную) $- - -$ или \rightarrow , причем стрелку направляют к центральному атому (комплексообразователю).

7.3. Понятие о дентатности молекул органических аналитических реагентов

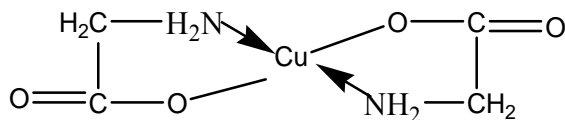
Комплексные соединения состоят из центрального иона (атома) и окружающих его лигандов. Под комплексными соединениями будем иметь ввиду частицу, образованную двумя или большим числом частиц, способных к самостоятельному существованию в растворе (одной из частиц является ион металла). Важной характеристикой комплексного соединения является координационное число, показывающее число атомов или атомных группировок, непосредственно связанных с центральным ионом. Лиганды характеризуются *дентатностью*, то есть способностью занимать определенное число координационных мест около центрального атома. Моно- или ододентатные лиганды занимают одно координационное место (OH^- , F^- , NH_3 и др.), би- или двудентатные – два (этилендиамин, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.) и т.д. Существуют пяти- и шестидентатные лиганды. Полидентатные лиганды при реакции с ионом металла обычно образуют координационные соединения, содержащие цикл – замкнутую группировку атомов. Нередко в молекуле координационного соединения насчитывается два, три и большее число циклов. Впоследствии координационные соединения с одним или несколькими циклами стали называть *хелатными* (аналогия полидентатного лиганда с клешней, прочно захватывающей ион металла при образовании координационного соединения). Чем больше число образующихся хелатных циклов, тем устойчивее комплекс. Наиболее устойчивы координационные соединения с пяти- и шестичленными циклами. Известны комплексы с числом членов в цикле от четырёх до девяти. Типичными хелатами являются соединения ионов металлов с комплексонами. *Комплексонами* называют группу полиаминополикарбоновых кислот, простейшим представителем которой является имидоуксусная кислота $\text{HOOCCH}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{COOH}$.

Внутрикомплексные соединения получают при взаимодействии органических реагентов с некоторыми катионами комплексообразователя. При этом комплексообразователь связан с органическими лигандами как главной, так и побочной валентностью. Атом комплексообразователя оказывается в таких соединениях внутри молекулы. Для образования внутрикомплексных соединений необходимо участие органических реагентов, содержащих ионы водорода, способные замещаться ионом комплексообразователя, а также функциональные группы, склонные к образованию донорно-акцепторных связей, такие как $\equiv\text{N}$; $=\text{NH}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{S}-$; $=\text{N}-\text{OH}$; $-\text{N}=\text{N}-$.

Например, аминоксусная кислота



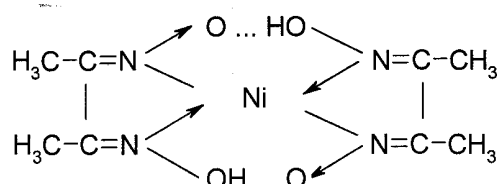
образует гликолят меди



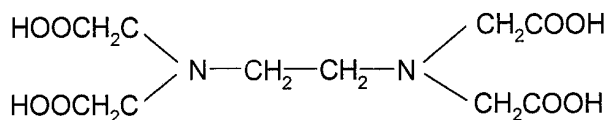
При этом центральный атом может присоединять различное число лиганд.

В зависимости от числа химических связей, образуемых одной молекулой ОАР с ионом – комплексообразователем, различают моно- и полидентатные реагенты. Существует понятие координационной ёмкости лиганда – число мест, занимаемых каждым лигандом во внутренней сфере комплекса.

Полидентатные лиганды (ОАР) образуют внутрикислещные соединения – хелаты. Тетрадентатный хелат диметилглиоксима никеля



Этилендиаминтетрауксуная кислота (комплексон II)



Комплексон II – потенциально гексадентатный лиганд. Он может координироваться с ионами металла двумя атомами азота и четырьмя атомами кислорода карбоксильных групп. В случае если один или два атома кислорода карбоксильных групп не образуют прочных связей с металлом, то ОАР функционирует как пентадентатный или тетрадентатный лиганд.

Чем больше дентатность лиганда, тем большее количество циклов может образоваться, тем сильнее проявляется хелатный эффект и тем более устойчив комплекс



7.4. Устойчивость комплексных соединений с органическими аналитическими реагентами

Устойчивость комплексных соединений с *органическими аналитическими реагентами* (ОАР) определяется различными факторами:

1. *Свойствами катиона – комплексообразователя.* Катионы *s*- и *p*-элементов с электронной оболочкой благородных газов. Такие катионы металлов образуют преимущественно комплексы с лигандами, содержащими донорный атом кислорода (–Ö–). В водных растворах конкурирующим лигандом для комплексов этих катионов является вода, так как катионы этих металлов гидратированы. Этим объясняется сравнительно небольшое число комплексных соединений этого типа и их хорошая растворимость в воде. Устойчивость комплексов возрастает с ростом потенциала ионизации металла.

Катионы *d*-элементов с заполненной *d*-орбиталью склонны к образованию комплексов с ОАР, в которых помимо донорных атомов (O, N, S) имеются π -связи, которые стабилизируют комплекс. Это Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} и т.п.

Катионы *d*-элементов с незавершенными *d*-орбиталями. При образовании комплекса существенную роль играет потенциал ионизации металла и присутствие π -связи в реагенте. Как правило, такие комплексы окрашены (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} и т.д.).

2. *Свойствами лиганда* (ОАР). На устойчивость комплекса с ОАР влияют:

- природа донорного атома, а следовательно, электронная плотность на нем;
- дентатность лиганда (наиболее устойчивые комплексы с 5-6 членными циклами);
- способность образовывать хелаты;
- наличие или отсутствие заместителей ААГ.

3. *Условиями образования комплекса.* Влияние природы растворителя. Если ОАР используют для получения малорастворимого соединения, то в качестве растворителя используют неполярный растворитель, неспособный образовывать водородные связи, не со-

держаний донорные атомы, то есть не конкурирующие с используемым ОАР за обладание катионом металла.

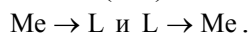
Влияние pH: если ОАР содержит OH⁻-группу и при образовании комплекса вытесняется H⁺-ион (диметилглиоксим, 8-оксихинолин), то для проведения таких реакций недопустима кислая среда: реакцию следует проводить при pH = 12.

7.5. Причины окраски комплексных соединений

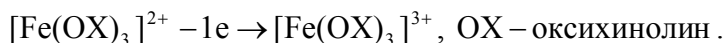
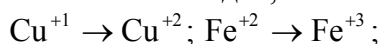
"Ответственность" за окраску комплексных соединений несут *хромофорные группировки*, которые делятся на группы:

1. *d-электронные хромофоры* характерны для катионов металлов с незаполненными d-орбиталями. Под влиянием электростатического поля лигандов происходит расщепление d-орбиталей и электроны переходят на d-подуровень с большим запасом энергии, поглощая при этом электромагнитные излучения в области определённых длин волн. Таким образом, комплексное соединение окрашено за счёт d-d переходов, локализованных на катионе металла. Cu²⁺ – белого цвета, однако при растворении в воде за счёт внедрения H₂O и образования комплекса [Cu(H₂O)₄]²⁺ появляется голубая окраска. За счёт расщепления d-орбиталей образуется также комплекс [Cu(NH₃)₄]²⁺ - сине-фиолетовой окраски.

2. *d-π-хромофорные группировки*. Окраска комплексных соединений наблюдается за счёт катионов металлов заполненными d-орбиталями и лигандами с системой π-связи. При этом возможен перенос заряда от металла (Me) к лиганду (L) и наоборот



Таким образом, комплексное соединение окрашено при взаимодействии катионов металла с переменной степенью окисления и лигандов, имеющих π-связи



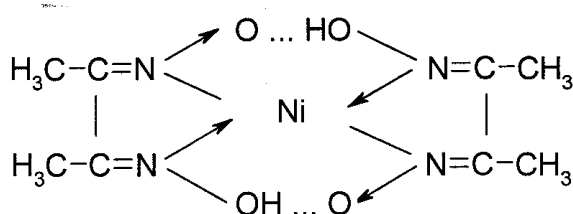
При этом окислительно-восстановительная реакция протекает между металлом и лигандом.

3. *π-хромофорные группировки* ОАР ответственны за окраску комплексного соединения. Для самого реагента характерен электронный переход с π_{связ} → π*_{разр} орбитали. Если в состав лиганда входят σ-связи, то возможен переход σ → π* или π → π*, если присутствует свободная электронная пара. Эти переходы сопровождаются поглощением энергии в УФ области, образующиеся комплексные соединения окрашены.

Например, для определения Be²⁺-ионов, не обладающих хромофорными свойствами, следует брать окрашенный ОАР; а для определения Ni²⁺-ионов, обладающих собственной окраской можно использовать диметилглиоксим (он бесцветен).

7.6. Реагенты, образующие малорастворимые комплексы

Такие ОАР должны содержать минимальное число полярных группировок (-COOH; -CO₂H; -OH; -NH₂; =NH). Если также группировки присутствуют в реагенте, то уменьшить растворимость можно за счёт дополнительного введения в молекулу реагента, содержащего неполярные группировки, как правило, с большой молекулярной массой (эффект утяжеления). Либо надо обеспечить образование такого комплекса, в котором группировки склонны к образованию водородной связи с молекулами воды (растворимость повышается). При этом группировки блокированы, то есть замкнуты на себя. Например, диметилглиоксимат никеля



Для уменьшения растворимости осаждение ведут в малополярном растворителе (C₂H₅OH).

7.7. Теория аналогий

Для правильного выбора ОАР при проведении той или иной реакции следует воспользоваться теорией аналогий В.И. Кузнецова.

Согласно этой теории, реакции ионов с ОАР отождествляют с реакциями гидролиза, образования сульфидов и аммиакатов при идентичных условиях



Для Al³⁺ гидролиз имеет место при pH = 3...5; при тех же условиях протекает реакция осаждения Al³⁺ ОАР. R-SH осаждает катионы металлов, образующие малорастворимые в воде сульфиды (Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ и др.).

Механизм действия аминокосодержащих органических реагентов напоминает механизм образования аммиакатов. Вот почему катионы, не образующие прочных аммиакатов, не склонны вступать в реакции с аминокосодержащими органическими реагентами. Наиболее распространённые ОАР и их использование в анализе качества воды соответственно представлены в табл. 19 и 20.

19 Органические аналитические реагенты

ОАР	L	MeL	Me
Сульфосалициловая кислота			Fe ³⁺
Диметилглиоксим	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$		Ni ²⁺ Fe ²⁺ Pd ²⁺
8-оксихинолин			Cu ²⁺ Zn ²⁺ Co ²⁺ Al ³⁺

20 Примеры использования ОАР в анализе качества воды

Определяемый компонент	ПДК мг/дм ³	Реагент	Окраска	Предел обнаружения, мг/дм ³	pH	λ, нм
Fe(общ)	0,3	SCN ⁻ (KSCN, NH ₄ CSN)	Красная	0,05	4...5	490
		Сульфосалициловая кислота	Фиолетовая	0,1	1,8... 2,5	510
Al	0,5	Алюминон	Оранжево-красная	0,05	4.5	540
Mn	0,1	→ MnO ₄ ⁻	Фиолетовая	0,05	<7	540
Cu	1,0	Диэтилдитиокарбонат Na	Коричневая	0,02	>7	430
Ni	0,1	Диметилглиоксим	Красная	0,005	>7	445
Hg	0,005	Дитизон (дитизонат Hg ⁺ , CHCl ₃)	Жёлто-оранжевая	0,0005	6.0	490
Pb	0,03	Плюмбон (сульфарсазен) экстракция дитизоном	Жёлто-оранжевая	0,005	7...7.3	515
Si	10,0	Молибдат аммония + растворитель	Синий	0,05	7.0	590
P-содержащие	0,001 ... 1,0	Молибдат аммония + растворитель	Синий	0,01	7.0	690
Cr(III) Cr(IV)	0,5 0,05	Дифенилкарбазид	Красно-фиолетовая	0,02	8.0	540

«Все тела, содержащие углерод, должны тогда войти в область органической химии, или, правильней, эта последняя должна получить название химии углеродистых соединений».

Александр Михайлович Бутлеров (1828-1886)



**Александр Михайлович Бутлеров
(1828-1886)**

IV. Органическая химия

Основным элементом, входящим в состав органических соединений, является углерод. Поэтому А.М.Бутлеров определил органическую химию как химию соединений углерода. Однако существуют вещества, содержащие углерод (СО, СО₂, СS₂, соли синильной кислоты и др.), которые относят к неорганическим соединениям и изучают в курсе общей или неорганической химии. Учитывая это, более точно органическую химию следует определять как химию углеводородов и их производных, в состав которых могут входить почти все элементы периодической системы.

Выделение органической химии в самостоятельный раздел химической науки вызвано многими причинами. Первая причина связана с многочисленностью органических соединений, которая обусловлено явлением изомеризации. *Изомерия* – явление, при котором вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, отличаются по своим свойствам. Так молекулярной формуле С₂Н₆О соответствует два различных органических вещества: этиловый спирт и диметиловый эфир. Вторая причина состоит в сложности и своеобразии органических веществ по сравнению с неорганическими, которые объясняются характером связей между атомами в молекуле органических веществ. Третья причина выделения органической химии в самостоятельную дисциплину заключается в том, что многие органические вещества играют исключительно важную роль для человека, так как они находят разностороннее практическое применение. Кроме того, органическая химия изучает вещества, многие из которых тесно связаны с процессами жизнедеятельности животных и растительных организмов. Однако провести резкую грань между органической и неорганической химией нельзя. И тут и там действуют одни и те же законы природы.

В 1824 г. немецкий химик Фридрих Велер (1800-1882), впервые получил из неорганического вещества дициана NC-CN при нагревании его с водой щавелевую кислоту Н₂С₂О₄ - органическое соединение, которое до тех пор добывалось только из растений, а в 1828 г. он осуществил первый синтез мочевины (NH₂)₂СО; это вещество до тех пор выделяли лишь из мочи. Вскоре были осуществлены в лабораторных условиях синтезы и других органических веществ: уксусной кислоты, жиров, сахаристых веществ и т. д.



Фридрих Велер (1800-1882)

С развитием синтеза органических соединений была ликвидирована грань, отделяющая эти соединения от неорганических, однако название «органические соединения» сохранилось. Большинство известных в настоящее время соединений углерода в организмах даже не встречаются, а получены искусственным путем.

Органическая химия — сравнительно молодая наука. История её рождения, развития и расцвета укладывается приблизительно в полтора столетия. Однако человек гораздо раньше познакомился со многими органическими веществами и их превращениями. Ещё на заре цивилизации он научился получать уксус, умел дубить кожу убитых животных,

готовить из растений целебные настои. Позже человек овладел процессами мыловарения и крашения тканей и т.д.

Современная органическая химия, стремительно развиваясь и накапливая огромный фактический материал, тесно соприкасается с биологией, медициной, физикой, математикой и другими науками. Со временем произошло выделение в самостоятельные области многих разделов органической химии. Так появились химия полимеров, гетероциклических соединений, красителей, углеводов, фармацевтических препаратов и т.д.

1. Теория химического строения органических соединений

Химическая природа органических соединений, их многообразие и специфические свойства легко объясняются с позиции теории химического строения, сформулированной в 1861 г. выдающимся русским химиком А. М. Бутлеровым, в основе которой следующие положения:

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности. Изменение этой последовательности приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами;
2. Соединение атомов в молекуле происходит в соответствии с их валентностью;
3. Свойства веществ, зависят не только от их состава, но и от их «химического строения», то есть от порядка соединения атомов в молекулах и характера их взаимного влияния. Наиболее сильно влияют друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой.

Из теории А.М. Бутлерова вытекает возможность изображать строение молекул в виде *структурных формул*, в которых указана последовательность соединения атомов друг с другом, а каждая черточка, соединяющая атомы, обозначает единицу валентности. Углерод в органических соединениях, как правило, четырехвалентен.

Эта теория, развитая и дополненная новейшими воззрениями в области химии и физики, составляет теоретическую основу органической химии. Основные положения современной теории химического строения органических соединений:

1. Особенности органических соединений определяются свойствами элемента углерода, и, следовательно, структурой его атома;
2. Многообразие органических соединений объясняется способностью атомов углерода соединяться прочными ковалентными связями друг с другом, образуя длинные углеродные цепи;
3. Ковалентные связи между атомами углерода могут быть простыми (одинарными) – σ -связями или кратными (двойными или тройными) – π -связями. Например: алканы, алкены и алкины;
4. Теория строения органических соединений дает правильное объяснение многочисленным случаям изомерии органических соединений (неразветвлённые и разветвлённые цепи, пространственная и разветвлённая стереоизомерия);
5. Взаимное влияние в молекулах органических веществ проявляют, прежде всего, атомы, непосредственно связанные друг с другом. В этом случае оно определяется характером химической связи между ними, следовательно, степенью полярности связи;

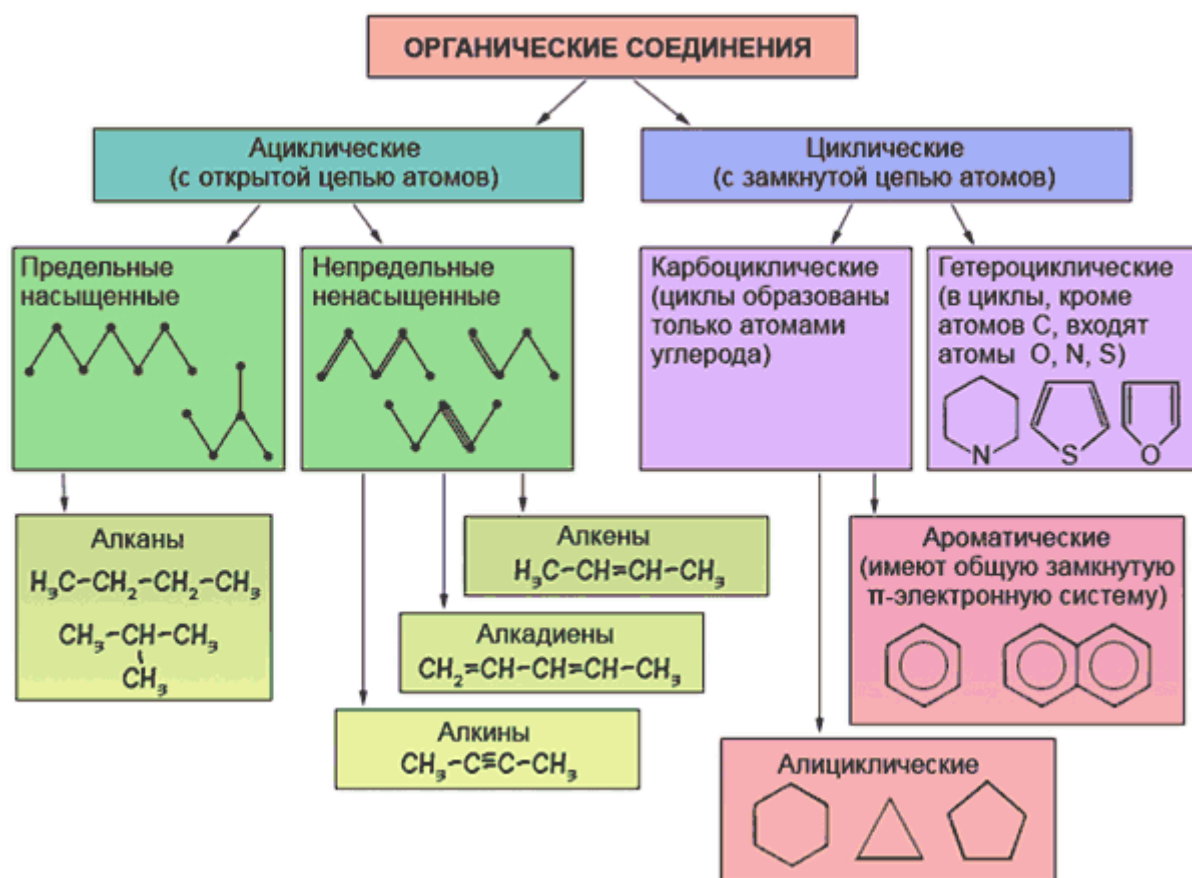
Взаимное влияние атомов, непосредственно друг с другом не связанных, может передаваться на значительное расстояние по цепи атомов углерода и объясняется смещением плотности электронных облаков во всей молекуле под влиянием имеющихся в ней различных по электроотрицательности атомов или групп. Взаимное влияние может передаваться и через пространство, окружающее молекулу, и в результате перекрывания электронных облаков сближающихся атомов.

«Химическая классификация будет естественной, если главным основанием сближения одних тел и разделения других служит аналогия и различие химической структуры их, а натура определяется натурой составных частей, их количеством и химическим строением частицы».

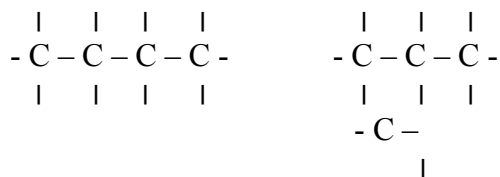
А. М. Бутлеров

2. Классификация органических соединений

Наиболее прочной и малоизменяемой частью сложного органического вещества является его углеводородная часть и особенно углеродная цепь — углеродный скелет. Три главных ряда органических соединений определяется структурой этой как бы основной «опоры» соединений — углеродного скелета:



I. Ациклические (алифатические) соединения — скелет составлен из непосредственно связанных атомов углерода в виде незамкнутой, прямой или разветвленной, цепи:



II. Карбоциклические соединения, в молекулах которых имеются углеродные цепи циклического характера. Эти соединения подразделяются на:

- а) соединения ароматического ряда, которые характеризуются наличием в молекулах бензольного ароматического кольца;
- б) ациклические соединения — все остальные карбоциклические соединения.

III. Гетероциклические соединения, содержащие системы, включающие, кроме углерода, атомы других элементов: O, N, S, P, Si и т. д.



Простейшими соединениями являются углеводороды предельного и непредельного рядов. Более сложные соединения можно представить как образовавшиеся из того или иного углеводорода путем замещения одного или нескольких водородных атомов соответствующими атомами или атомными группами, обуславливающими химические свойства веществ, называемых *функциональными* или *характеристическими группами*.

Галогенпроизводные углеводов.

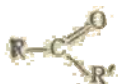
R - F R - Cl R - Br R - I
фторпроизводные хлорпроизводные бромпроизводные йодпроизводные

Кислородосодержащие соединения.

R - OH R - O - R или R - O - R'
спирты и фенолы простые эфиры
(-OH - спиртовая или фенольная группа)



альдегиды



кетоны



карбоновые кислоты



сложные эфиры

Азотсодержащие соединения.

R - NO₂
нитросоединения

R - NH₂ или



амины

Серусодержащие соединения.

R - SH
тиоспирты и
тиофенолы
(- SH – сульфгидрильная
или меркаптогруппа)

R - S - R
тиоэфиры или
сульфиды

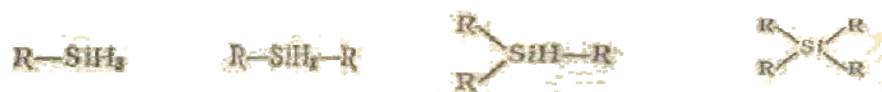
R - SO₂OH
сульфоислоты
(- SO₂OH – сульфогруппа)

Элементарорганические соединения.

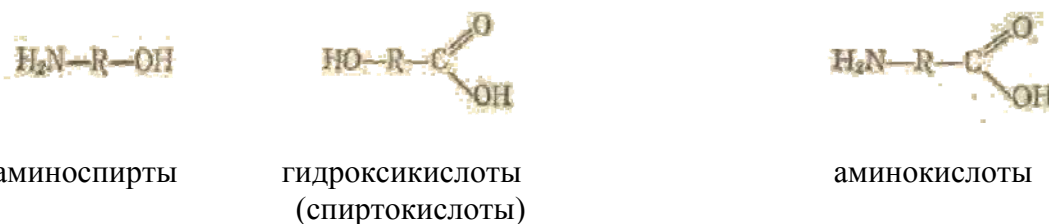
а) металлорганические соединения



б) кремнийорганические соединения



Вещества, в которых имеются различные функциональные группы, называются соединения со смешанными функциями, например:



аминоспирты

гидроксикислоты
(спиртокислоты)

аминокислоты

Каждая из этих функциональных групп, сохраняя в основном свой химический характер, оказывает влияние на другие и сама испытывает воздействие соседних атомов.

Таким образом, классификация органических соединений основывается на сходстве и различии их строения, отображаемого структурными формулами; она является генетической, то есть показывает развитие (генезис) данного сложного соединения из простейшего углеводорода.

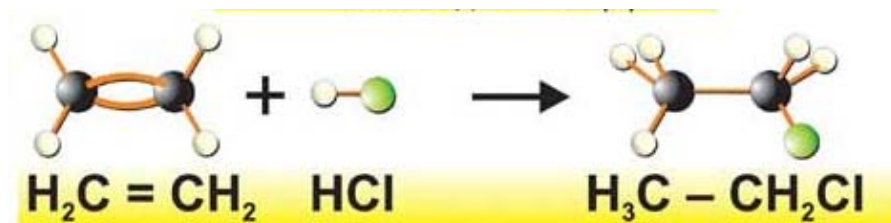
3. Типы химических реакций

Все химические реакции сопровождаются разрывом одних химических связей и возникновением других. Органические реакции подчиняются в принципе тем же законам, что и реакции неорганических веществ, но имеют специфические особенности. Так, в отличие от последних, в которых обычно участвуют ионы, в органических реакциях чаще всего принимают участие молекулы. Такие реакции протекают гораздо медленнее и для их успешного завершения часто используют катализаторы или соответствующие условия (повышают температуру или давление). Выход ожидаемого продукта при этом обычно невысок (50—80 %), но и это удовлетворяет химиков-органиков, так как в процессе его получения идет не одна реакция, а несколько, которые называют побочными. Поэтому органическую реакцию записывают не в виде химического уравнения (с приведением стехиометрических соотношений реагирующих веществ), а ее схему, которая показывает исходные вещества и главный продукт реакции, а также — условия проведения реакции.

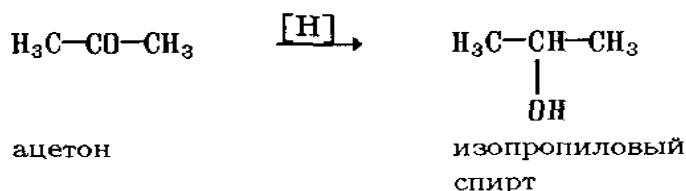
Для этого вместо знака равенства используют стрелку, указывающую порядок превращения веществ.

В органической химии наиболее часто встречаются следующие типы химических реакций:

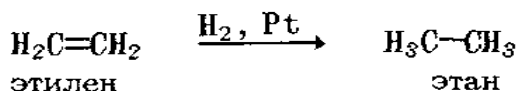
1. *Реакции присоединения.* В этом случае из двух (или нескольких) молекул образуется одно новое вещество



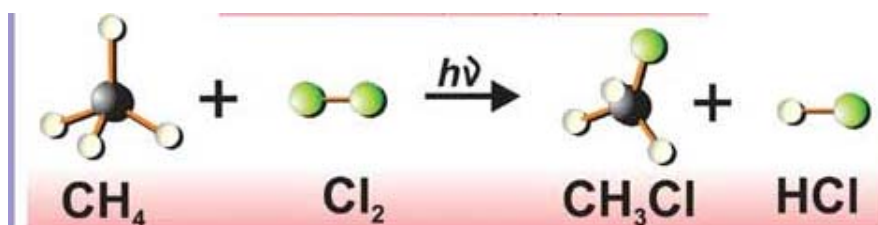
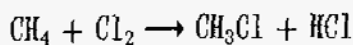
К реакциям присоединения можно отнести и реакции восстановления (присоединение атомов водорода). Эта реакция является обратной реакции окисления (действие восстанавливающего реагента обозначается в схеме реакции символом [H])



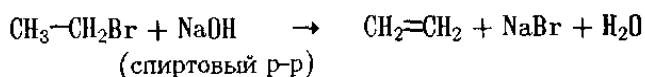
Частным случаем реакции восстановления является гидрирование



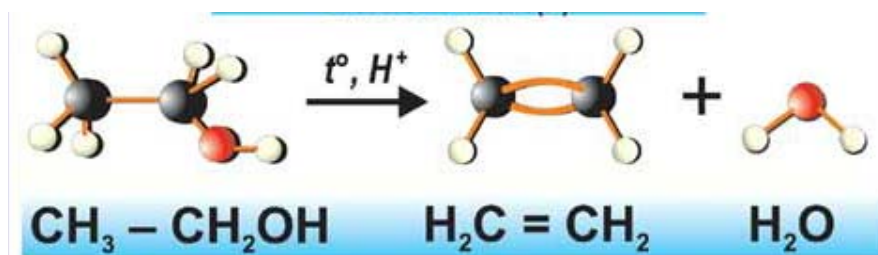
2. *Реакции замещения.* В молекуле один атом (или группа атомов) замещается другим атомом (или группой атомов), в результате чего образуются новые соединения



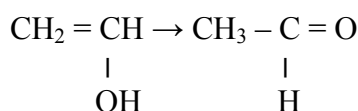
3. *Реакции отщепления (элиминирования).* В результате такой реакции образуется новое вещество, содержащее кратную связь



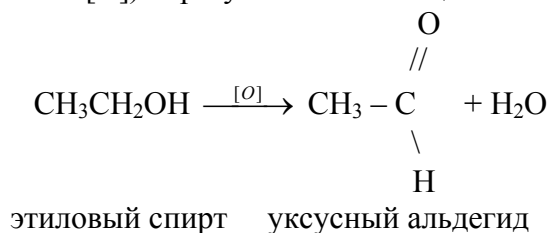
4. *Реакции разложения.* Эти реакции приводят к образованию новых веществ более простого строения в результате разложения исходного соединения на два или более



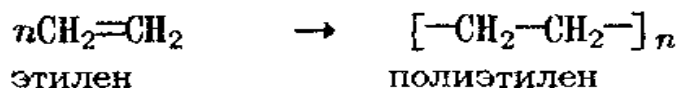
5. *Перегруппировки.* При этом происходят внутримолекулярные перемещения атомов или групп атомов без изменения молекулярной формулы соединений, участвующих в реакции



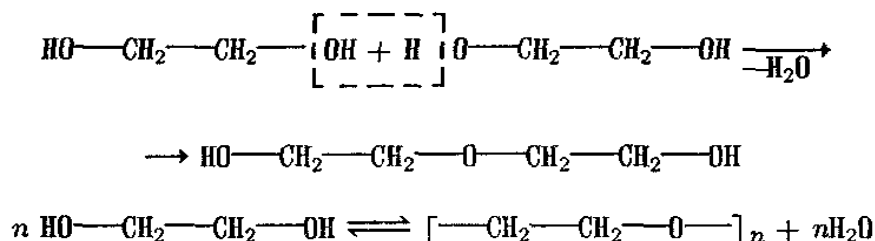
6. *Реакции окисления.* При окислении исходного соединения кислородом воздуха в присутствии катализаторов или окислителями (действие окисляющего реагента обозначается в схеме реакции символом [O]) образуется новое вещество



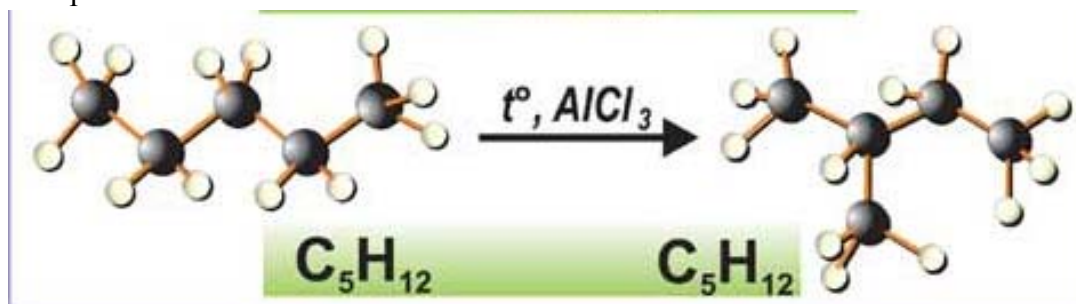
7. *Реакции полимеризации.* В результате присоединения друг к другу большого числа простых веществ (мономеров) образуется вещество сложного строения с большой молекулярной массой (полимер)



8. *Реакции конденсации и поликонденсации.* Образуется сложное вещество в результате соединения нескольких молекул (иногда — большого числа), протекающего с отщеплением более простых веществ (воды, аммиака и т.п.)



9. *Реакции изомеризации.* Образуется новое вещество в результате перегруппировки элементарных звеньев.



Однако органические реакции удобнее классифицировать по их механизмам:



Под **механизмом химической реакции** понимают путь, который приводит к разрыву старой химической связи и образованию новой. Чтобы установить, как протекает этот процесс, необходимо представить все последовательные состояния, через которые проходит система "реагирующая молекула — реагент". При этом необходимо учитывать образование не только конечных продуктов реакции, но и промежуточных, а также влияние изменения условий на протекание реакции.

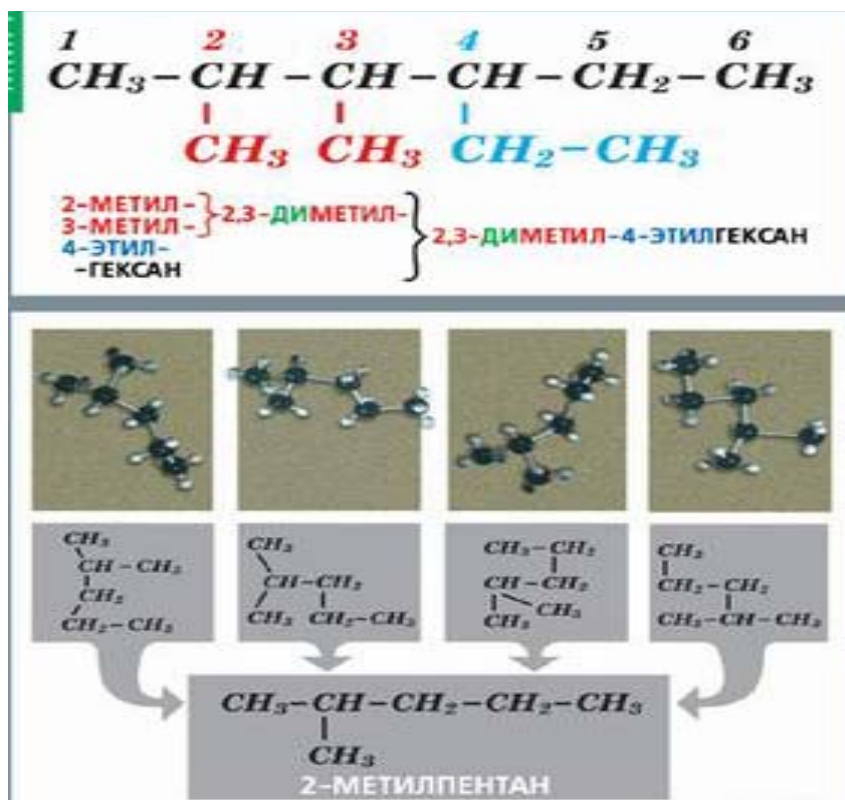
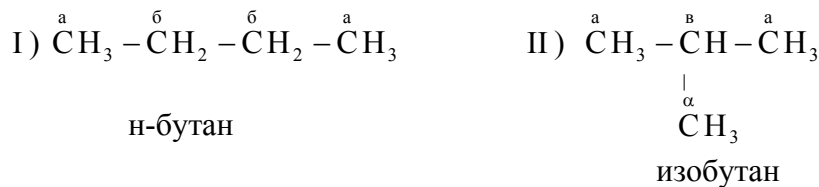
4. Углеводороды

Углеводороды – самые простые органические соединения, состоящие из углерода и водорода. В зависимости от характера углеродных связей и соотношения между количеством атомов углерода и водорода они делятся на *предельные (насыщенные)* и *непредельные (ненасыщенные)* с одной или несколькими кратными связями. В зависимости от строения углеродной цепи углеводороды относятся к соединениям с открытой (незамкнутой) углеродной цепью и с замкнутой, то есть к циклическим соединениям.

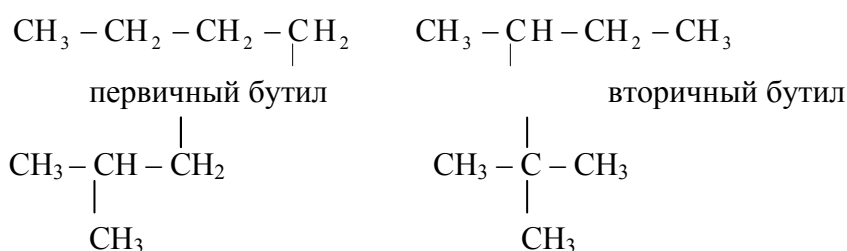
4.1. Алканы (парафины)

К предельным углеводородам – алканам (парафинам) относятся соединения с открытой цепью, в которых атомы углерода соединены друг с другом простыми (одинарными) связями, а остальные свободные их валентности насыщены атомами водорода. В обычных условиях алканы мало реакционноспособны, откуда возникло их название «парафины» – от лат. *parum affinis* – малоактивный. Члены гомологического ряда предельных углеводородов отвечают общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Простейшим представителем насыщенных углеводородов является метан CH_4 . В молекулах алканов атом углерода находится в sp^3 -гибридном состоянии.

Для высших алканов, начиная с бутана, характерно явление изомерии. Изомеры с неразветвленной цепью углеродных атомов называют *нормальными соединениями*; или сокращенно *н-углеводородами*. Изомеры с разветвленной цепью углеродных атомов называют *соединениями изостроения* или *изосоединениями* (в частности, *изоуглеводородами*). Поэтому один из углеводородов C_4H_{10} (I) представляет собой *н-бутан* (или просто *бутан*), а второй (II) – *изобутан*.



Как видно из изложенного, изомерные предельные углеводороды различаются лишь строением своих углеродных цепей. Поэтому изомерию предельных углеводородов обычно называют *изомерией углеродного скелета* или *изомерией цепи*. Количество изомеров растет с увеличением длины углеводородного радикала. Так у бутана их два, у октана – 18. В молекуле (I) атомы углерода: а – первичные; б – вторичные; в молекуле (II) атомы углерода: в – третичные и, соответственно, название радикалов:



первичный изобутил третичный изобутил

4.2. Номенклатура предельных углеводородов

Тривиальные названия первых четырех углеводородов: метан, этан, пропан и бутан. Для них характерно общее родовое окончание – ан. Оно сохраняется и в названиях высших предельных углеводородов. Поэтому углеводородам ряда метана еще общее наименование – алканы. Начиная с C_5H_{12} , названия углеводородов уже являются систематическими – их образуют из греческого числительного, которым обозначают число углеродных атомов в данной молекуле, и из родового окончания – ан. Так, углеводород состава C_5H_{12} называют пентаном, состава C_6H_{14} - гексаном и т.д. Чтобы подчеркнуть, что углеводород имеет нормальную, неразветвленную цепь углеродных атомов, к названию иногда добавляют слово нормальный или букву н; например, нормальный пентан или н-пентан. Углеводороды изостроения обозначают теми же названиями, что и нормальные углеводороды, добавляя приставку изо-. Например: изопентан, изогексан и т.д. Название радикалов образуется путем замены в названии соответствующего углеводорода окончания – ан на окончание – ил.

Все радикалы предельных углеводородов объединяют общим названием алкилы и обозначают буквой R. Если требуется, в названии радикала указывают характер углеродного атома (первичный, вторичный, третичный), за счет которого при отнятии водорода образовался радикал. Название углеводородов и их радикалов представлены в табл. 21.

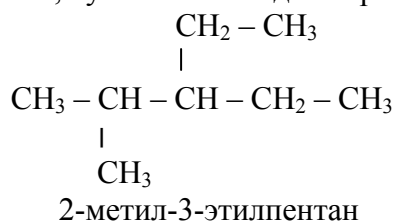
21 Название алканов и их радикалов

Углеводороды (алканы)		Радикал (алкил)	
формула	название	формула	название
CH_4	метан	$-CH_3$	Метил
C_2H_6	этан	$-C_2H_5$	Этил
C_3H_8	пропан	$-C_3H_7$	Пропил
C_4H_{10}	бутан	$-C_4H_9$	Бутил
C_5H_{12}	пентан	$-C_5H_{11}$	Амил
C_6H_{14}	гексан	$-C_6H_{13}$	Гексил
C_7H_{16}	гептан	$-C_7H_{15}$	Гептил
C_8H_{18}	октан	$-C_8H_{17}$	Октил
C_9H_{20}	нонан	$-C_9H_{19}$	Нонил
$C_{10}H_{22}$	декан	$-C_{10}H_{21}$	Децил

Наименование углеводородов нормального строения не вызывает затруднений. Более сложен вопрос о номенклатуре углеводородов изостроения. Наиболее удобна и распространена международная номенклатура ИЮПАК. По этой номенклатуре название изомеров с разветвленной цепью строятся следующим образом. За основание принимается название углеводорода, которому отвечает в рассматриваемом соединении самая длинная цепь атомов углерода. Далее вся цепь нумеруется, начиная с того конца, к которому ближе радикал – заместитель. В названии соединения цифрами указывают номера углеродных атомов, при которых находятся боковые радикалы, затем (через дефис) названия этих радикалов и, наконец, название нормального углеводорода, имеющих столько углеродных атомов, сколько их содержится в самой длинной цепи, то есть в основе данного углеводорода. Направление нумерации выбирается таким образом, чтобы сумма номеров боковых заместителей оказалась наименьшей. Если на равных расстояниях от концов цепи имеется с одной стороны один, а с другой два таких же боковых радикала, нумерацию начинают со стороны двух радикалов (со стороны наибольшего разветвления цепи). А если в равных

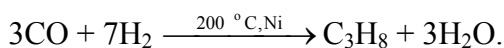
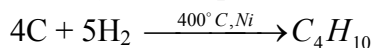
положениях от концов цепи находятся различные по сложности боковые радикалы, начало нумерации ведут со стороны простейшего.

В общем названии углеводорода вначале указывают положение, число и наименование простейших радикалов, потом следующих по сложности, то есть сначала метильных, затем этильных, пропильных, бутильных и т.д. Например

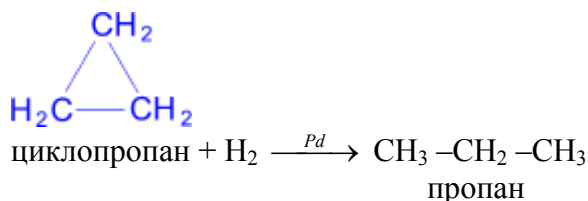


4.3. Получение

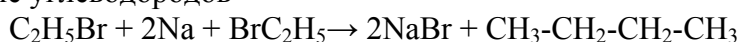
1. Предельные углеводороды от C_1 до C_{11} выделяют фракционной перегонкой нефти, природного газа или смесей углеводородов, получаемых гидрированием угля. Реакции гидрирования угля под давлением, гидрирования оксида или диоксида углерода в присутствии катализаторов (железо, кобальт, никель) при повышенной температуре имеет важное самостоятельное значение для получения предельных углеводородов



2. Гидрирование непредельных или циклических углеводородов в присутствии катализаторов (платины, палладия, никеля)

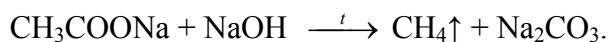


3. Реакция Шарля Вюрца (1817-1884), действие металлического натрия на моногалогенопроизводные углеводородов

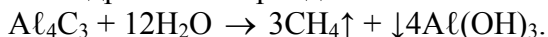


Шарль Вюрц (1817-1884)

4. Декарбоксилированием солей карбоновых кислот при сплавлении их со щелочами. Так метан получают по реакции



5. Метан получают также гидролизом карбида алюминия.



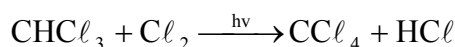
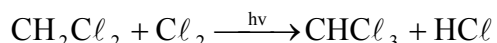
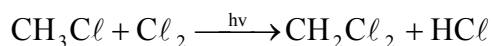
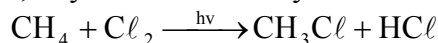
4.4. Физические свойства

В обычных условиях первые четыре алкана – газы, следующие алканы C_5 – C_{17} – жидкости, а алканы, содержащие 18 и более атомов углерода – твёрдые вещества. Все алканы в воде не растворимы, однако растворимы в неполярных растворителях (например, в бензоле) и сами являются хорошими растворителями. Температуры плавления и кипения увеличиваются с молекулярной массой и длиной главной углеродной цепи и уменьшаются от менее разветвлённых к более разветвлённым.

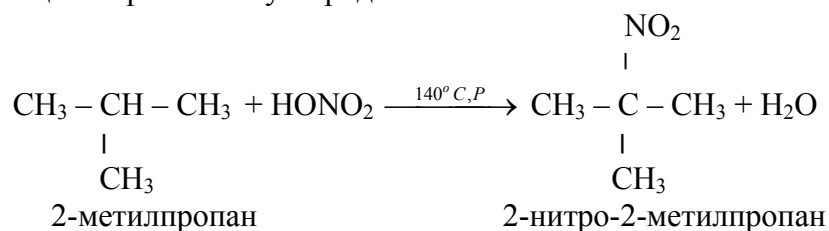
4.5. Химические свойства

Предельные углеводороды в обычных условиях не взаимодействуют ни с концентрированными кислотами, ни со щёлочами, ни даже с таким активным реагентом как перманганат калия. Для них свойственны реакции замещения водородных атомов и расщепления. Эти реакции вследствие прочности связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ протекают или при нагревании, или на свету, или с применением катализаторов:

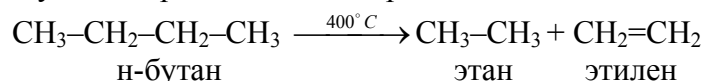
1. *Галогенирование.* Наибольшее практическое значение имеют реакции бромирования и хлорирования алканов, идущие по цепному механизму



2. *Нитрование.* Несмотря на то, что в обычных условиях алканы не взаимодействуют с концентрированной азотной кислотой, при нагревании их до 140°C с разбавленной ($\omega = 10\%$) азотной кислотой под давлением осуществляется реакция нитрования – замещение атома водорода нитрогруппой (реакция Михаила Ивановича Коновалова (1858–1906)). В подобную реакцию жидкофазного нитрования вступают все алканы, однако скорость реакции и выходы нитросоединений низкие. Наилучшие результаты наблюдаются с алканами, содержащими третичные углеродные атомы



3. *Крекинг.* При высокой температуре в присутствии катализаторов предельные углеводороды подвергаются расщеплению, которое называется крекингом. При крекинге происходит гомолитический разрыв углерод-углеродных связей с образованием насыщенных и ненасыщенных углеводородов с более короткими цепями.

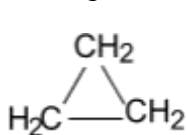


Повышение температуры процесса ведет к более глубоким распадам углеводородов и, в частности, к дегидрированию, то есть к отщеплению водорода. Из метана при 1500°C получают ацетилен

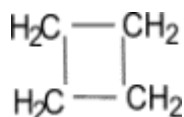
Земле и правда идет синтез метана, мы сможем достать небольшую часть глубинного сырья.

5. Циклоалканы (циклопарафины)

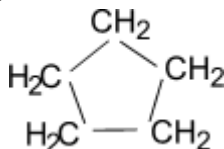
Общая формула гомологического ряда циклоалканов C_nH_{2n} , то есть циклоалканы изомерны этиленовым углеводородам. Представителями этого ряда соединений являются:



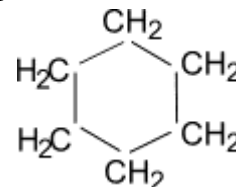
циклопропан



циклобутан

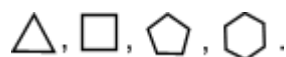


циклопентан



циклогексан

Очень часто в органической химии структурные формулы перечисленных циклоалканов изображают без символов С и Н простыми геометрическими фигурами

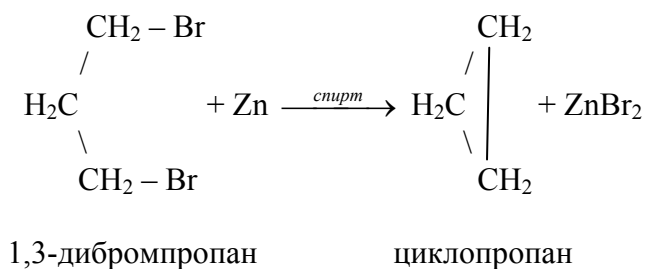


5.1. Получение

Наиболее часто применяющиеся способы получения циклоалканов следующие:

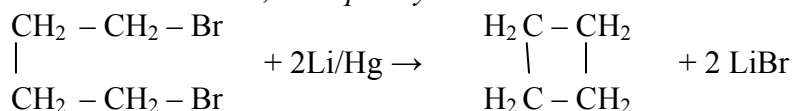
1) *циклизация дигалогенопроизводных углеводородов:*

а) при действии цинка в среде этанола, на соответствующее дигалогенопроизводное, цепь углеродных атомов замыкается, приводя к циклоалкану (Гавриил Гаврилович Густавсон (1843-1908))



**Гавриил Гаврилович Густавсон
(1843-1908)**

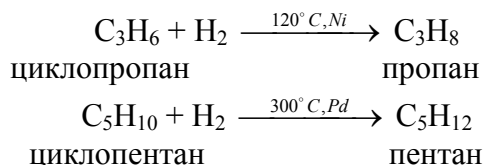
б) при действии амальгамы лития на 1,4-дибромбутан



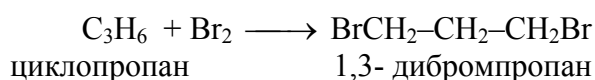
связи очень невелико. Поэтому кольца циклопропана и циклобутана сильно напряжены и непрочны. В реакции они сравнительно легко разрываются, образуя соединения с открытой цепью. Кольцо циклопентана напряжено незначительно и поэтому прочно.

Низшие циклоалканы (циклопропан и циклобутан) ведут себя как ненасыщенные углеводороды, они способны вступать в реакции *присоединения*. Циклоалканы с большим количеством углеродных атомов в цикле ведут себя как алканы, для них характерны реакции *замещения*.

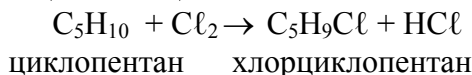
1. *Гидрирование*. При каталитическом гидрировании трех-, четырех- и пятичленные циклы разрываются с образованием алканов



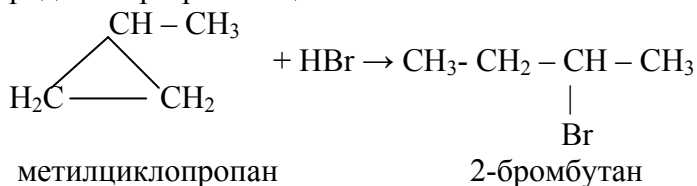
2. *Галогенирование*. Трехчленный цикл при галогенировании разрывается, присоединя атомы галогена



Циклопарафины с пяти- и шестичленными циклами вступают при галогенировании в обычные для парафинов реакции замещения

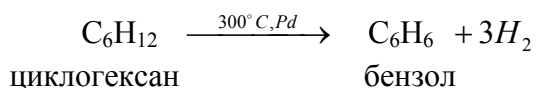


4. *Гидрогалогенирование*. Циклопропан и его гомологи взаимодействуют с галогеноводородами с разрывом цикла

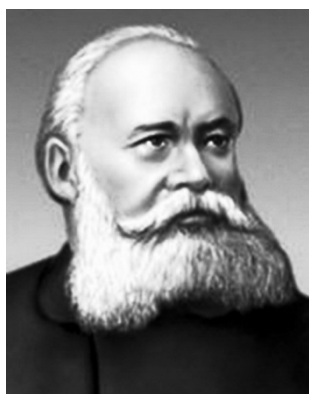


Реакция осуществляется в соответствии с **правилом Владимира Васильевича Марковникова** (1837-1904): водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода. Другие циклопарафины с галогеноводородами не реагируют.

4. *Дегидрирование*. Соединения с шестичленными циклами при нагревании с катализаторами дегидрируются с образованием ароматических углеводородов



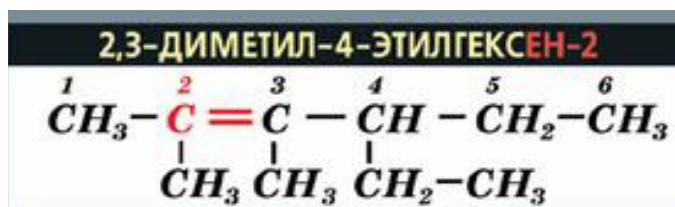
5. *Окисление*. Несмотря на устойчивость циклопарафинов к окислителям в обычных условиях, при нагревании сильные окислители превращают их в двухосновные карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов.



Владимир Васильевич Марковников
(1837-1904)

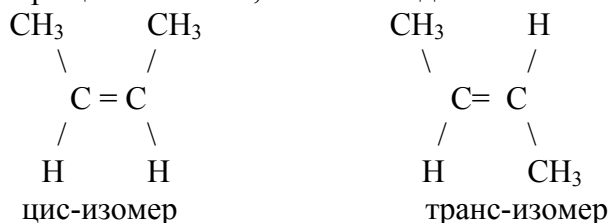
6. Алкены

Алкенами (олефинами) или этиленовыми углеводородами называются углеводороды, содержащие в молекуле одну двойную связь и имеющие формулу C_nH_{2n} .



6.1. Изомерия

Помимо изомерии, связанной со строением углеродной цепи, в ряду олефинов наблюдается изомерия положения двойной связи. Кроме того, у олефинов имеет место пространственная (геометрическая) или цис-транс-изомерия. Ее существование обусловлено отсутствием свободного вращения атомов, связанных двойной связью. Например

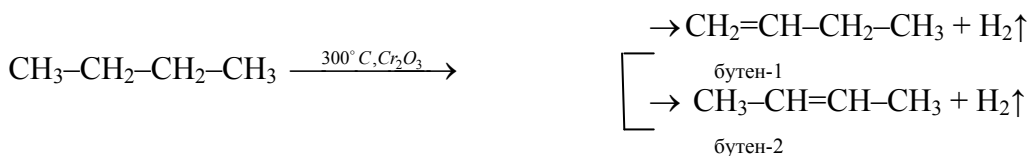


Метильные группы в приведенных примерах могут располагаться как по одну сторону двойной связи (такой изомер называется цис-изомером), так и по разные стороны (такой изомер называется транс-изомером). Названия упомянутых изомеров происходят от латинского *cis* - на этой стороне и *trans* - через, на другой стороне. Превращение изомеров друг в друга невозможно без разрыва двойной связи.

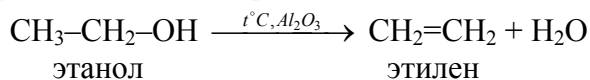
6.2. Получение

1. Основным промышленным источником получения первых четырех членов ряда алкенов являются газы крекинга и пиролиза нефтепродуктов. Газы крекинга и пиролиза нефтепродуктов содержат от 15 до 30 % олефинов. Так, крекинг бутана при 600 °С приводит к смеси водорода, метана, этана и олефинов – этилена, пропилена, псевдобутилена (бутена -2) с соотношением олефинов $\approx 3,5 : 5 : 1,5$ соответственно.

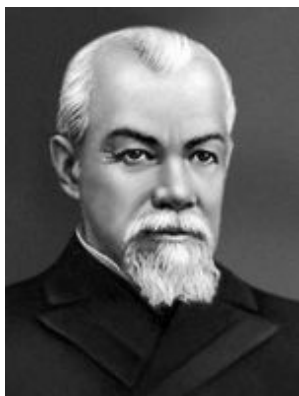
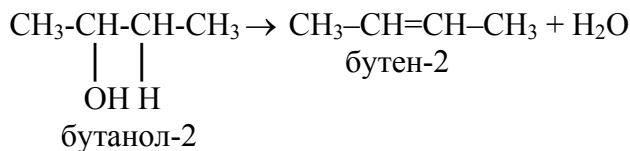
2. Значительные количества алкенов получают каталитической дегидрогенизацией алканов при повышенной температуре



3. В лабораторной практике наиболее распространенным способом получения алкенов является дегидратация (отщепление воды) спиртов при нагревании с водоотнимающими средствами (концентрированная серная кислота или пентаоксид фосфора) или при пропускании паров спирта над катализатором (оксид алюминия)

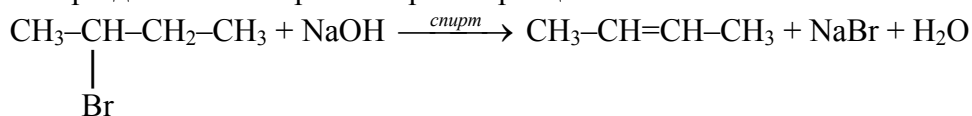


Порядок дегидратации вторичных и третичных спиртов определяется **правилом Александра Михайловича Зайцева** (1841-1910): при образовании воды атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного соседнего атома углерода, то есть с наименьшим количеством водородных атомов

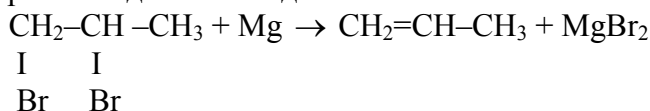


Александр Михайлович Зайцев
(1841-1910)

4. Реакция *дегидрогалогенирования* (отщепление галогеноводорода) из галогенопроизводных при действии спиртового раствора щёлочи



5. Реакция *дегалогенирования* (отщепление двух атомов галогена от соседних атомов углерода) при нагревании дигалогенидов с активными металлами



6.3. Физические свойства

По физическим свойствам этиленовые углеводороды близки к алканам. При нормальных условиях углеводороды C₂-C₄ – газы, C₅-C₁₇ – жидкости, высшие представители – твёрдые вещества. Температура их плавления и кипения, а также плотность увеличива-

ются с ростом молекулярной массы. Все олефины легче воды, плохо растворимы в ней, но растворимы в органических растворителях.

6.4. Химические свойства

Углеродные атомы в молекуле находятся в sp^2 -гибризации. Схематическое изображение строения молекулы этилена представлено на рис. 36.

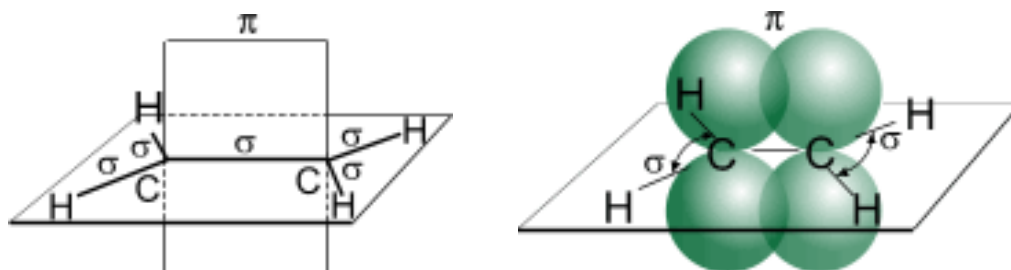
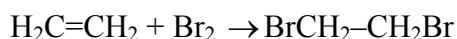


Рис. 36. Строение молекулы этилена

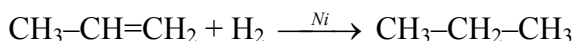
Для алкенов характерны реакции электрофильного присоединения.

1. Галогенирование протекает при обычных условиях.

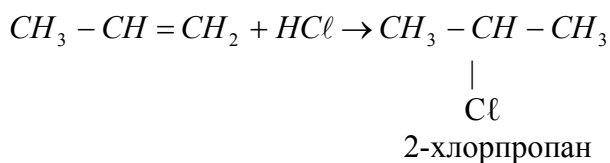


Эта реакция - *обесцвечивание алкеном бромной воды* - является качественной реакцией на двойную связь.

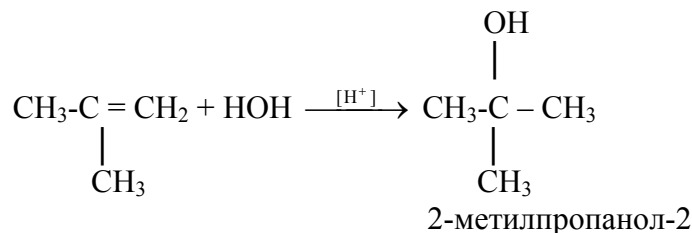
2. *Гидрирование*. Алкены легко присоединяют водород в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni), образуя предельные углеводороды



3. *Присоединение галогенводородов*

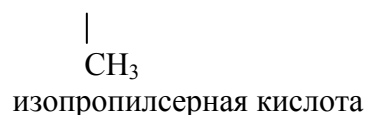


4. *Гидратация*. В присутствии минеральных кислот олефины присоединяют воду, образуя спирты



5. Взаимодействие алкенов с серной кислотой приводит к кислым эфирам серной кислоты

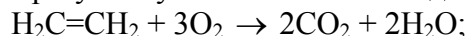




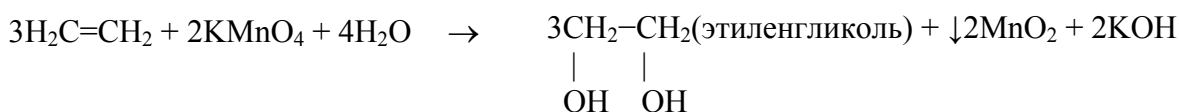
Направление реакций присоединения НГ, НОН, Н₂SO₄ определяется правилом В.В. Марковникова.

6. *Окисление.* Алкены легко окисляются. В зависимости от условий проведения реакции образуются различные продукты:

а) при сжигании на воздухе образуется углекислый газ и вода

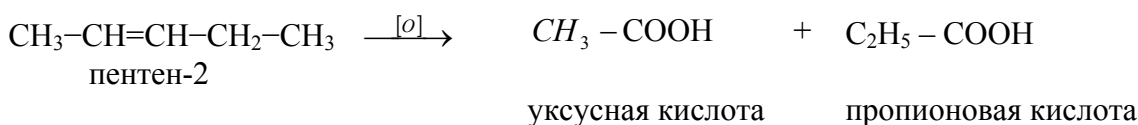


б) при окислении алкенов разбавленным водным раствором перманганата калия образуются двухатомные спирты – гликоли (**реакция Евгения Евгеньевича Вагнера** (1849-1903)). Реакция протекает на холоде



**Евгений Евгеньевич Вагнер
(1849-1903)**

в) при жестком окислении алкенов кипящим раствором перманганата калия в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи и образование кислот или кетонов



По образовавшимся продуктам (кислотам и кетонам) можно сделать заключение о строении и составе радикалов, связанных с этиленовой группировкой в исходном соединении. До широкого внедрения спектральных методов идентификации органических соединений данная реакция широко использовалась для определения строения неизвестных алкенов.

7. *Полимеризация.* Одной из наиболее важных в практическом отношении реакций непредельных соединений (или олефинов) является полимеризация. **Реакцией полимери-**

2. Дегидрирование и дегидратация этилового спирта при пропускании паров спирта над нагретыми катализаторами (метод акад. Сергея Васильевича Лебедева (1874-1934))



Сергей Васильевич Лебедев (1874-1934)

7.2. Химические свойства

Атомы углерода в молекуле бутадиена-1,3 находятся в sp^2 - гибридном состоянии, молекула бутадиена -1,3 характеризуется системой сопряженных двойных связей (рис. 37).

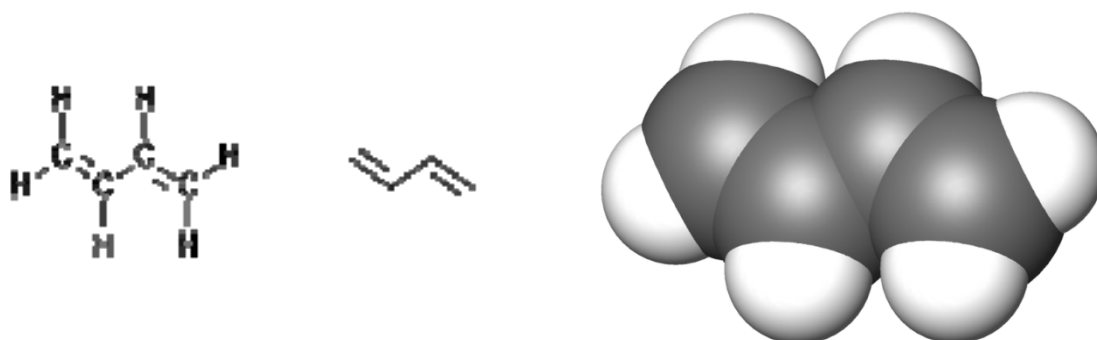
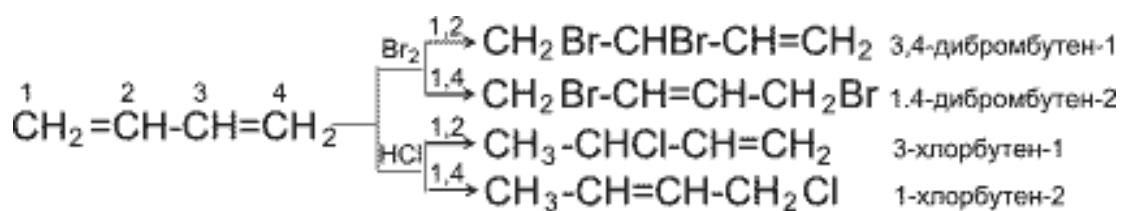


Рис. 37. Строение молекулы бутадиена-1,3

Такая особенность в строении диеновых углеводородов делает их способными присоединять различные реагенты не только к соседним углеродным атомам (1,2- присоединение), но и к двум концам сопряженной системы (1,4- присоединение) с образованием двойной связи между вторым и третьим углеродными атомами. Отметим, что очень часто продукт 1,4- присоединения является основным.

Рассмотрим реакции *галогенирования и гидрогалогенирования* сопряженных диенов.



8. Ацетиленовые углеводороды (алкины)

Ацетиленовыми углеводородами (алкинами) называются непредельные (ненасыщенные) углеводороды, содержащие в молекуле одну тройную связь и имеющие общую формулу C_nH_{2n-2} . Родоначальником гомологического ряда этих углеводородов является ацетилен $HC \equiv CH$ (этин) (рис. 38).

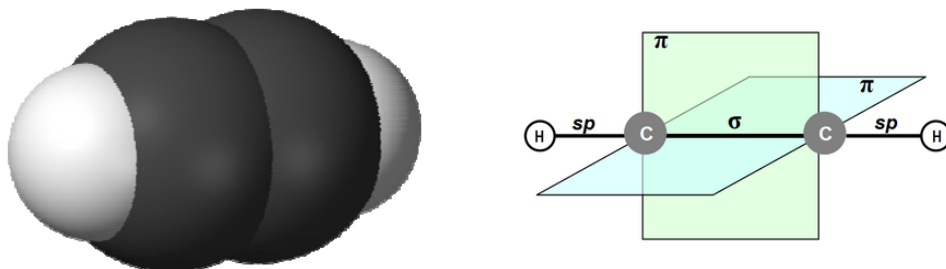
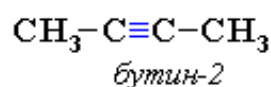
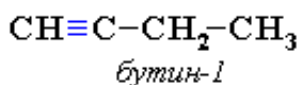


Рис. 38. Строение молекулы ацетилена

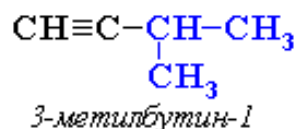
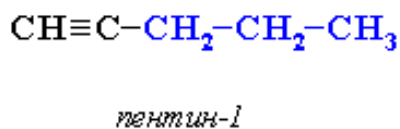
8.1. Изомерия

Алкинам свойственна:

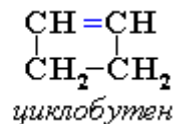
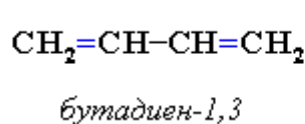
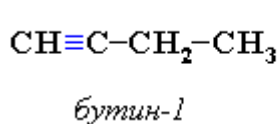
1. Изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6)



2. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8)



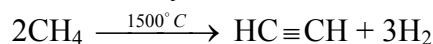
3. Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами, начиная с C_4H_6



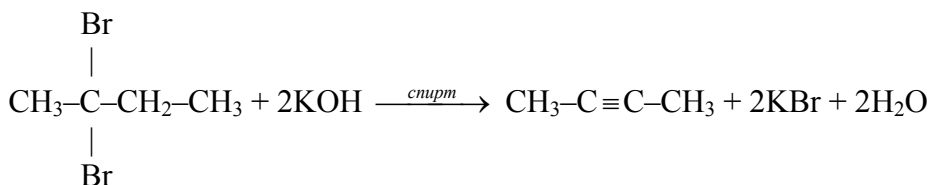
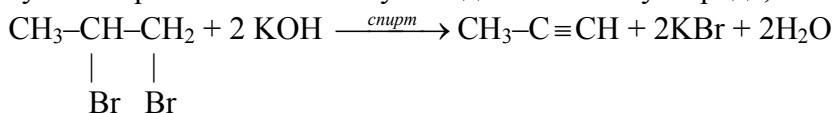
Пространственная изомерия относительно тройной связи в алкинах не проявляется, так как заместители могут располагаться только одним способом – вдоль линии связи.

8.2. Получение

1. В промышленности ацетилен получают высокотемпературным пиролизом метана



2. Алкины можно получить из дигалогенопроизводных парафинов отщеплением галогеноводорода при действии спиртового раствора щёлочи. Атомы галогена при этом могут быть расположены как у соседних атомов углерода, так и у одного углеродного атома



3. Ацетилен получают также из ацетиленида (карбида) кальция при разложении его водой



8.3. Физические свойства

По физическим свойствам алкины напоминают алкены и алканы. Температуры их плавления и кипения увеличиваются с ростом молекулярной массы. В обычных условиях алкины C_2-C_3 – газы, C_4-C_{16} – жидкости, высшие алкины – твёрдые вещества.

8.4. Химические свойства

Углеродные атомы в молекуле ацетилена находятся в состоянии sp -гибридизации. Схематическое изображение молекулы ацетилена дано на рис.39.

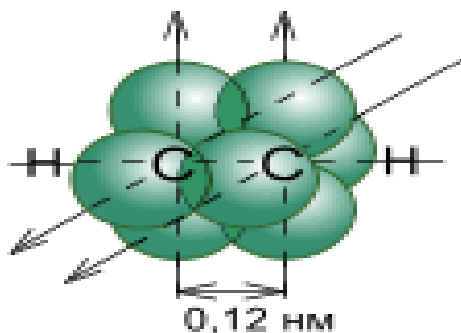
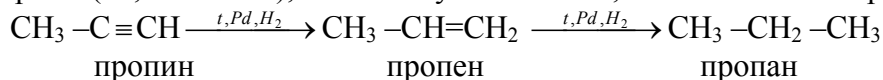


Рис. 39. Строение молекулы ацетилена

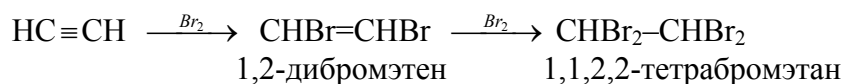
Наличие двух π -связей у алкинов характеризует их повышенную химическую активность.

Для них характерны реакции присоединения:

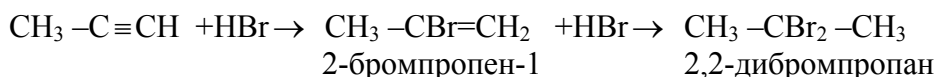
1. *Гидрирование* алкинов осуществляется при нагревании с теми же металлическими катализаторами (Ni, Pd или Pt), что и в случае алкенов, но с меньшей скоростью



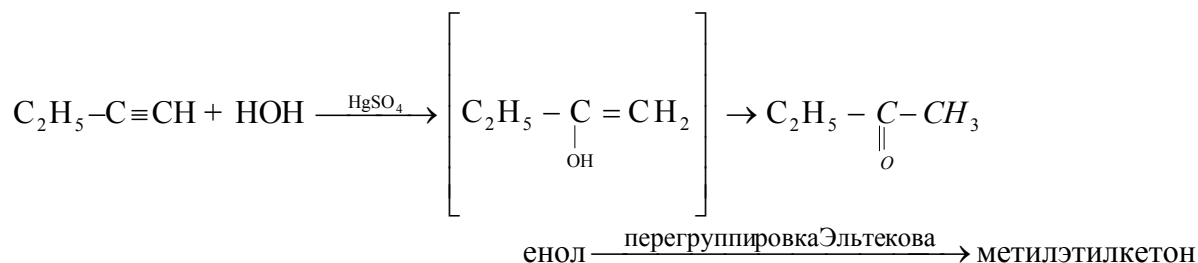
2. *Галогенирование*. Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция на тройную связь). Реакция галогенирования алкинов протекает медленнее, чем алкенов



3. *Гидрогалогенирование.* Протекает в соответствии с правилом В.В. Марковникова

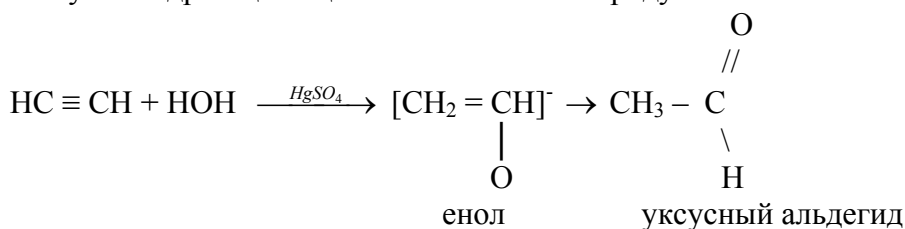


4. *Гидратация (реакция Михаила Григорьевича Кучерова (1850-1911)).* Присоединение воды к алкинам осуществляется в присутствии сульфата ртути. Эту реакцию открыл и исследовал в 1881 г. М.Г. Кучеров. Присоединение воды идет по правилу Марковникова, образующийся при этом неустойчивый спирт с гидроксильной группой при двойной связи (так называемый, енол) изомеризуется в более стабильное карбонильное соединение – кетон



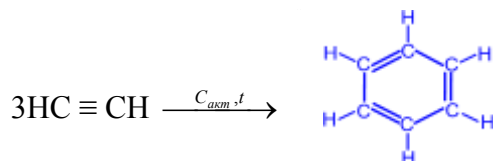
**Михаил Григорьевич Кучеров
(1850-1911)**

В случае гидратации ацетилена конечным продуктом является альдегид



5. *Полимеризация.* Ацетиленовые углеводороды ввиду наличия тройной связи склонны к реакциям полимеризации, которые могут протекать в нескольких направлениях:

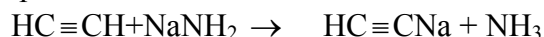
- а) под воздействием комплексных солей меди происходит димеризация и линейная тримеризация ацетилена;
- б) наибольший интерес имеет тримеризация алкинов с образованием ароматических углеводородов. При нагревании ацетилена в присутствии активированного угля (*реакция Николая Дмитриевича Зелинского* (1861-1953)) осуществляется циклическая тримеризация с образованием бензола



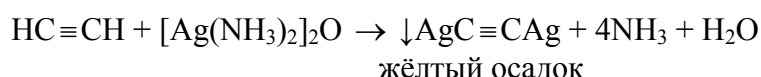
**Николай Дмитриевич Зелинский
(1861-1953)**

II. Кислотные свойства

Водородные атомы ацетилена способны замещаться металлами с образованием ацетиленидов. Так, при действии на ацетилен металлического натрия или амида натрия образуется ацетиленид натрия



При взаимодействии ацетилена с аммиачным раствором оксида серебра образуются **ацетилениды серебра**, обладающие исключительной взрывчатостью



9. Ароматические углеводороды (арены)

Представители ароматических углеводородов — бензол C_6H_6 и его гомологи имеют циклическое строение. Они могут иметь насыщенные или ненасыщенные боковые цепи. Некоторые из производных бензола обладают приятным запахом. Поэтому сохранилось их прежнее историческое название — ароматические углеводороды. В настоящее время известны многие вещества, которые по строению и химическим свойствам следует отнести к ароматическим углеводородам. Бензол является самым типичным представителем ароматических углеводородов, в молекуле которого шесть атомов углерода.

9.1. Строение молекулы бензола

Экспериментальные данные показывают, что в молекуле бензола 92,3 % углерода, как и в молекуле ацетилена. Следовательно, простейшая формула бензола должна быть

такая же, как у ацетилена, — CH . Но плотность паров бензола по водороду равна 39, а масса его моля — 78 г ($2D_{\text{H}} = 2 \cdot 39$). Если формула бензола действительно была бы CH , то масса его моля должна быть 13 г, а не 78 г. Следовательно, молекула бензола состоит из шести атомов углерода и шести атомов водорода ($78 : 13 = 6$), а его молекулярная формула C_6H_6 .

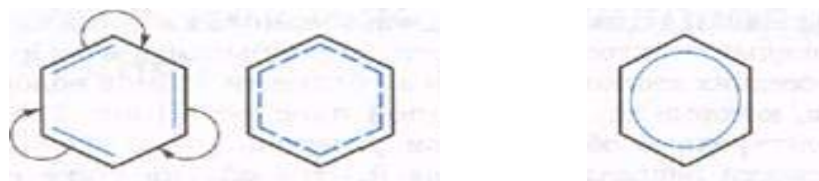
Эксперименты показали, что при повышенной температуре и в присутствии катализаторов к каждой молекуле бензола присоединяются три молекулы водорода и образуется циклогексан. Этим доказывается, что бензол имеет циклическое строение. Однако эксперименты показали, что все связи в молекуле бензола равноценны.

Согласно современным представлениям, в молекуле бензола у каждого атома углерода одно s - и два p -электронных облака гибридованы (sp^2 -гибридизация), а одно p -электронное облако негибридованное. Все три гибридованных электронных облака, перекрываясь с гибридованными облаками соседних атомов углерода и s -облаками атомов водорода, образуют три σ -связи, которые находятся в одной плоскости. Негибридованные p -электронные облака атомов углерода расположены перпендикулярно плоскости направления σ -связей. Эти облака тоже перекрываются друг с другом (рис. 40).



Рис. 40. Строение молекулы бензола

В цикле молекулы бензола нет трех отдельных двойных связей: негибридованное p -электронное облако первого атома углерода перекрывается с негибридованными p -

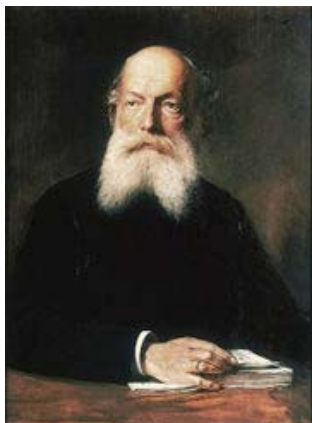


электронными облаками второго и шестого атомов углерода, а p -электронное облако второго атома углерода перекрывается с негибридованными p -электронными облаками первого и третьего атомов углерода. Чтобы показать выравненность связей в молекуле бензола, структурную формулу изображают при помощи одной из схем на рис.41.

I II III
Рис. 41. Упрощенные схемы строения молекулы бензола

Так как электронная плотность в молекуле бензола распределена равномерно, то правильнее структурную формулу бензола изображать в виде шестиугольника с окружностью внутри. Известно много сходных с бензолом ароматических углеводородов — гомологов бензола. Соединения углерода и водорода, в молекулах которых имеется бензольное кольцо, или ядро, относятся к **ароматическим углеводородам**. В настоящее время ис-

пользуют формулу I (Фридриха Кекуле (1829-1896) 1865 г.) или III. Радикал $-C_6H_5$ называется *фенилом*.



Фридрих Кекуле (1829-1896)

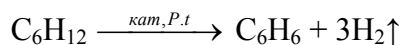
9.2. Изомерия и номенклатура

При замещении водородных атомов в молекуле бензола различными радикалами образуются гомологи бензола: метилбензол (толуол) и этилбензол, пропилбензол и т.д. Если в молекуле бензола атомы водорода замещены двумя радикалами, то образуются *орто*-, *мета*- и *пара*-производные бензола. Другой способ наименования таких веществ состоит в том, что атомы углерода в формулах нумеруют. Обозначения *орто*, *мета* и *пара* пишут сокращенно: *о*-, *м*-, *п*-. Известны ароматические соединения, в боковых цепях которых имеются радикалы непредельных углеводородов. Простейшим представителем таких углеводородов является винилбензол, или стирол ($C_6H_5 - CH = CH_2$).

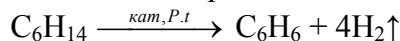
9.3. Получение

Важнейшими источниками ароматических углеводородов являются каменноугольная смола, газы, образующиеся при коксовании (пиролизе) углей, продукты переработки нефти.

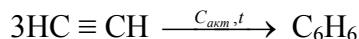
1. Ученый Н. Д. Зелинский доказал, что *бензол образуется из циклогексана*, выделяемого из некоторых сортов нефти



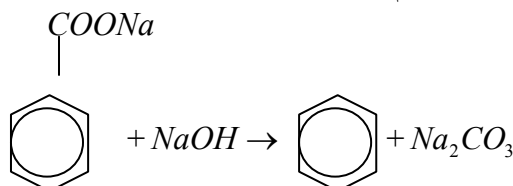
2. В присутствии оксидных катализаторов н-гексан тоже превращается в бензол



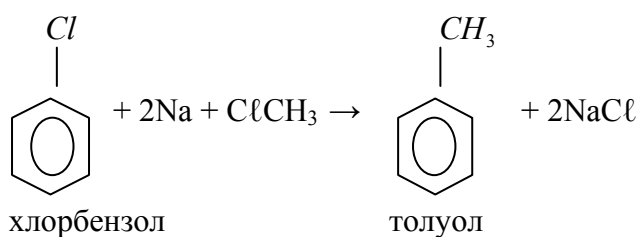
3. Если пропустить ацетилен при 450—500 °С над активированным углем, то он превращается в бензол



4. *Перегонка солей бензойной кислоты со щелочами*



5. Гомологи бензола получают по реакции Шарля Вюрца (1817-1884) – Рудольфа Фиттига (1835-1910)

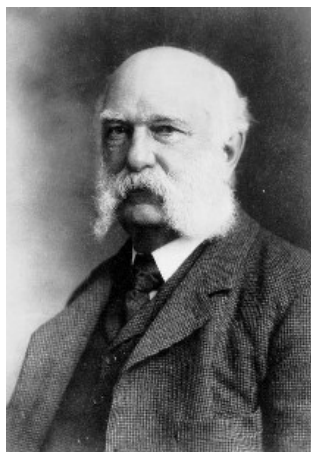
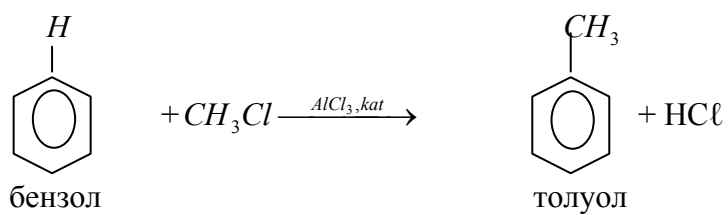


Шарль Вюрц (1817-1884)



Рудольф Фиттиг (1835-1910)

6. По реакции Шарля Фриделя (1832-1899) - Джеймса Крафтса (1839-1917) – Гавриила Гаврииловича Густавсона (1842-1908), реакции алкилирования бензола протекает по схеме

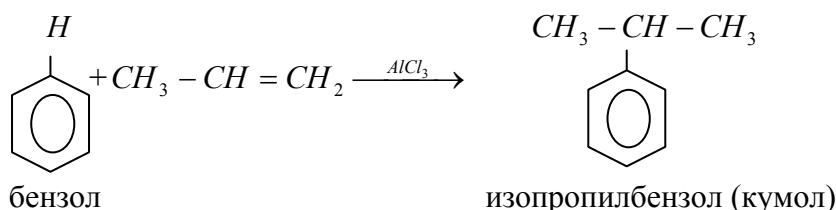


Шарль Фридель
(1832-1899)

Джеймс Крафтс
(1839-1917)

Гавриил Гавриилович
Густавсон (1842-1908)

7. Алкилирование бензола непредельными соединениями протекает по схеме

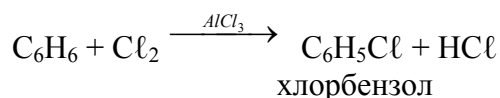


9.4. Химические свойства

По химическим свойствам арены отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Это объясняется особенностями строения бензольного кольца. Делокализация шести π -электронов в циклической системе понижает энергию молекулы, что обуславливает повышенную устойчивость (ароматичность) бензола и его гомологов.

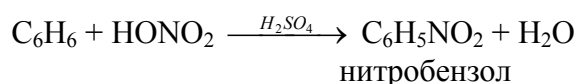
Поэтому арены не склонны вступать в реакции присоединения или окисления, которые ведут к нарушению ароматичности. Для них наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно, реакции замещения атомов водорода, связанных с циклом. Наличие областей повышенной π -электронной плотности с двух сторон плоского ароматического цикла ведет к тому, что бензольное кольцо является нуклеофилом и в связи с этим склонно подвергаться атаке электрофильным реагентом. Таким образом, для ароматических соединений наиболее типичны реакции электрофильного замещения. Другие реакции (присоединение, окисление) идут с трудом:

1. *Галогенирование.* Замещение атома водорода в бензольном кольце на галоген происходит в присутствии катализаторов (кислот Гильберта Льюиса (1875-1946))



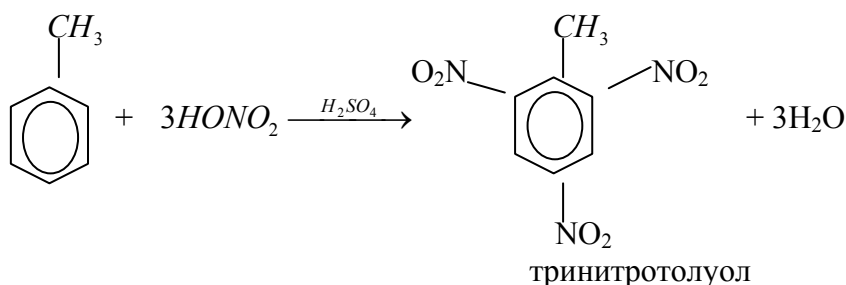
Гильберт Льюис (1875-1946)

2. *Нитрование.* Бензол реагирует с нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот)



3. *Алкилирование* (реакция Фриделя-Крафтса). Замещение атома водорода в бензольном кольце на алкильную группу (*алкилирование*) происходит под действием алкилгалогенидов или алкенов в присутствии катализаторов (кислот Льюиса) (см. получение).

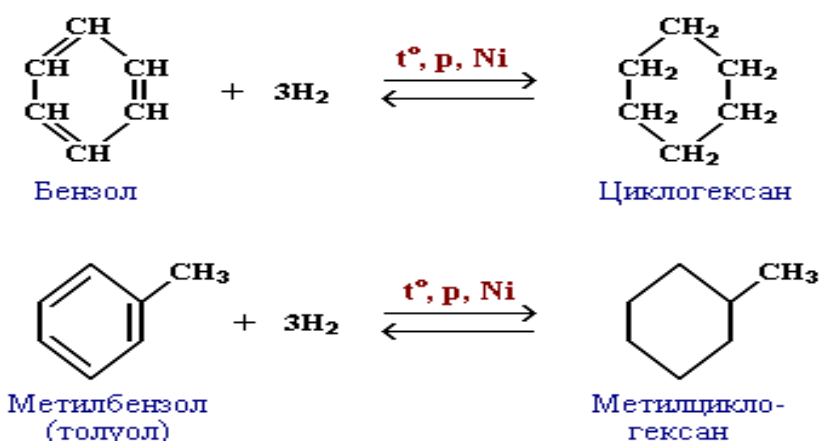
4. *Реакции замещения производных бензола*. Метильный радикал в молекуле толуола - донор электронов (индуктивное влияние (I+)) смещает электронную плотность в сторону бензольного кольца. Это приводит к повышению электронной плотности в орто- и пара-положениях, тем самым облегчая реакции электрофильного замещения в этих положениях. Поэтому, если бензол нитруется, галогенируется с образованием монозамещенных производных, то толуол нитруется и галогенируется, с образованием трех замещенных



5. *Реакции присоединения*. В реакции присоединения, приводящие к разрушению ароматической структуры бензольного кольца, арены могут вступать с большим трудом:

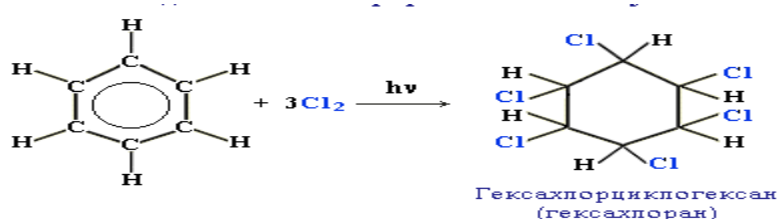
а) *гидрирование*.

Гидрирование бензола и его гомологов



Эта реакция является обратной реакцией образованию бензола при дегидрировании циклогексана;

б) *радикальное хлорирование*. В условиях радикальных реакций (ультрафиолетовый свет, повышенная температура) возможно присоединение галогенов к ароматическим соединениям. Практическое значение имеет радикальное хлорирование бензола для получения «гексахлорана» (средство борьбы с вредными насекомыми).

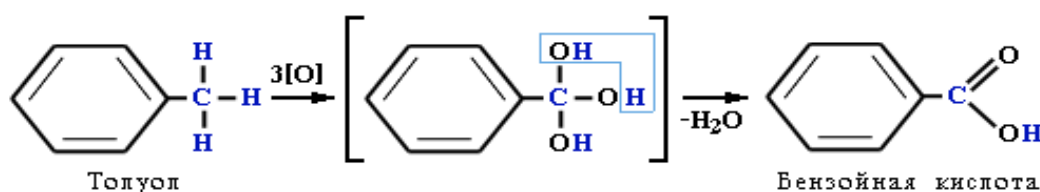


В случае гомологов бензола более легко происходит реакция радикального замещения атомов водорода в боковой цепи.

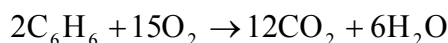
6. *Реакции окисления.* Бензол не окисляется даже под действием сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.п.), поэтому он часто используется как инертный растворитель при проведении реакций окисления других органических соединений. В отличие от бензола его гомологи окисляются довольно легко:

а) при действии раствора KMnO_4 и нагревании в гомологах бензола окислению подвергаются только боковые цепи.

Окисление других гомологов (этилбензол, пропилбензол и т.д.) также приводит к образованию бензойной кислоты. Разрыв связи при этом происходит между двумя ближайшими к кольцу атомами углерода в боковой цепи



б) бензол и его гомологи на воздухе горят коптящим пламенем, что обусловлено высоким содержанием углерода в их молекулах



Бензол и его летучие гомологи образуют с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси.

10. Галогенопроизводные углеводородов

10.1. Классификация

Это продукты замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле углеводорода на галоген. По степени замещения различают:

1) моногалогенопроизводные: CH_3Cl - хлорметан (метилхлорид), $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}$ - бромэтан (этилбромид);

2) дигалогенопроизводные:

- **геминальные** - оба атома галогена находятся при одном углеродном атоме, например $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$ - 1,1-дихлорэтан;

- **вицинальные** - атомы галогенов находятся у соседних углеродных атомов, например $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ - 1,2-дихлорэтан;

3) полигалогенопроизводные, например, CHCl_3 - трихлорметан (хлороформ), CCl_4 - тетрахлорметан (четырёххлористый углерод).

Из галогенопроизводных неопределённого ряда теоретический и практический интерес представляют соединения двух типов:

1) типа винилхлорида, когда атом галогена находится рядом с двойной связью ($\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$ - хлорэтен);

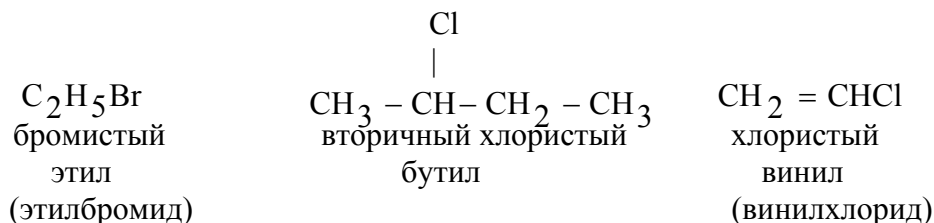
2) типа аллилхлорида, когда атом галогена отделен от кратной связи одним метиленовым звеном ($\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Cl}$ - 3-хлорпропен).

Соединения, в которых двойная связь и атом галогена далеко отстоят друг от друга, химически не отличаются от обычных алкенов и галогенопроизводных насыщенных углево-

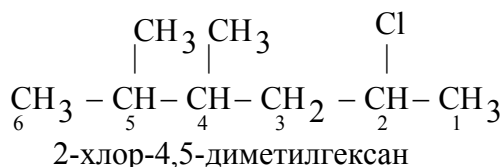
дородов. В зависимости от характера углеводорода, в молекулу которого введен галоген, их делят на насыщенные (галогеналкилы), ненасыщенные, ароматические (галогенарилы).

10.2. Изомерия и номенклатура

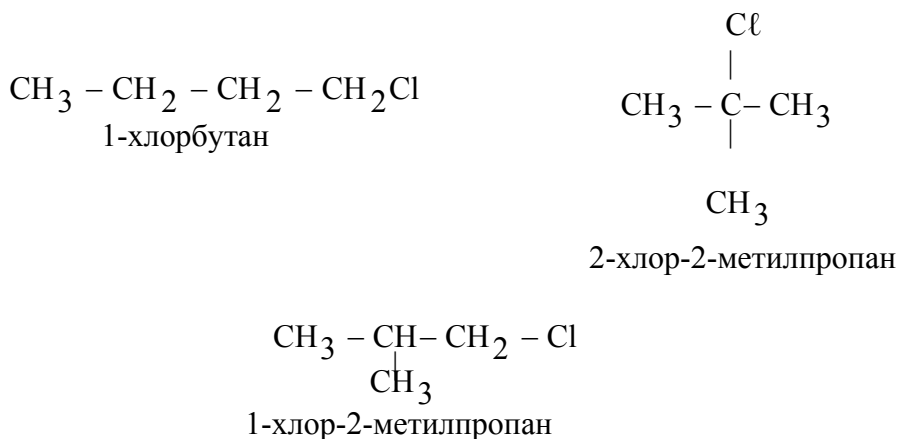
По рациональной номенклатуре название галогенопроизводных образуют из названия углеводородного радикала и галогена, указывая в необходимых случаях положение последнего



По номенклатуре ИЮПАК положение атома галогена указывают цифрой, которая вместе с его названием располагается перед наименованием углеводородного радикала. Нумерацию атомов углерода главной цепи начинают с того конца, к которому ближе расположен атом галогена

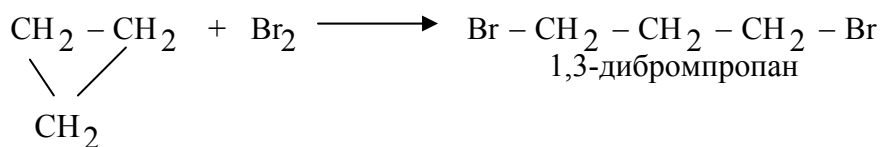


В отдельных случаях применяются тривиальные названия: CHCl_3 - хлороформ; CHJ_3 - йодоформ. Изомерия в ряду галогенопроизводных связана с особенностями строения углеродного скелета и положением атомов галогена



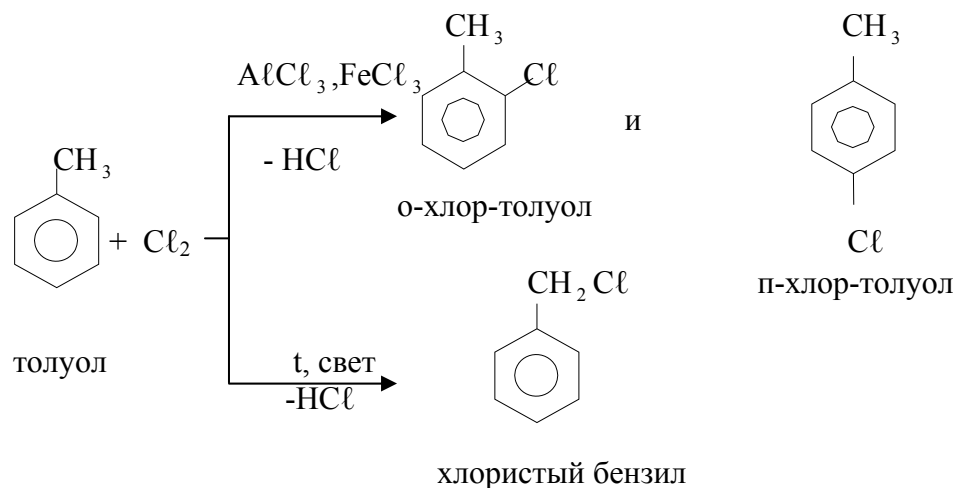
10.3. Получение

Реакции замещения атомов водорода в углеводородах на галоген. В результате галогенирования алканов, циклоалканов, бензола и его гомологов, алкенов (в определенных условиях) происходит замещение атомов водорода на галоген

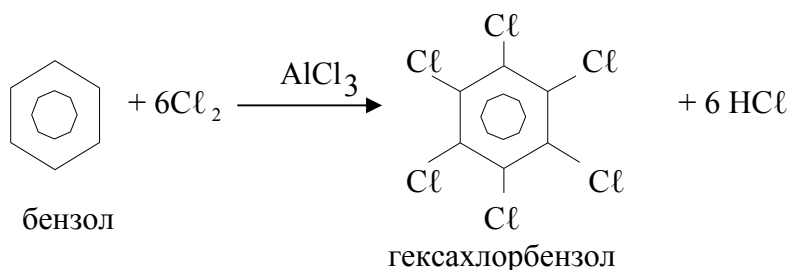


циклопропан

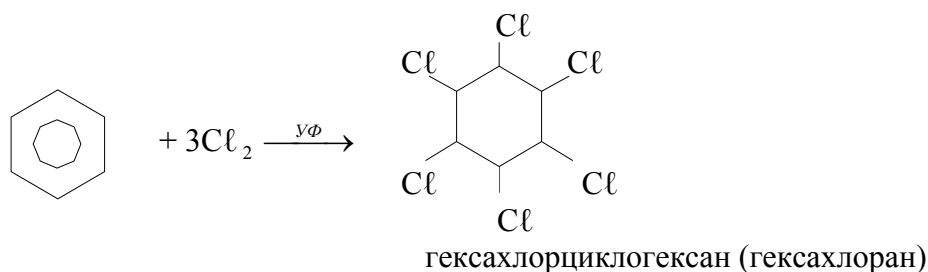
Бензол и его гомологи хлорируются легче, чем алканы. На холоду в присутствии катализаторов (AlCl_3 , FeCl_3) галоген замещает атомы водорода в бензольном ядре, а при нагревании или на свету в отсутствие катализатора замещаются атомы водорода в боковой цепи



Если катализатор обладает достаточной активностью (AlCl_3), все шесть атомов водорода в молекуле бензола могут быть замещены на хлор



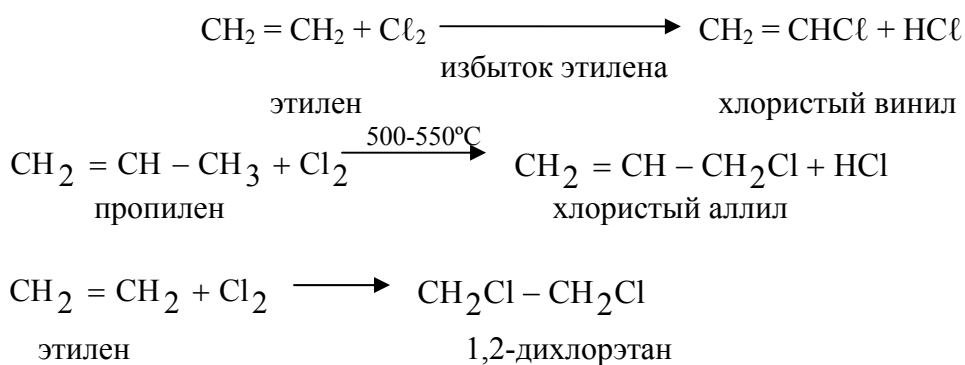
Под действием УФ-излучения в отсутствие катализатора к молекуле бензола могут присоединяться три молекулы хлора или брома



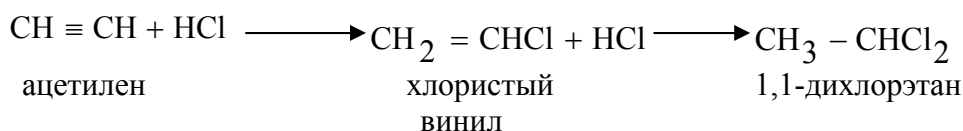
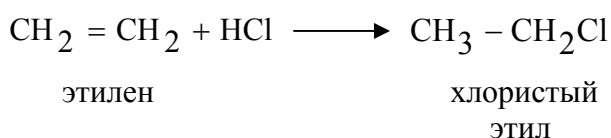
Это основной промышленный способ получения гексахлорана.

Реакции присоединения галогенов к ненасыщенным углеводородам. При высоких температурах (400-600 °С) удастся заместить атомы водорода в алкенах, не затрагивая двойной связи

436 °С



Реакции присоединения галогеноводородов к ненасыщенным углеводородам



10.4. Физические свойства

Физические свойства галогенопроизводных зависят от строения радикала, вида и количества атомов галогена в молекуле. Большинство их обладают специфическим, часто резким запахом, раздражающим слизистую оболочку, некоторые обладают анестезирующим действием (CH_2Cl_2), токсичны, являются антисептиками (CHJ_3).

10.5. Химические свойства

Химические свойства галогеналканов определяются присутствием в молекуле атома галогена. Последний образует с атомом углерода простую σ -связь, которая в отличие от неполярных или особо полярных $\text{C} - \text{C}$ и $\text{C} - \text{H}$ -связей, как правило, заметно поляризована, и электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому галогена. Очевидно, что большинство реакций галогенопроизводных связано с разрывом связи: $-\text{C}^{\delta+} - \text{I}^{\delta-}$.

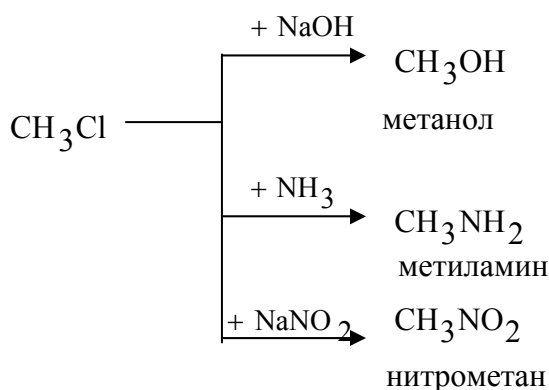
На полярность связи влияют как природа атома галогена (чем больше ЭО галогена, тем полярнее связь), так и величина и строение углеводородного радикала. На связанном с галогеном углеродном атоме возникает частичный положительный заряд. Поэтому он подвергается действию нуклеофильных реагентов, предоставляющих свою электронную пару для образования новой связи. Подавляющее большинство реакций галогеналканов, широко используемых в органическом синтезе, связано с нуклеофильной атакой электронодефицитного атома углерода и замещением галогена на остаток нуклеофила.

Практика показывает, что в подобных реакциях наименее реакционноспособными оказываются фторпроизводные. Атом фтора очень компактен благодаря маленькому радиусу. При этом, хотя связь $\text{C} - \text{F}$ наиболее полярная, она также самая короткая и прочная. Поэтому у фторпроизводных легче разорвать связь $\text{C} - \text{C}$, нежели $\text{C} - \text{F}$. Отсюда многие нижеперечисленные свойства характерны не для фторалканов, а для йод-, бром- и хлорпроизводных. Среди упомянутых производных наибольшую активность проявляют

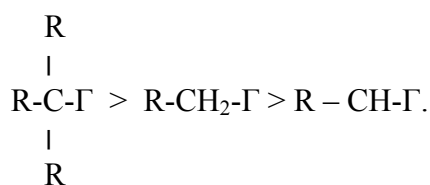
йодзамещенные. Это объясняется наименьшей среди галогенов электроотрицательностью атома йода; его оболочка будучи достаточно большой, легко деформируется под внешним воздействием, то есть связь С – J легко поляризуется. Именно фактор поляризуемости оказывается решающим для химического поведения галогеналканов во многих реакциях.

Для галогеналканов характерны реакции нуклеофильного замещения, отщепления галогеноводородов (элиминирование) с образованием алкенов, взаимодействие с металлами (получение металлоорганических соединений), восстановление (образование алкенов). В органическом синтезе особенно широко распространены реакции замещения, позволяющие получать на основе галогеналканов самые разнообразные органические соединения.

Реакции нуклеофильного замещения. Примерами реакций замещения могут служить следующие превращения

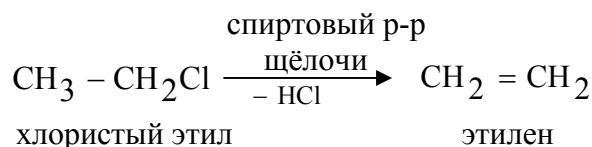


Реагенты (OH^- , J^- , CN^- , NO_2^- , NH_3) называются нуклеофильными (от греческого слова «нуклеус»- ядро), а реакции замещения, протекающие с их участием, - реакциями нуклеофильного замещения. Реакция обнаруживает целый ряд особенностей. Оказывается, в частности, что лёгкость реакции необычным образом зависит от строения исходного галогеналкана. А именно, наиболее реакционноспособными являются третичные соединения, затем следуют первичные, наименьшую активность проявляют вторичные галогеналканы



В значительной мере на реакционную способность алкилгалогенидов влияет природа галогена. Реакционная способность падает и в ряду $\text{R}-\text{J} > \text{R}-\text{Br} > \text{R}-\text{Cl} > \text{R}-\text{F}$, так как увеличивается энергия связи и уменьшается её поляризуемость. Очевидно, чем прочнее связь, тем труднее её разорвать.

Дегидрогалогенирование галогеналканов. Галогеналкилы под действием спиртовых растворов щелочей отщепляют галогеноводороды с образованием непредельных соединений (см. получение алкенов)



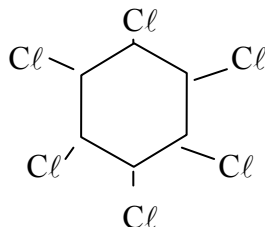
Реакции отщепления протекают в соответствии с правилом А. М. Зайцева.

10.6. Применение

Хлорорганические соединения составляют основной класс пестицидов. К пестицидам относят химические вещества, применяемые для борьбы с различными вредными организмами: насекомыми (инсектициды), бактериями (бактерициды), высшими растениями (гербициды), грибами (фунгициды) и др. В эту группу веществ обычно включают и антисептики, применяемые для предохранения неметаллических материалов от разрушения микроорганизмами, а также вещества, употребляемые для предуборочного удаления листьев с растений (дефолианты) и др.

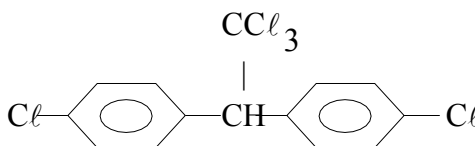
В качестве инсектицидов используют главным образом фосфорорганические соединения, синтетические пиретроиды и частично, в основном в Африке, Китае и Южной Азии, хлорорганические соединения, такие, как ДДТ и линдан (линдан - 98-100 % g-изомер гексахлорциклогексана, гексахлоран - техническая смесь изомеров гексахлорциклогексана, содержащая 12-13 % g-изомера).

Гексахлорциклогексан (ГХЦГ, гексахлоран, гексатокс, долмикс, синекс) $C_6H_6Cl_6$



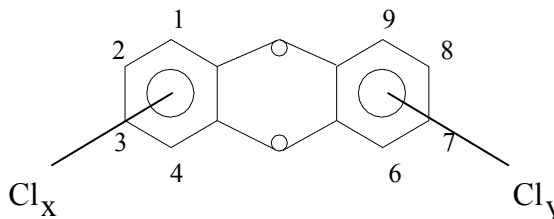
Технический продукт желтовато-серого (грязного) цвета с запахом плесени. Инсектицид комплексного действия.

1,1,1 -трихлор-2,2-бис-(4-хлорфенил)-этан



Белое кристаллическое вещество, малорастворимое в воде. Технический препарат обычно содержит 75-76 % основного вещества, остальное — родственные соединения (o,p-изомер и др.). Запрещен повсеместно, в РФ — с 1970 г. Обладает высокой стойкостью. Является канцерогеном и мутагеном, обладает способностью к накоплению в организме животных и человека.

Синтетические органические вещества из хлорпроизводных аренов – диоксины. Полихлорированные дибензо- p- диоксины (ПХДД) являются классом почти планарных трициклических ароматических соединений.



Диоксины $x + y = 1-8$

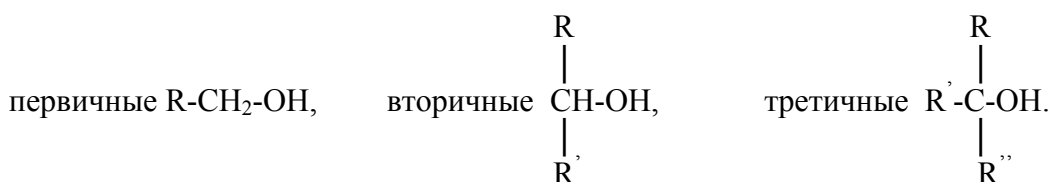
Значительными источниками поступления в окружающую среду широкого спектра изомеров ПХДД являются свалки бытовых отходов. Так, в пробах почвы, отобранных в непосредственной близости от свалки в г. Туле на расстоянии около 100 м концентрация диоксинов в пересчёте на диоксиновый эквивалент составила 2100-800 мг/кг почвы. Это более чем на порядок превышает принятый в России ориентировочно-безопасный уровень в почве для диоксиновых соединений (133 мг/кг).

Диоксины 2,3,7,8-ТХДД и диоксиноподобные соединения (более 200) - самые токсичные из полученных человеком веществ. Они обладают мутагенным, канцерогенным, эмбриотоксическим действием, подавляют иммунную систему («диоксиновый СПИД») и в случае получения человеком через продукты питания или в виде аэрозолей достаточно высоких доз вызывают «синдром истощения» - постепенное истощение и смерть без явно выраженных патологических симптомов.

11. Кислородосодержащие органические соединения

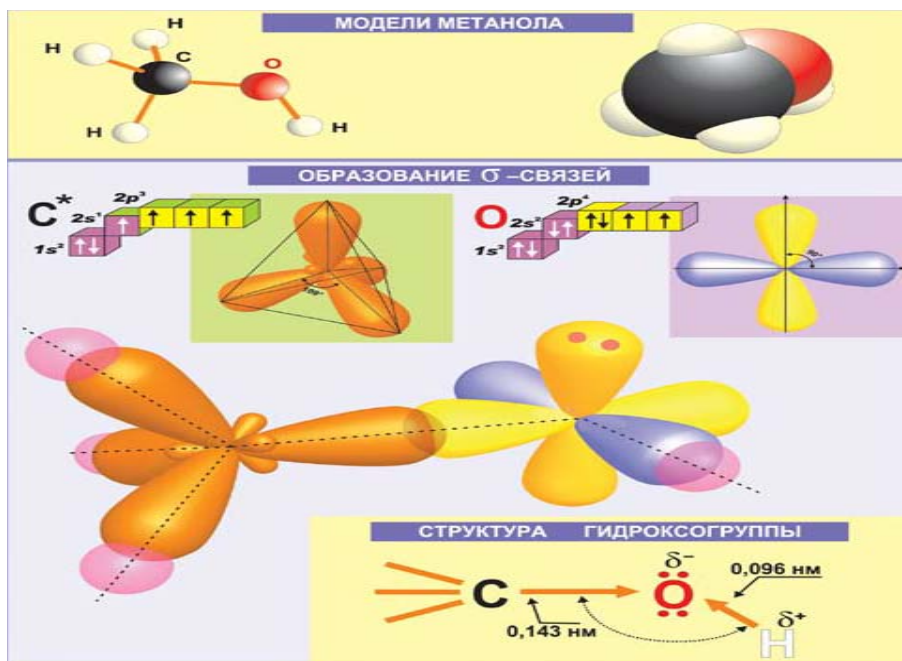
11.1. Спирты

Спиртами называются соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп (–ОН), связанных с углеводородным радикалом. Вещества, у которых –ОН-группа находится непосредственно у бензольного кольца, называются фенолами. В зависимости от числа гидроксильных групп спирты делят на одно-, двух- и трёхатомные. В зависимости от того, при каком углеродном атоме находится гидроксильная группа, различают спирты



11.1.1. Одноатомные предельные спирты

Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов – $C_nH_{2n+1}OH$.



Для них характерна *изомерия*:

1. Изомерия углеродного радикала (начиная с C₄H₉OH).
2. Изомерия положения гидроксильной группы (начиная с C₃H₇OH).
3. Межклассовая изомерия с простыми эфирами (CH₃-CH₂-OH и CH₃-O-CH₃).

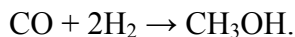
Название спиртов включает в себя наименование соответствующего углеводорода с добавлением суффикса -ол (положение гидроксильной группы указывают цифрой) или к названию углеводородного радикала добавляется слово «спирт»; также часто встречаются тривиальные (бытовые) названия: CH₃-OH – метанол, метиловый спирт; CH₃-CH₂-OH – этанол, этиловый спирт; CH₃-CH-CH₃ – пропанол-2, изопропиловый спирт.



11.1.1.1. Получение

В промышленности:

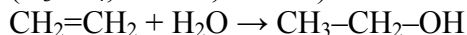
1. Метанол получают *из синтез-газа с использованием катализатора* (ZnO, Cu) при 250 °С и давлении 5-10 МПа



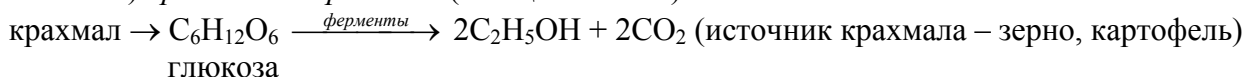
Ранее метанол получали сухой перегонкой древесины без доступа воздуха.

2. Этанол получают

- а) *гидратацией этилена* (H₃PO₄; 280 °С; 8 МПа)

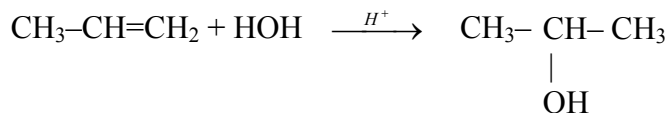


- б) *брожением крахмала* (или целлюлозы)

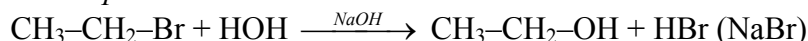


В лаборатории:

1. *Кислотный гидролиз*

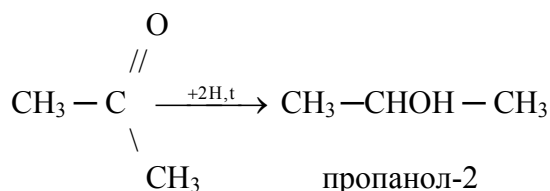
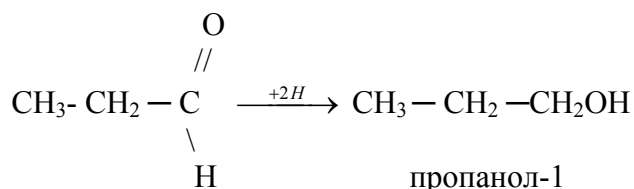


2. *Щелочной гидролиз*



Чтобы сдвинуть равновесие вправо, добавляют щёлочь, которая нейтрализует образующуюся кислоту.

3. *Восстановление спиртов и кетонов.* Альдегиды образуют первичные спирты, а кетоны – вторичные



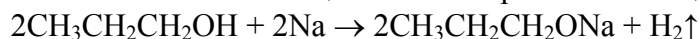
11.1.1.2. Физические свойства

Низшие спирты (до C₁₂) – жидкости, температуры кипения которых значительно выше, чем у соответствующих алканов. Первые члены гомологического ряда спиртов имеют приятный запах, для бутанолов и пентанолов запах становится неприятным, раздражающим, высшие спирты имеют приятный запах. Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях; с увеличением молекулярной массы растворимость спиртов в воде уменьшается.

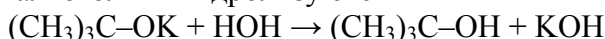
11.1.1.3. Химические свойства

I. Реакции с разрывом связи RO–H:

1. Спирты реагируют с щелочными и щёлочноземельными металлами, образуя солеобразные соединения – алкоголяты. Со щелочами спирты не взаимодействуют

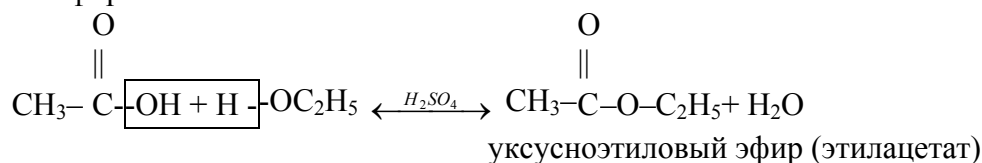


В присутствии воды алкоголяты гидролизуются

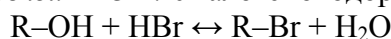


Это означает, что спирты – более слабые кислоты, чем вода.

2. Взаимодействие с органическими кислотами (реакция этерификации) приводит к образованию сложных эфиров

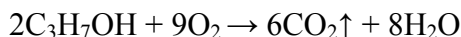


II. Реакции с разрывом связи R–OH: с галогеноводородами



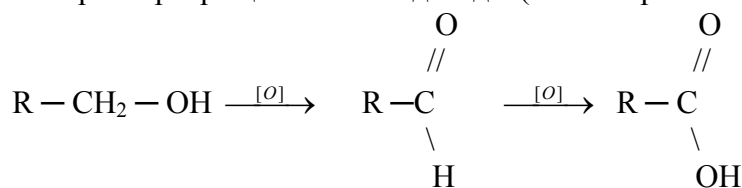
III. Реакции окисления:

1. Спирты горят



2. При действии окислителей

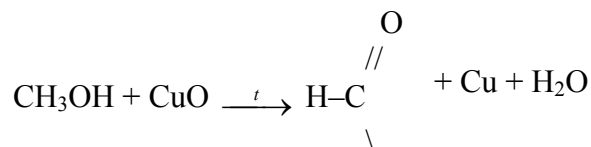
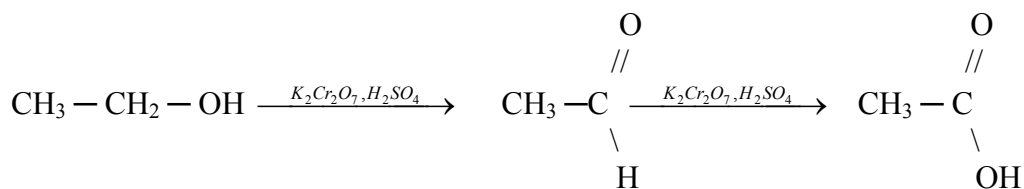
а) первичные спирты превращаются в альдегиды (или в карбоновые кислоты)



первичный спирт

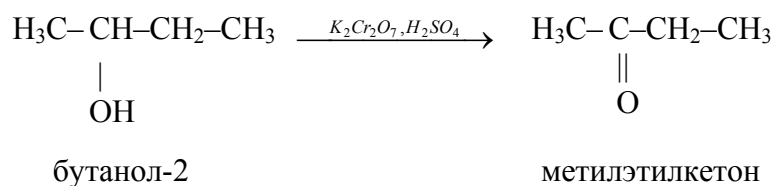
альдегид

карбоновая кислота



Н

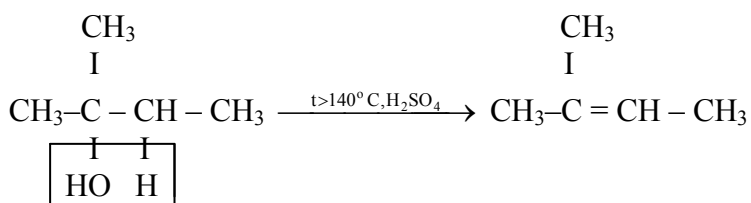
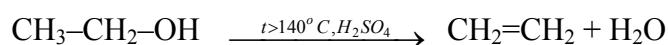
б) вторичные спирты окисляются до кетонов



в) третичные спирты устойчивы к действию окислителей.

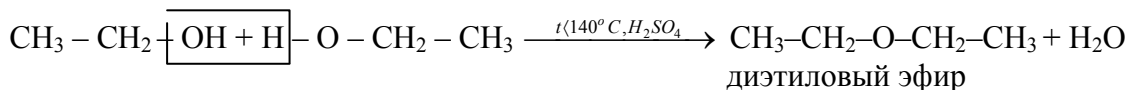
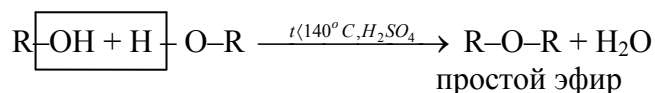
IV. Дегидратация протекает при нагревании с водоотнимающими реагентами.

1. Внутримолекулярная дегидратация приводит к образованию алкенов



Отщепление воды происходит согласно правилу А.М. Зайцева.

2. При межмолекулярной дегидратации образуются простые эфиры

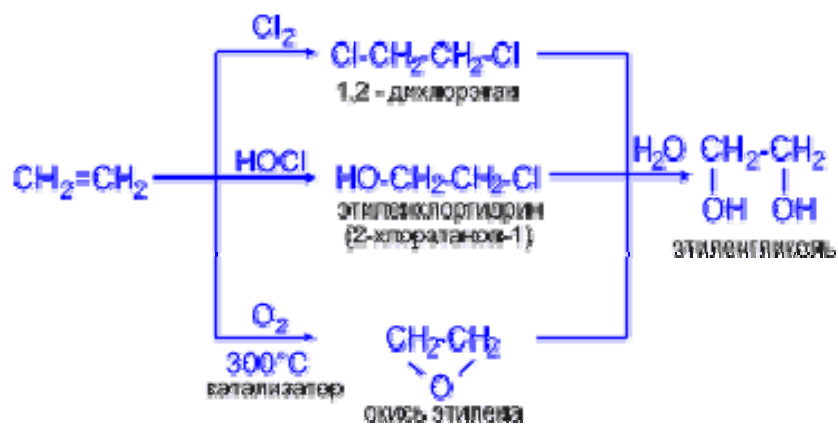


Обе реакции конкурируют между собой. Увеличение температуры и разбавление инертным растворителем благоприятствуют внутримолекулярному процессу.

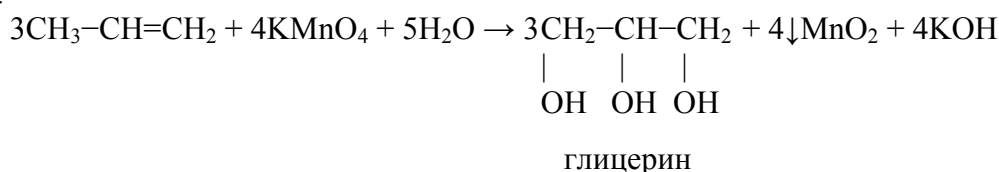
11.1.2. Многоатомные спирты

11.1.2.1. Получение

1. Этиленгликоль (этандиол-1,2) синтезируют из этилена различными способами



2. Глицерин (пропантриол -1,2,3) получают гидролизом жиров или из пропилена по схеме:

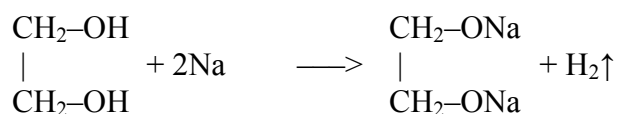


11.1.2.2. Физические свойства

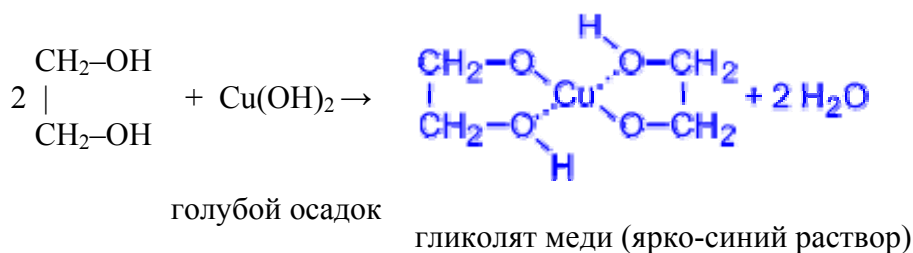
Этиленгликоль и глицерин – бесцветные, вязкие жидкости, хорошо растворимые в воде, имеют высокие температуры кипения.

11.1.2.3. Химические свойства

Для многоатомных спиртов характерны основные реакции одноатомных спиртов. В отличие от них, они могут образовывать производные по одной или по нескольким гидроксильным группам, в зависимости от условий проведения реакций. Многоатомные спирты, как и одноатомные, проявляют свойства кислот при взаимодействии с активными металлами, при этом происходит последовательное замещение атомов водорода в гидроксильных группах

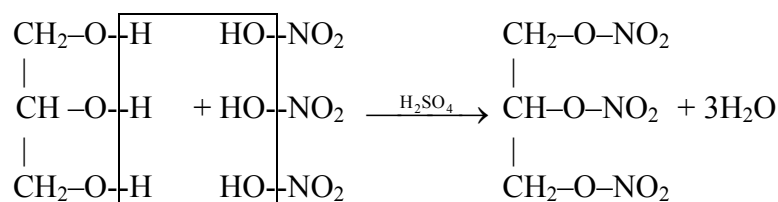


Увеличение числа гидроксильных групп в молекуле приводит к усилению кислотных свойств многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными. Так, они способны растворять свежеосажденный гидроксид меди(II) с образованием внутрикмоплексных соединений

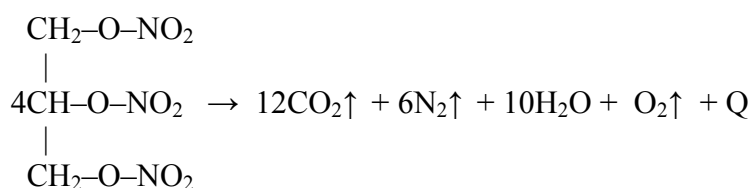


Одноатомные спирты с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не реагируют.

Глицерин легко нитруется, давая **тринитроглицерин** – сильное взрывчатое вещество (основа динамита)



При его взрыве выделяется большое количество газов и тепла

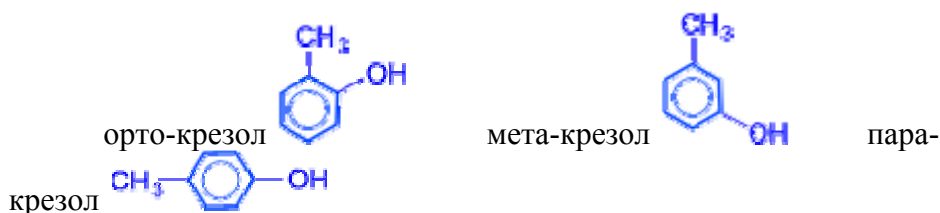


11.2. Фенолы

Фенолы - соединения, содержат гидроксил, который непосредственно связан с атомом углерода ароматического кольца. По числу гидроксильных групп, присоединенных к кольцу, фенолы подразделяются на одно-, двух- и многоатомные. Основные представители:

1. Одноатомный фенол или карболовая кислота ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$);
2. Двухатомные фенолы – это пирокатехин ($\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$), резорцин ($\text{m-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$), гидрохинон ($\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$).

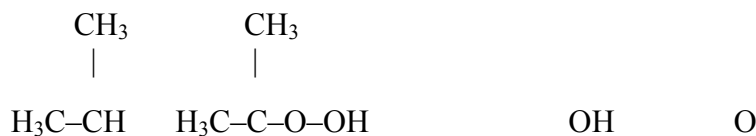
Изомерия фенолов обусловлена взаимным положением заместителей в бензольном кольце

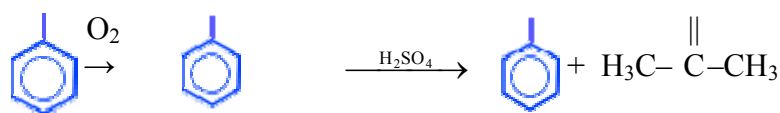


11.2.1. Получение

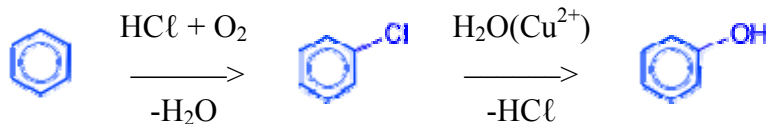
Фенол в промышленности получают:

- 1) окислением изопропилбензола (кумола) в гидропероксид с последующим разложением его серной кислотой





2) из бензола по способу Рашига (Фридрих Рашиг (1863-1928))



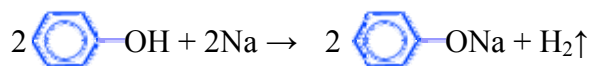
11.2.2. Физические свойства

Фенолы являются бесцветными жидкими или кристаллическими веществами с очень своеобразным, сильным и устойчивым запахом, в воде растворимы мало. При хранении на воздухе постепенно темнеют (окисляются).

11.2.3. Химические свойства

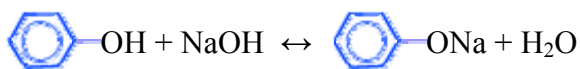
1. Реакции функциональной группы (–OH):

1. Фенолы, в отличие от спиртов, образуют феноляты не только при взаимодействии с активными металлами, но и с водными растворами щелочей



фенолят натрия

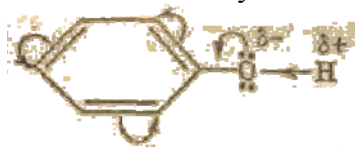
2. Реакция с основаниями



Из этого следует, что в фенолах, благодаря влиянию ароматического ядра, водород гидроксила подвижнее, чем в спиртах, и они обладают большими, чем спирты, кислотными свойствами (поэтому простейший фенол и был назван карболовой кислотой). Константа диссоциации фенола $K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 1.7 \cdot 10^{-10}$, то есть она больше, чем константа диссоциации воды ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1.8 \cdot 10^{-16}$). Спирты же менее диссоциированы, чем вода.

Увеличение подвижности водорода в фенольном гидроксиле – результат взаимодействия (сопряженной) электронной пары атома кислорода с ароматической шестеркой π-электронов ядра бензола

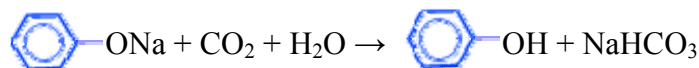
Электронные смещения, показанные изогнутыми стрелками, вызывают увеличение



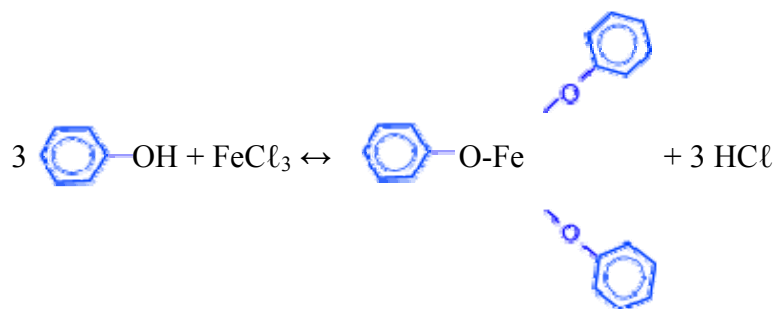
сдвига пары электронов связи О-Н в сторону кислорода, то есть увеличивают поляризацию этой связи. Таким образом, возрастает частичный положительный заряд (δ^+) атома водорода, и он легче отрывается в виде H^+ .

3. Взаимодействие с кислотами.

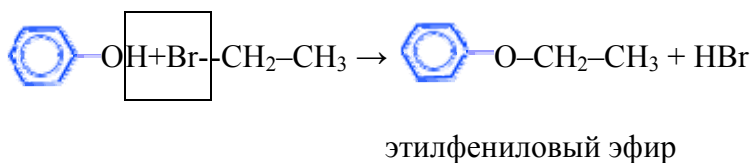
Фенолы – очень слабые кислоты, поэтому феноляты легко гидролизуются и разрушаются не только сильными, но и очень слабыми кислотами:



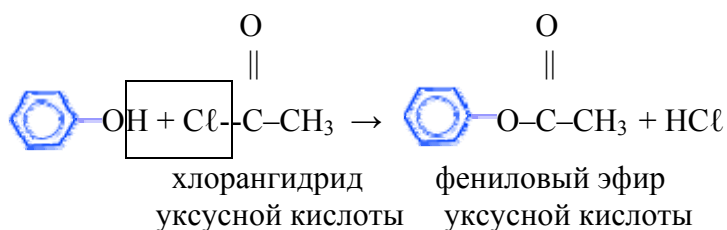
4. Качественная реакция на фенолы (образование фиолетового окрашивания при взаимодействии с FeCl_3)



5. Образование простых эфиров

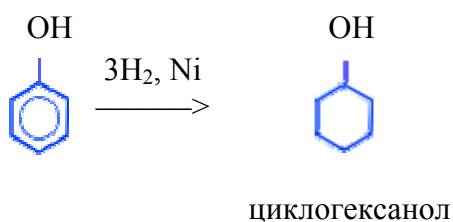


6. Образование сложных эфиров

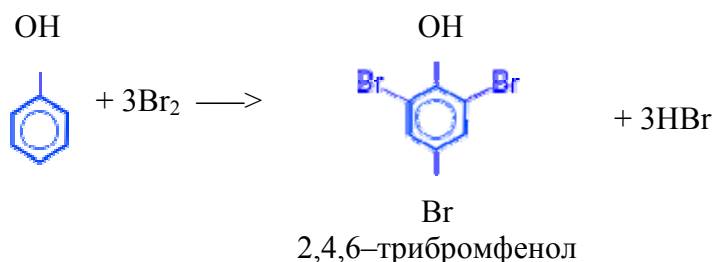


II. Реакции ароматического кольца.

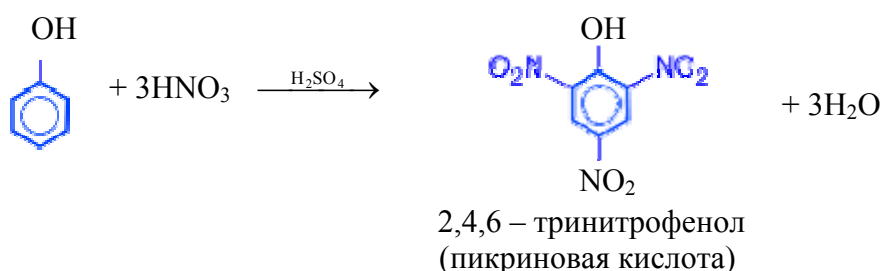
1. Гидрирование



2. Реакция галогенирования (бромирования) – качественная реакция на фенол



3. Реакция нитрования



11.2.4. Применение спиртов и фенолов

Метанол используют в качестве хорошего растворителя и исходного вещества для синтеза других растворителей (простых и сложных эфиров); для получения формальдегида.

Этанол используют в качестве растворителя, его применяют для изготовления лаков, косметических продуктов, медикаментов; как исходное сырье в синтезе для получения бутадииена по способу Лебедева, уксусного альдегида, этилацетата и других соединений; в органическом синтезе.

Этиленгликоль применяют в качестве антифриза (вещества, добавляемые к воде для предупреждения её замерзания, их применяют в зимнее время для охлаждения автомобильных моторов, стволов пулеметов и др.); для синтеза высокомолекулярных соединений (например, лавсана).

Глицерин применяют в парфюмерии и в медицине (для изготовления мазей, смягчающих кожу); в кожевенном производстве и в текстильной промышленности; для производства нитроглицерина.

Фенол применяется при производстве фенолформальдегидных смол, синтетических волокон и красителей, в фармацевтической промышленности и как антисептик (карболовая кислота).

11.3. Альдегиды

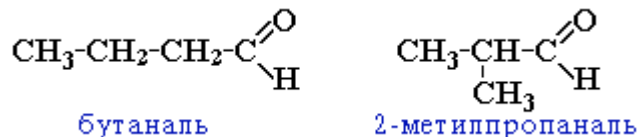
Альдегидами называются органические соединения, содержащие карбонильную группу, в которой атом углерода связан с радикалом и одним атомом водорода, то есть

общая формула альдегидов $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$. Исключение составляет муравьиный альдегид $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$.

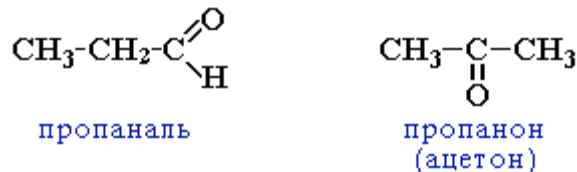
11.3.1. Изомерия

Для альдегидов характерна:

а) изомерия углеродного скелета, начиная с C₄



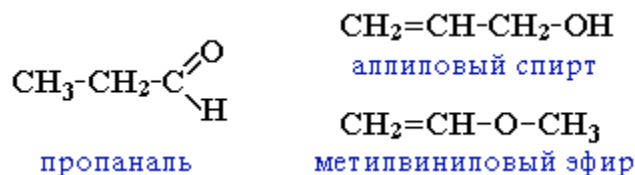
б) межклассовая изомерия с кетонами, начиная с C₃



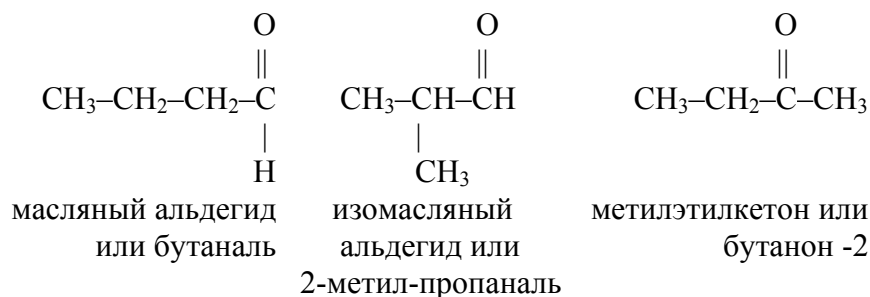
в) изомерия с циклическими оксидами (с C₂)



г) изомерия с непредельными спиртами и простыми эфирами (с C₃)



Пример

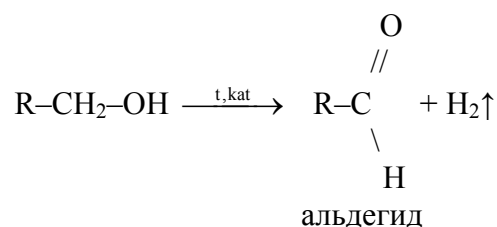


11.3.2. Получение

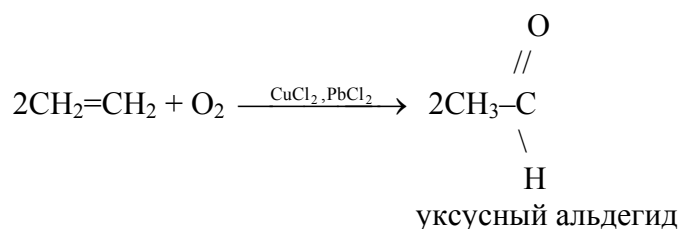
1. Наиболее часто применяющимися способами получения альдегидов являются окисление и каталитическое дегидрирование первичных спиртов:

а) *окисление первичных спиртов*. Эти реакции приводились уже при рассмотрении химических свойств спиртов;

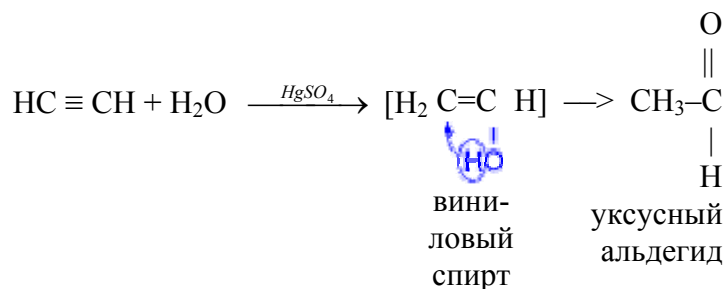
б) *дегидрирование первичных спиртов*. Реакцию проводят, пропуская пары спирта над нагретым до 200-300 °С катализатором, в качестве которого используются медь, никель, кобальт и др.



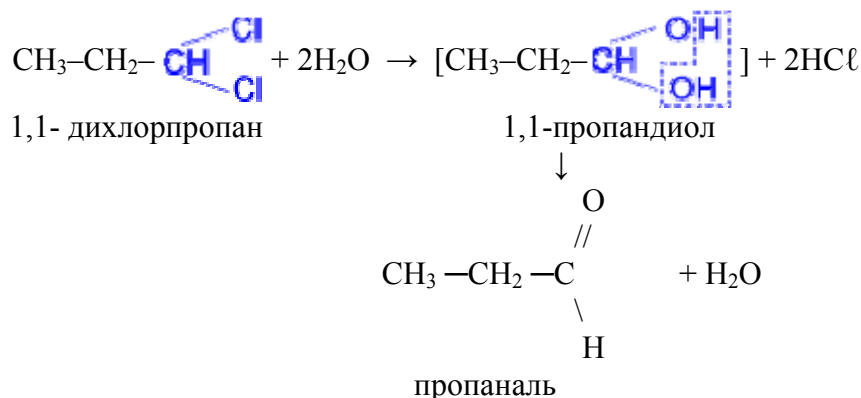
2. Разработан метод получения уксусного альдегида окислением этилена кислородом воздуха в присутствии солей меди и палладия



2. Уксусный альдегид получают гидратацией ацетилена по реакции М.Г. Кучерова



4. Альдегиды получают гидролизом дигалогенопроизводных углеводородов, однако только тех, у которых оба атома галогена расположены у одного из концевых атомов углерода



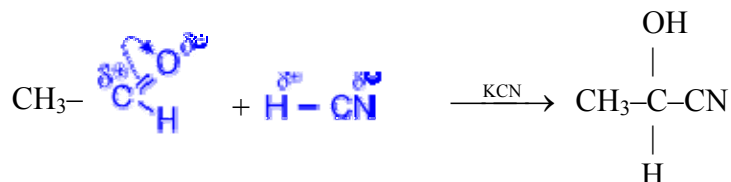
11.3.3. Физические свойства

Простейший альдегид – муравьиный – газ с весьма резким запахом. Другие низшие альдегиды – жидкости, хорошо растворимые в воде. Альдегиды обладают удушливым запахом, который при многократном разведении становится приятным, напоминая запах плодов. Более высокомолекулярные (C₁₀ и выше) альдегиды в разбавленном состоянии имеют цветочные запахи; многие из них встречаются в натуральных эфирных маслах цветов. Характерным свойством альдегидов является их способность давать красное или

фиолетовое окрашивание с фуксинсернистой кислотой в кислой среде. Альдегиды кипят при более низкой температуре, чем спирты с тем же числом углеродных атомов. Это связано с отсутствием в альдегидах водородных связей.

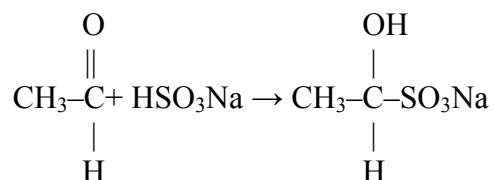
11.3.4. Химические свойства

1. Реакция нуклеофильного замещения



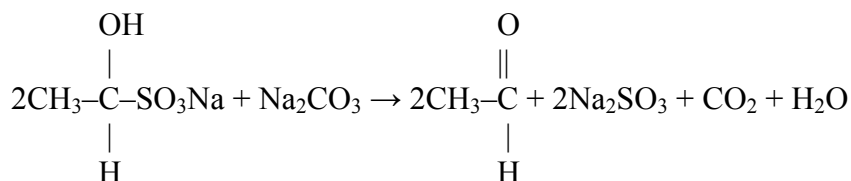
синильная кислота

2. Присоединение гидросульфита натрия



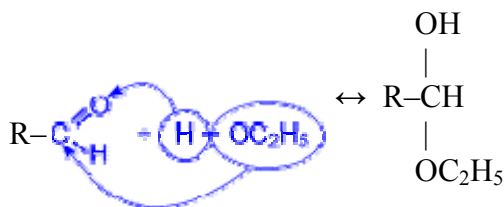
гидросульфитное производное уксусного альдегида

При нагревании с раствором соды гидросульфитного производного уксусного альдегида образуется альдегид



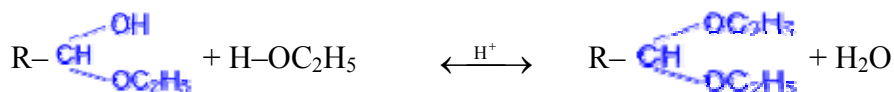
Данное свойство используется для очистки альдегидов и выделения их из смесей.

3. Взаимодействие со спиртами



полуацеталь

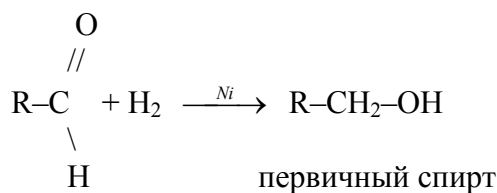
При обработке полуацеталей избытком спирта в кислой среде образуются ацетали



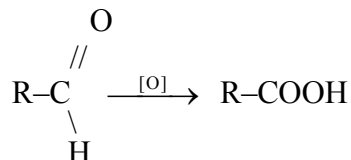
полуацеталь

ацеталь

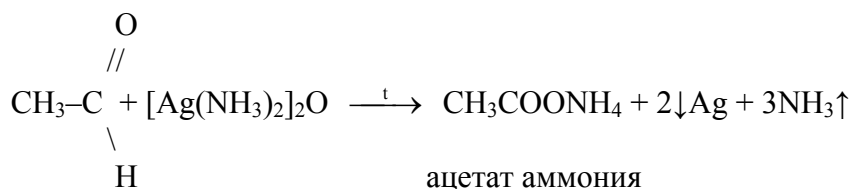
4. Присоединение водорода к альдегидам осуществляется в присутствии катализаторов (Ni, Co, Pd и др.) и приводит к образованию первичных спиртов



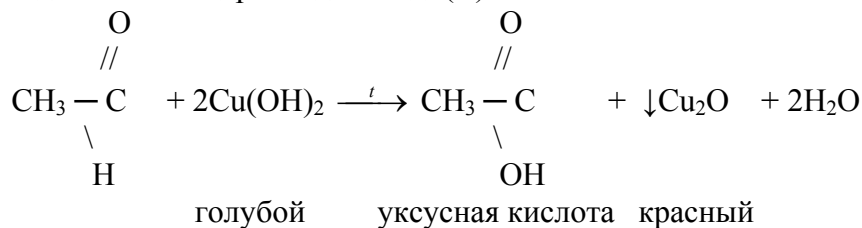
5. Окисление. Альдегиды легко окисляются, образуя соответствующие карбоновые кислоты



а) аммиачный раствор оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{O}$ при нагревании с альдегидами окисляет альдегид до кислоты (в виде ее аммониевой соли) с образованием свободного металлического серебра. Восстановленное серебро покрывает тонким слоем на стенки химического сосуда, в котором осуществляется реакция, и получается серебряное зеркало. Эта реакция, получившая, поэтому, название «серебряного зеркала», служит качественной реакцией на альдегиды



б) взаимодействие с гидроксидом меди(II)



11.3.5. Применение

Муравьиный альдегид (формальдегид) - используется для получения карбамидных смол при взаимодействии с мочевиной, на основе которых производятся пластмассы, необходимые для нужд электротехники. 40 % раствор формальдегида (**формалин**) используется в кожевенной промышленности для дубления кож, для дезинфекции зерно- и овощехранилищ, теплиц, парников, для протравливания семян перед посевом, для хранения анатомических препаратов, а также в производстве некоторых лекарственных препаратов.

Уксусный альдегид (ацетальдегид) является исходным сырьем для получения в промышленном масштабе уксусной кислоты, уксусного ангидрида, этилового спирта, этилацетата и других ценных продуктов, а при конденсации с аминами и фенолами – различных синтетических смол.

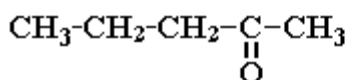
11.4. Кетоны

Кетонами называются соединения, в молекуле которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами. Общая формула кетонов $R-C(=O)R'$, где R может совпадать с R'.

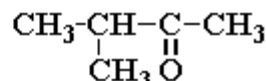
11.4.1. Изомерия

Для кетонов характерна изомерия:

- углеродного скелета (с C₅)

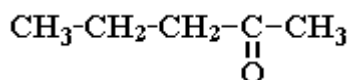


пентанон-2

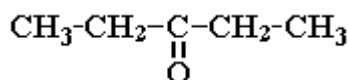


3-метилбутанон-2

- положения карбонильной группы (с C₅)



пентанон-2



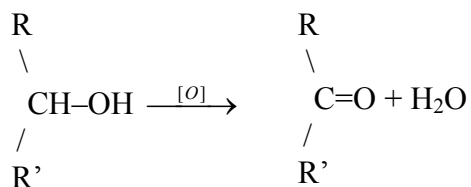
пентанон-3

- межклассовая изомерия (аналогично альдегидам).

11.4.2. Получение

Почти все способы получения, приведенные ранее для альдегидов, применимы и для кетонов.

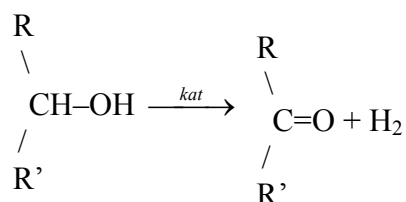
1. Окисление вторичных спиртов



вторичный
спирт

кетон

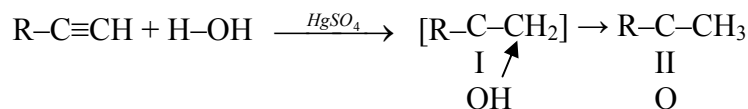
2. Дегидрирование вторичных спиртов



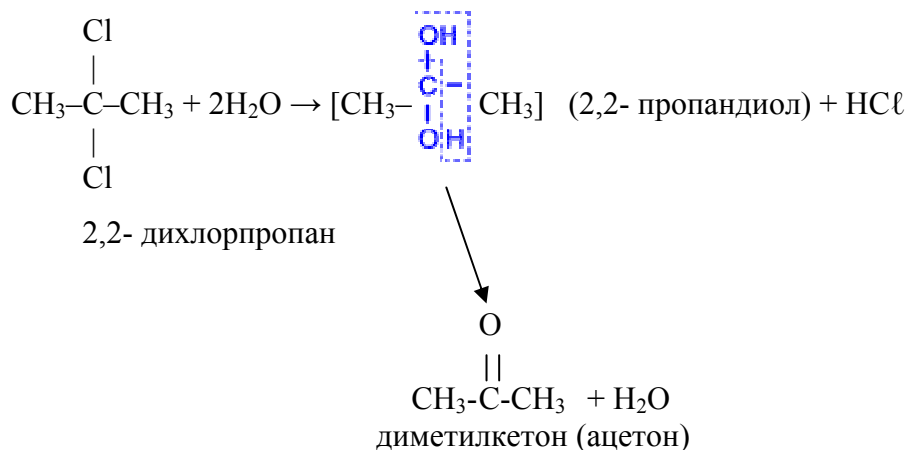
вторичный
спирт

кетон

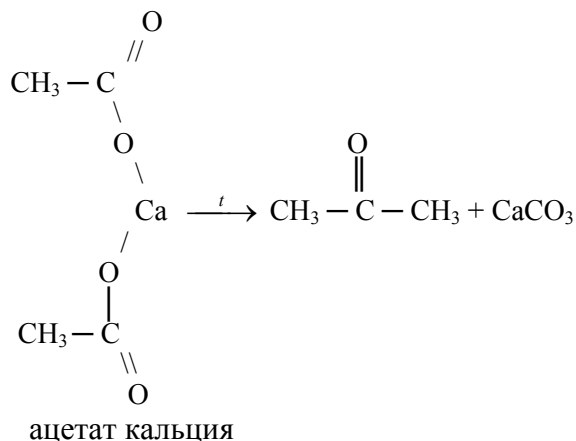
3. Гидратация гомологов ацетилена (реакция Кучерова)



4. Гидролиз дигалогенопроизводных углеводородов, содержащих оба атома галогена у одного из средних в цепи углеродных атомов.



5. Кетоны получают, кроме того, пиролизом кальциевых солей карбоновых кислот при нагревании



11.4.3. Физические свойства

Низшие кетоны – жидкости, легко растворимые в воде. В основном, кетоны обладают приятным запахом, напоминающим запах цветов. Как и альдегиды, кетоны кипят при более низкой температуре, чем соответствующие спирты, однако выше, чем углеводороды.

11.5.4. Химические свойства

1. Присоединение синильной кислоты

групп определяет основность кислот. Общая формула предельных одноосновных кислот: $C_nH_{2n+1}COOH$ (или $C_nH_{2n}O_2$).

23 Основные карбоновые кислоты

Название		ее соли (эфиры)	Формула Кислоты
кислоты			
Муравьиная	Метановая	Формиат	$HCOOH$
Уксусная	Этановая	Ацетат	CH_3COOH
Пропионовая	Пропановая	Пропионат	CH_3CH_2COOH
Масляная	Бутановая	Бутират	$CH_3(CH_2)_2COOH$
Валериановая	Пентановая	Валерат	$CH_3(CH_2)_3COOH$
Капроновая	Гексановая	Гексанат	$CH_3(CH_2)_4COOH$
Акриловая	Пропеновая	Акрилат	$CH_2=CH-COOH$
Олеиновая		Олеат	$C_8H_{17}-CH=CH-(CH_2)_7COOH$
Бензойная	Бензойная	Бензоат	C_6H_5COOH
Щавелевая	Этандиовая	Оксалат	$COOH$ $COOH$
Пальмитиновая	Гексадекановая	Пальмитат	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Стеариновая	Октадекановая	Стеарат	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$

11.5.1. Изомерия

Для алифатических кислот характерна:

1. Изомеризация углеводородного радикала.
2. Изомерия положения заместителя при бензольном кольце.
3. Межклассовая изомерия со сложными эфирами (например, CH_3COOH и $HCOOCH_3$).

11.5.2. Получение

1. Окисление первичных спиртов и альдегидов (в присутствии катализатора).
2. Промышленный синтез муравьиной кислоты:
 - а) каталитическое окисление метана

$$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{t} 2H-COOH + 2H_2O;$$
 - б) взаимодействие оксида углерода(II) с гидроксидом натрия

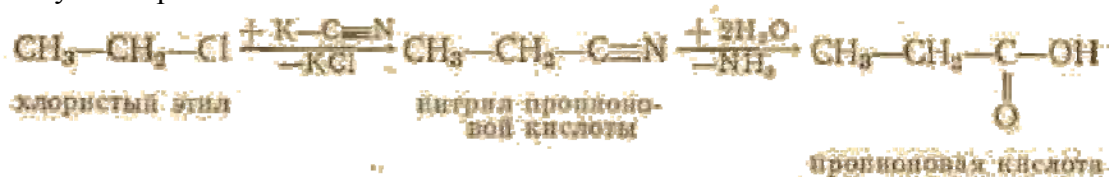
$$CO + NaOH \xrightarrow{P, 200^\circ C} H-COONa \xrightarrow{H_2SO_4} H-COOH$$
3. Промышленный синтез уксусной кислоты:
 - а) каталитическое окисление бутана

$$2CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + 5O_2 \xrightarrow{t} 4CH_3COOH + 2H_2O$$
 - б) нагревание смеси оксида углерода (II) и метанола в присутствии катализатора под давлением

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$$
4. Нитрильный синтез. При действии солей синильной (цианистоводородной) кислоты на галогенпроизводные углеводородов образуются нитрилы кислот

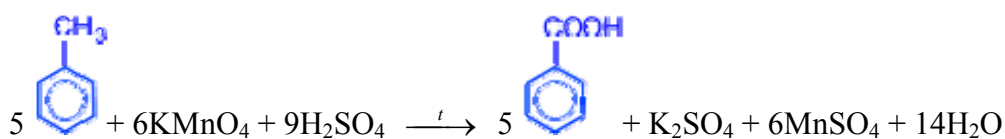


Нитрилы в присутствии минеральных кислот и щелочей гидролизуются водой; при этом образуется кислота и выделяется аммиак. При нитрильном синтезе получают кислоты, содержащие на один углеродный атом больше, чем исходные галогенпроизводные, т. е. достигается наращивание углеродной цепи. Так, например, из хлористого этила может быть получена пропионовая кислота



5. Гидролиз функциональных производных (сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов, амидов).

6. Ароматические кислоты синтезируют окислением гомологов бензола



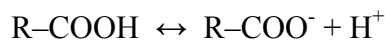
Рассмотрим более подробно предельные одноосновные кислоты.

11.5.3. Физические свойства

Первые четыре представителя ряда кислот – жидкости, смешиваются с водой во всех соотношениях, имеют острый запах. Кислоты, в молекуле которых содержится от пяти до девяти атомов углерода (а также изомаляновая кислота), маслянисты; растворимость их в воде невелика, обладают неприятным запахом. Высшие кислоты – твёрдые вещества, практически не растворимы в воде, запаха не имеют, при перегонке под обыкновенным давлением они разлагаются.

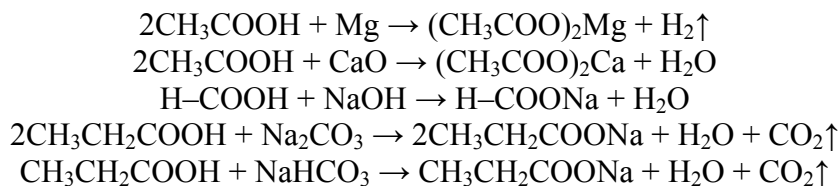
11.5.4. Химические свойства

1. Из-за смещения электронной плотности от гидроксильной группы О–Н к сильно поляризованной карбонильной группе >C=O молекулы карбоновых кислот способны к электролитической диссоциации

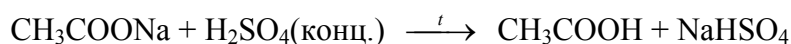


Способность карбоновых кислот к диссоциации зависит и от влияния связанного с карбоксилем углеводородного радикала. Самой сильной одноосновной кислотой является муравьиная $K_q = 1,8 \cdot 10^{-4}$, в которой карбоксильная группировка не связана с радикалом. Другие кислоты значительно слабее муравьиной кислоты. Это объясняется электронодонорными свойствами алкильных радикалов; они вызывают смещение электронов связи R–C, а это в свою очередь уменьшает его влияние на гидроксильную группу. Введение в радикал кислоты атомов галогенов увеличивает их кислотные свойства (K_q монохлоруксусной кислоты = $1,4 \cdot 10^{-2}$; дихлоруксусной = $3,32 \cdot 10^{-2}$ и трихлоруксусной = $2,0 \cdot 10^{-2}$)

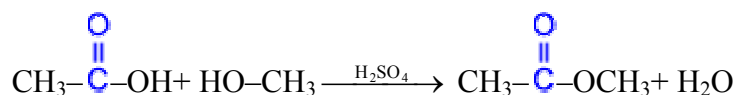
2. Карбоновые кислоты обладают свойствами, характерными для минеральных кислот. Они реагируют с активными металлами, основными оксидами, основаниями, солями слабых кислот



Карбоновые кислоты слабее многих сильных минеральных кислот (HCl, H₂SO₄ и т.д.) и поэтому вытесняются ими из солей

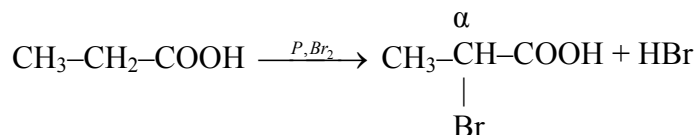


3. Реакция этерификации



метилловый эфир уксусной кислоты
(метилацетат)

4. Галогенирование. При действии галогенов (в присутствии красного фосфора (P)) образуются α-галогензамещенные кислоты



α-бромпропионовая кислота (2-бромпропановая кислота)

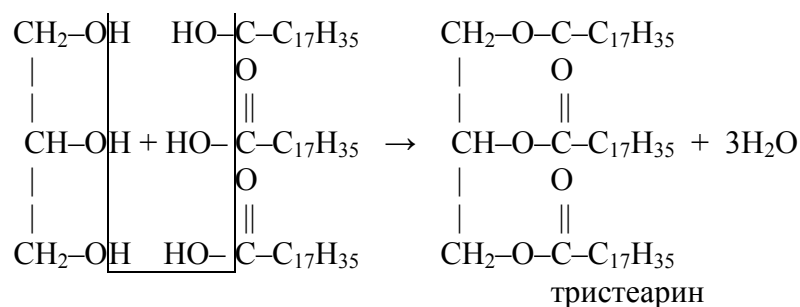
11.6. Жиры

Главной составной частью растительных и животных жиров являются сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот (предельных – C₁₅H₃₁COOH пальмитиновой, C₁₇H₃₅COOH – стеариновой; непредельных C₁₇H₃₃COOH – олеиновой; C₁₇H₃₁COOH – линолевой; C₁₇H₂₉COOH – линоленовой).

11.6.1. Физические свойства

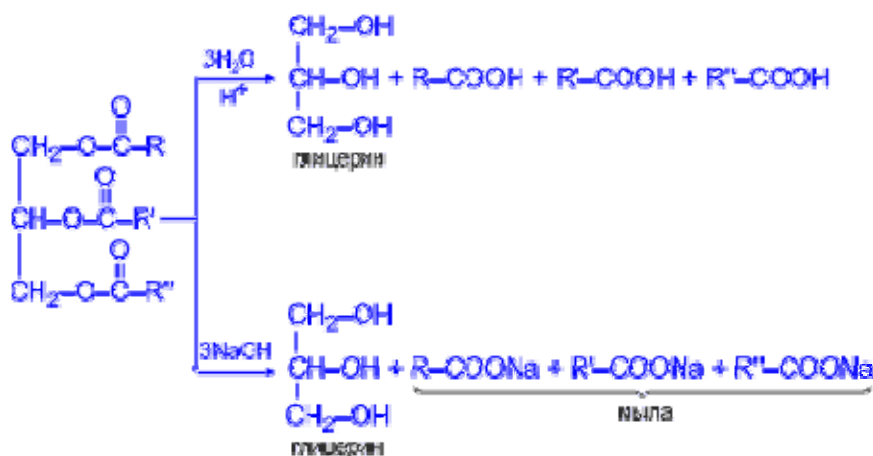
Жиры, образованные предельными кислотами – твердые вещества, а непредельными – жидкие. Все жиры очень плохо растворимы в воде. Первый синтез жира осуществил Пьер Бертелло (1827-1907) в 1854 г. при нагревании глицерина и стеариновой кислоты





11.6.2. Химические свойства

1. Гидролиз (омыление) в кислой или в щелочной среде, или под действием ферментов



В щелочной среде образуются мыла – соли высших жирных кислот (натриевые – твёрдые, калиевые – жидкие). В современных моющих средствах часто используют натриевые соли высших алкилсульфо кислот, которые не реагируют с ионами кальция с образованием малорастворимых солей.

2. Гидрирование (гидрогенизация) – процесс присоединения водорода к остаткам непредельных высших карбоновых кислот, входящих в состав жира. При этом остатки непредельных кислот переходят в остатки предельных, и жидкие растительные жиры превращаются в твёрдые (маргарин).

3. Количественной характеристикой степени ненасыщенности жиров служит йодное число, показывающее сколько г йода может присоединиться по двойным связям к 100 г жира.

При контакте с воздухом происходит прогоркание жиров, в основе которого лежит окисление по двойным связям (образуются альдегиды и кислоты с короткой цепью) и гидролиз под действием микроорганизмов.

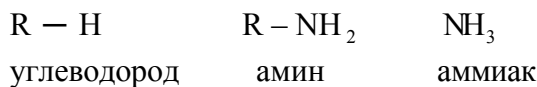
11.6.3. Применение

Жиры имеют громадное значение как питательные вещества. По теплотворной способности они занимают в ряду питательных веществ первое место, - один грамм жира при сгорании дает 9300 кал. Жиры имеют большое техническое значение – они служат исходным материалом для получения стеарина, мыла и глицерина. Жиры применяются в качестве пищевого продукта.

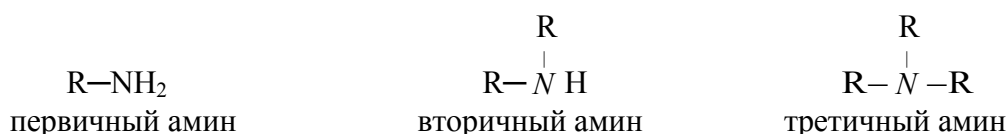
12. Азотсодержащие органические соединения

12.1. Амины

Амины – органические соединения, которые можно рассматривать как производные углеводородов, образованные в результате замещения атомов водорода в углеводородной молекуле остатками аммиака (аминогруппами). Амины рассматривают и как производные аммиака, в котором атомы водорода замещены углеводородными радикалами:



Так как в аммиаке радикалами могут быть последовательно замещены все водородные атомы, существуют три группы аминов: амины, в которых азот соединен с одним радикалом, называются первичными, с двумя радикалами — вторичными и с тремя радикалами — третичными.



Амины могут содержать одну, две и более аминогрупп; соответственно различают моноамины, диамины и т.д.

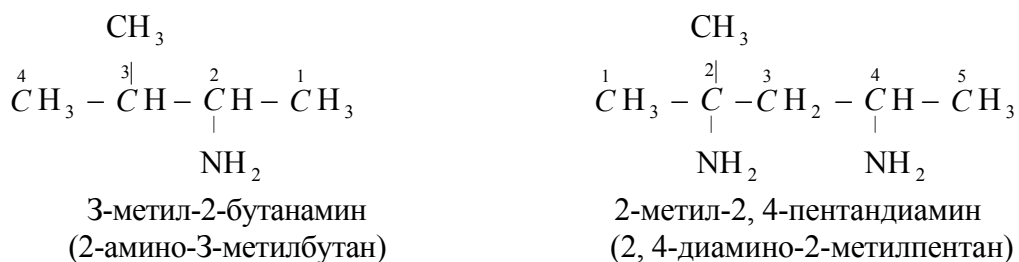
12.1.1. Номенклатура

Название моноаминов обычно производят из названий связанных с азотом радикалов и окончания - *амин*. Так, приведенные ниже первичный, вторичный и третичный амины называются соответственно метиламином, диметиламином и диметилизопропиламином



Правила международной заместительной номенклатуры названия диаминов (и других полиаминов), а также моноаминов с более сложными радикалами следующие: добавляют окончание - амин или -диамин к заместительному названию углеводорода, положение аминогрупп обозначают цифрами — номерами атомов углерода в главной цепи.

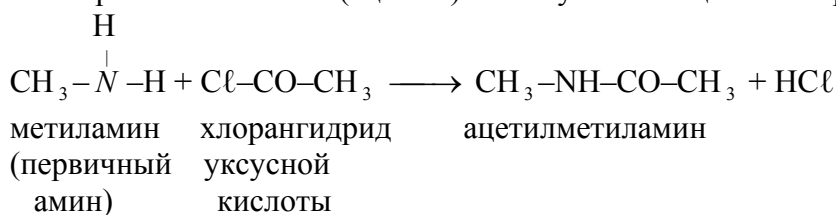
Примеры



12.1.2. Химические свойства

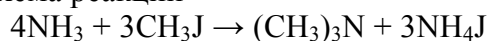
кислотой. Таким образом, по реакции с азотистой кислотой первичные, вторичные и третичные амины можно отличить друг от друга.

Реакция ацилирования. При действии галогенангидридов или ангидридов карбоновых кислот на первичные или вторичные амины водород в аминогруппе замещается остатком карбоновых кислот (ацилом) — получают ацильные производные аминов



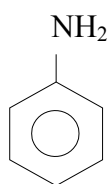
Третичные амины, поскольку у них при азоте нет водорода, в реакцию ацилирования не вступают.

Реакция алкилирования аминов. Эта реакция многостадийная и заключается в замещении атомов водорода аминогруппы алкильными радикалами (реакция Августа Гофмана (1818-1892)). Схема реакции



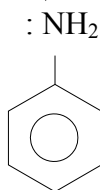
12.2. Ароматические амины

12.2.1. Анилин (фениламин)



или $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$

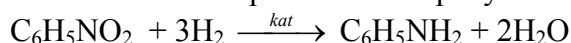
Это родоначальник класса ароматических аминов, в которых аминогруппа непосредственно связана с бензольным кольцом. **Анилин** можно рассматривать, как производное бензола, в молекуле которого атом водорода замещен на аминогруппу. Или как аммиак, в котором один атом водорода замещен на радикал фенил-. Строение



Неподеленная электронная пара атома азота взаимодействует с π -электронной системой бензольного кольца. Электронная пара атома азота втягивается в бензольное кольцо (аминогруппа – заместитель первого рода, электронодонор), при этом электронная плотность на атоме азота уменьшается, следовательно, уменьшается его способность притягивать катионы водорода из молекул воды, меньше накапливается гидроксогрупп в растворе, значит основные свойства анилина выражены слабее, чем у алифатических аминов и даже аммиака.

В свою очередь, в бензольном кольце электронная плотность, напротив, возрастает, причем наиболее сильно в положениях 2, 4, 6 (орто- и пара-) по отношению к аминогруппе, это является причиной активности анилина в реакциях электрофильного замещения в бензольном кольце (галогенирование, сульфирование, нитрование).

Его получают восстановлением нитробензола в присутствии катализатора



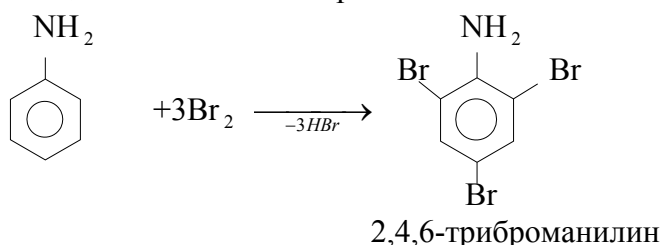
Эта реакция была открыта в 1842 г. Николаем Николаевичем Зининым (1812-1880) и называется его именем.



**Николай Николаевич Зинин
(1812-1880)**

1. Влияние аминогруппы на ароматическое ядро.

Аминогруппа, являясь заместителем первого рода, смещает электронную плотность на ароматическое ядро, активизирует его в орто- и параположениях, поэтому вновь вступающие заместители направляются в эти положения.



2. Влияние ароматического ядра на аминогруппу.



Электронная пара атома азота в анилине втягивается в ароматическое ядро, электронная плотность на атоме азота аминогруппы уменьшается, сложнее притянуть протон водорода из молекулы воды, гидроксогрупп накапливается меньше и основные свойства выражены слабее, чем у аммиака.

12.2.1.1. Физические свойства

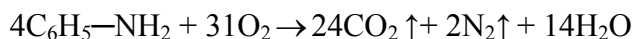
Ароматические амины – бесцветные жидкости и твердые вещества. Вследствие окисления жидкие ароматические амины часто бывают окрашены в желтый цвет. Мало-растворимы в воде.

Анилин – бесцветная маслянистая жидкость, из-за долгого хранения темнеет, так как окисляется, плохо растворим в воде. Температура кипения – 182 °С, температура плавления – 6 °С, немного тяжелее воды, является ядом аккумулирующего действия.

12.2.1.1.2. Химические свойства

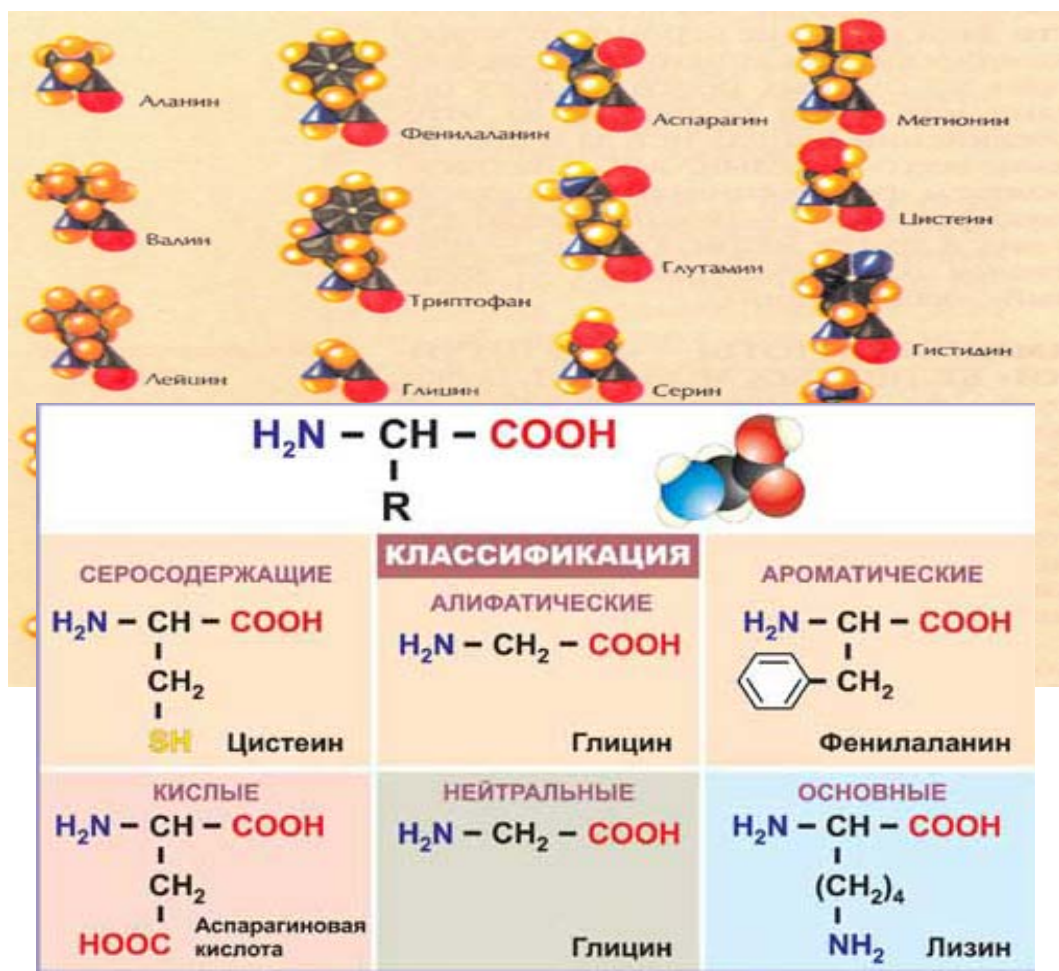
1. Анилин легко окисляется различными окислителями, поэтому темнеет при хранении. При действии хлорной извести (CaOCl₂) на водный раствор анилина, появляется интенсивное фиолетовое окрашивание. Это качественная реакция на анилин.

2. Горение



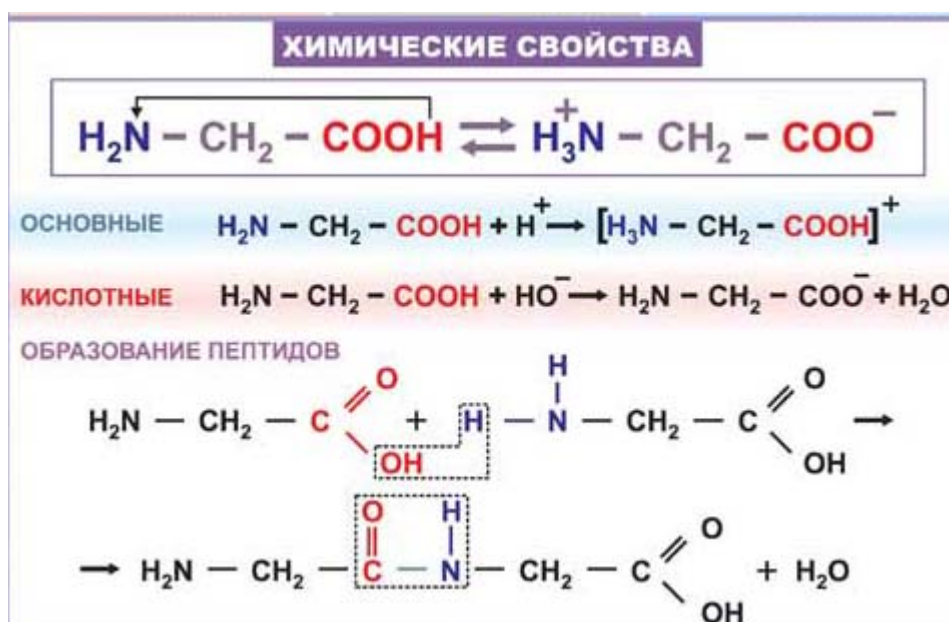
3. Основные свойства выражены слабее, чем у аммиака и алифатических аминов, из-за влияния ароматического ядра на аминогруппу. С минеральными кислотами образует соли

Формула			
	тривиальная (историческая)	рациональная	систематическая (ИЮПАК)
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Глицин	Аминоуксусная кислота	Аминоэтановая кислота
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аланин	α -Аминопропионовая кислота	2-Аминопропановая кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	β -Аланин	β -Аминопропионовая кислота	3-Аминопропановая кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	—	γ -Аминомасляная кислота	4-Аминобутановая кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	—	α -Аминомасляная кислота	2-Аминобутановая кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	—	α -Аминоизомасляная кислота	2-Амино-2-метилпропановая кислота
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-\text{COOH}$ NH_2	Лизин	α, ϵ -Диаминокапроновая кислота	2,6-Диаминогексановая кислота



12.3.2. Химические свойства

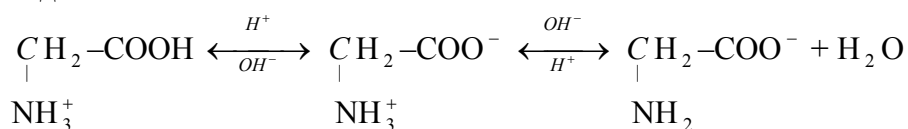
Для аминокислот, как гетерофункциональных соединений свойственны реакции по карбоксильной и аминогруппам. Часть реакций имеет свои особенности, связанные с взаимным влиянием функциональных групп. Наличие индивидуального для каждой аминокислоты радикала определяет специфический набор реакций, который позволяет проводить их анализ и идентификацию.



Кислотно-основные свойства. Аминокислоты — амфотерные соединения. Это свойство определяется наличием в составе молекул двух функциональных групп — амино- и карбоксильной.

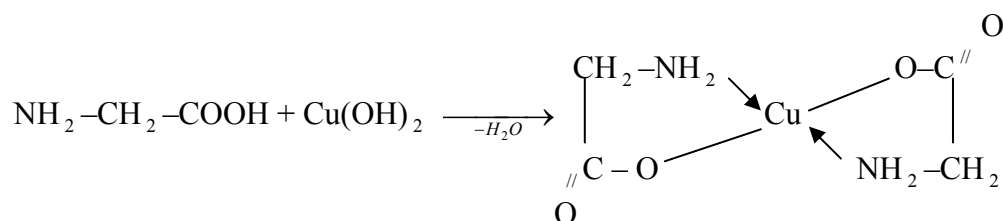
Аминокислоты в твёрдом состоянии и в растворе существуют в виде внутренних солей — биполярных ионов, называемых цвиттер-ионами, поэтому водные растворы одноосновных моноаминокислот нейтральны.

Характер диссоциации аминокислот зависит от pH среды. При $\text{pH} < 7$ биполярные ионы аминокислот превращаются в их аммониевые катионы; при $\text{pH} > 7$ биполярные ионы переходят в анионы

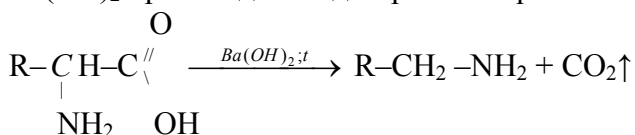


Обе группы оказывают взаимное влияние друг на друга, особенно это проявляется у α -аминокислот, где амино- и карбоксильная группы наиболее сближены. В связи с электроноакцепторными свойствами N^+ H_3 -группы резко усиливаются кислотные свойства карбоксильной группы, так глицин обладает более выраженными кислотными свойствами по сравнению с уксусной кислотой

Образование комплексонов. α -Аминокислоты с ионами переходных металлов (Cu, Zn, Co, Pb, Ag, Hg) образуют прочные хелатные комплексы (от греч. *chele* — клешня). Малорастворимые хелаты меди(II) имеют глубокую синюю окраску, они устойчивы в щелочной среде и используются для обнаружения α -аминокислот

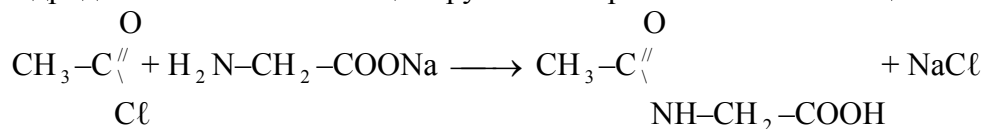


Реакции по карбоксильной группе. При нагревании аминокислот в присутствии $Ba(OH)_2$ происходит их декарбоксилирование с образованием аминов



Реакции аминогруппы. Они аналогичны превращениям аминов, легко образуют с минеральными кислотами соли, легко ацилируются.

Ацилирование. При нагревании с карбоновыми кислотами, их ангидридами и хлорангидридами аминокислоты ацилируются с образованием N-замещенных аминокислот:



12.3.3. Применение

Аминокислоты широко используются в современной медицине в качестве лекарственных средств. К таким аминокислотам относятся глутаминовая кислота, метионин, гистидин, глицин, цистеин.

Глутаминовая кислота участвует в обмене белков и углеводов, способствует синтезу нейромедиатора ацетилхолина, АТФ, переносу ионов K^+ , стимулирует окислительные процессы. Глутаминовая кислота относится к нейромедиаторам, стимулирующим передачу в синапсах центральной нервной системы возбуждения. При приеме внутрь она хорошо проходит через клеточные мембраны, поступает в центральную нервную систему и широко используется для лечения заболеваний центральной нервной системы: эпилепсии, психозов, депрессий, детского церебрального паралича, болезни Дауна, полиомиелита.

Метионин относится к числу незаменимых аминокислот, необходимых для поддержания роста и азотистого равновесия в организме. Метионин содержит подвижную метильную

группу, которая может передаваться другим соединениям. Таким образом, эта аминокислота может принимать участие в таких важных процессах, как метилирование. Отдавая метильную группу, метионин способствует синтезу холина, с недостатком образования которого связывают нарушения липидного обмена, и тем самым способствует удалению избытка жира из печени. Метионин участвует в синтезе адреналина, активирует действие гормонов, витаминов и ферментов. Путем метилирования эта аминокислота обезвреживает токсичные вещества.

Метионин применяют для лечения и предупреждения заболеваний и токсических поражений печени (цирроз, отравление хлороформом, бензолом и другими веществами), а также при алкоголизме и сахарном диабете. Его применяют при атеросклерозе для снижения уровня холестерина в крови и повышения уровня фосфолипидов.

Глицин является нейромедиатором тормозного типа действия. Он улучшает метаболические процессы в мозге и оказывает положительное влияние при мышечной дистрофии. Эта аминокислота применяется в медицине также как средство, ослабляющее влечение к алкоголю и уменьшающее депрессивные нарушения и раздражительность у больных хроническим алкоголизмом.

Цистеин — заменимая аминокислота. Его характерной особенностью является наличие сульфгидрильной группы, которая очень реакционноспособна и может легко окисляться с образованием молекулы цистина, которая содержит дисульфидную связь (S—S). Легкое превращение цистеина в цистин и обратимость этой реакции играют важную роль в регуляции процессов обмена веществ. В медицинской практике цистеин используется как средство для задержки развития катаракты и просветления хрусталика.

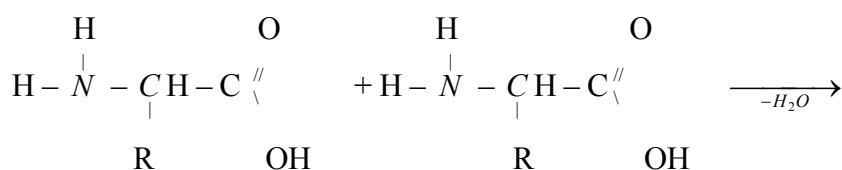
«...где мы встречаем какое-либо белковое тело,
которое не находится в процессе разложения,
мы без исключения встречаем и явления жизни...
Жизнь есть способ существования белковых тел...»
Фридрих Энгельс (1820-1895)

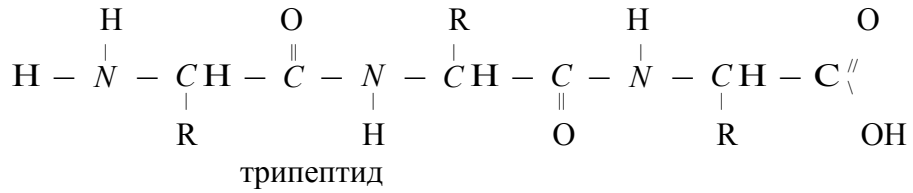
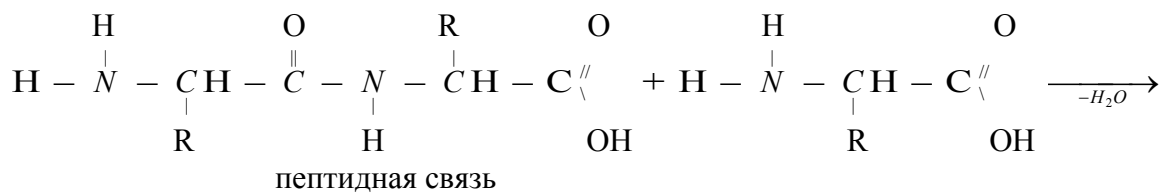
13. Белки

Белки служат основой всех живых организмов. Это необходимая составная часть питания человека. Отсутствие или недостаток их в пище вызывает серьезные заболевания. Ведущая роль белков в процессах жизнедеятельности вызывает необходимость их дальнейшего изучения, разработки новых методов синтеза этих высокомолекулярных органических соединений. Без исследования структуры, свойств и механизмов действия белковых веществ невозможно познать закономерности существования живых организмов и сознательно их регулировать.

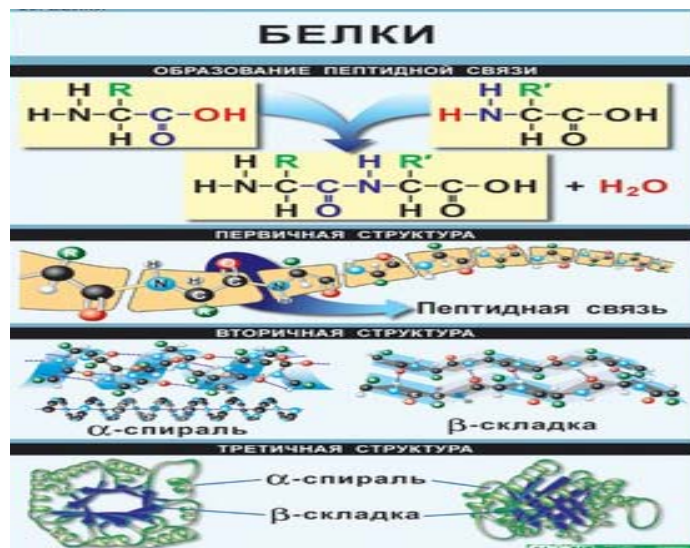
Белки – природные высокомолекулярные органические вещества, макромолекулы которых построены из огромного числа остатков α - аминокислот, соединённых между собой пептидными связями.

Последовательное соединение аминокислотных остатков в полипептидные цепи получило название **первичной структуры белка**. Впервые это было доказано немецким учёным Эмилем Фишером (1852 – 1945)

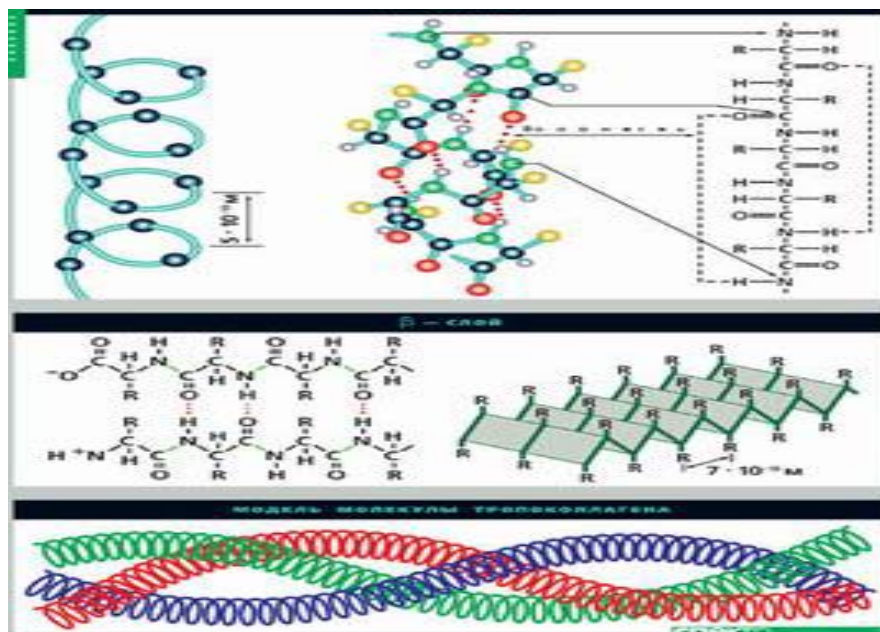
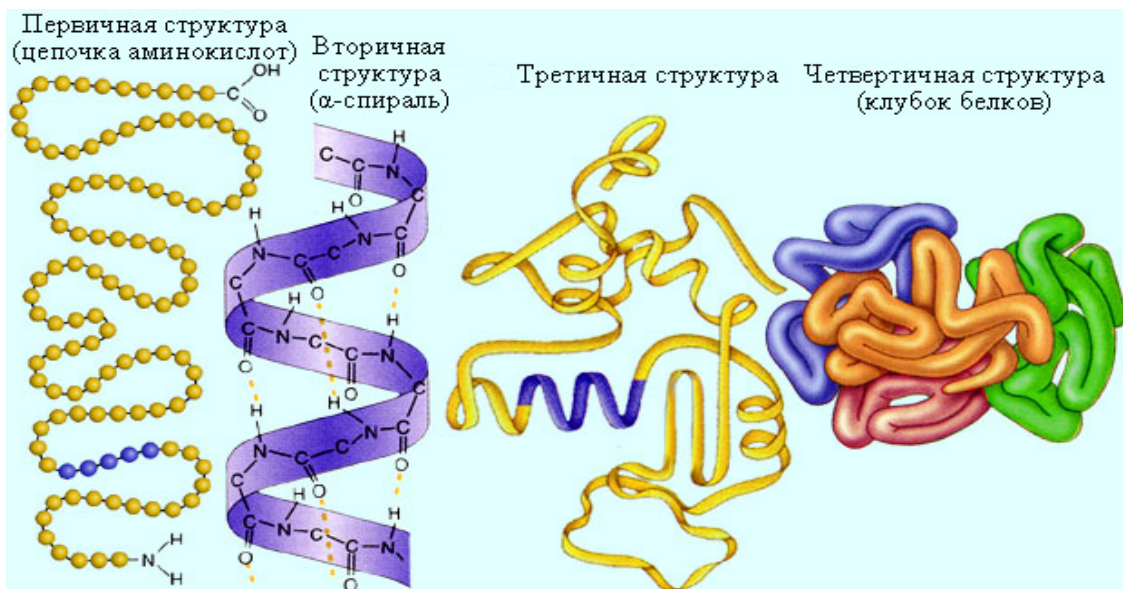




Эмиль Фишер (1852 – 1945)



Кроме первичной структуры различают и более высокие уровни организации.



13.1. Свойства белков

Многие белки растворяются в разбавленных растворах солей, кислот, почти все растворимы в щелочах, но не растворимы в органических растворителях. Белки *гидрофильны*, то есть способны связывать воду, благодаря чему могут набухать, образовывать студни, стабилизировать суспензии, эмульсии и пены, что имеет большое значение в пищевой промышленности. Гидрофильность белков зерна играет большую роль при его хранении и переработке, в хлебопечении.

Денатурация белков - изменение вторичной, третичной, четверичной структур под влиянием внешних факторов: температуры, действия химических реактивов, механического воздействия, радиации. При денатурации теряется биологическая активность белка, изменяются физические свойства.

Белки *гидролизуются* в организме под действием ферментов протеаз на более

простые продукты (полипептиды и пептиды) и, в конечном счете, на аминокислоты. Скорость гидролиза белка зависит от его состава, молекулярной структуры, активности фермента и условий.

Большое значение имеет способность белков к *пенообразованию*. Белки в качестве пенообразователей широко используются в кондитерской промышленности для изготовления пастилы, зефира, суфле.

13.2. Качественные реакции на белки

1. *Ксантопротеиновая*. К раствору белка приливают немного концентрированной азотной кислоты. Белок свёртывается и окрашивается в жёлтый цвет. При прибавлении избытка аммиака окраска переходит в оранжевую. (Здесь происходит нитрование ароматического ядра, т. к. в состав белка входят ароматические аминокислоты).

2. **Биуретовая реакция.** К раствору белка приливают раствор щёлочи и несколько капель раствора медного купороса. Происходит окрашивание в фиолетовый цвет, что доказывает наличие пептидных группировок.

3. *Реакция Миллона* (О.Э. Миллон (1812-1867)). При действии растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии HNO_2 образуется красное окрашивание, что доказывает наличие фенольной группировки.

4. *Сульфгидрильная реакция.* При нагревании белка с растворами солей свинца (плюмбит) образуется чёрный осадок PbS , что доказывает наличие сульфгидрильных группировок.

13.3. Биологическое значение белков

1. Абсолютно все химические реакции в организме протекают в присутствии катализаторов – ферментов. Все известные ферменты представляют собой белковые молекулы. Белки – очень мощные и, главное, селективные катализаторы. Они ускоряют реакции в миллионы раз, причём для каждой реакции существует свой единственный фермент.

2. Некоторые белки выполняют транспортную функцию. Например, белок крови гемоглобин переносит кислород к тканям, а белок миоглобин запасает кислород в мышцах.

3. Белки – это строительный материал клеток. Из них построены опорные, мышечные, покровные ткани.

4. Белки играют важную роль в иммунной системе организма. Специфические белки (антитела) способны распознавать и связывать чужеродные объекты – вирусы, бактерии, чужие клетки.

5. Белки-рецепторы воспринимают и передают сигналы, поступающие от соседних клеток или из окружающей среды.

Упомянутые важнейшие функции белков доказывают, что белки жизненно необходимы любому организму и являются важнейшей составной частью продуктов питания. В процессе пищеварения белки гидролизуются до аминокислот, которые служат исходным сырьём для синтеза белков, необходимых данному организму. Существуют аминокислоты, которые организм не синтезирует сам, а приобретает их только с пищей. Такие аминокислоты называют незаменимыми. Для человека незаменимы триптофан, лейцин, изолейцин, валин, треонин, лизин, метионин, фенилаланин.

V. Высокомолекулярные соединения (ВМС) или полимеры

Синтез Велером в 1828 г. мочевины и создание А. М. Бутлеровым теории строения органических соединений послужили началом развития науки и производства органических веществ, а вслед за этим и производства высокомолекулярных соединений (ВМС) или полимеров.

Автором фундаментально нового представления о полимерах как веществах, состоящих из макромолекул, частиц необычайно большой молекулярной массы, связанных ковалентными связями, является Герман Штаудингер (1881-1965). Он впервые показал, что реакция полимеризации заключается в соединении маленьких бифункциональных молекул в длинные цепи, так называемые цепи главных валентностей. Он впервые ввел понятие о степени полимеризации, синтезировал целый ряд полимергомологов и показал, что можно, проводя химическую реакцию в полимерных цепях, изменять природу ВМС, не изменяя степени полимеризации. Последующие годы ознаменовались чрезвычайно сильным развитием методов синтеза в области ВМС. Крупнейшим достижением следует отметить полимеризацию мономеров диенового ряда, получению С. В. Лебедевым и приведению к промышленному производству синтетических каучуков, а также разработка Карозерсом методов поликонденсации с помощью которых было получено множество синтетических веществ, особенно важных волокнообразующих полимеров – полиамидов.

Основная особенность ВМС заложена в названии. Эти вещества состоят из молекул-гигантов (макромолекул), образующихся в результате химического взаимодействия большого числа молекул-мономеров. Комбинация малых молекул одинакового или разного химического строения, удерживаемых вместе ковалентными связями и имеющими большую молекулярную массу называется **высокомолекулярным соединением (ВМС) или полимером**. Вещества, молекулы которых состоят из многократно повторяющихся структурных единиц, называются **полимерами**.

1. Физические свойства

Высокомолекулярные соединения по своим свойствам и внешнему виду отличаются от исходных мономеров. Их физические свойства проявляются в очень широком диапазоне (рис. 42): они могут быть твёрдыми или мягкими, жёсткими или каучукоподобными, хрупкими или прочными, плавкими или неплавкими. ВМС обладают высокой эластичностью, трудно растворимы, причём растворимость падает по мере увеличения молярной массы. Обычно растворение идёт очень медленно, и ему часто предшествует набухание, в ходе которого молекулы растворителя проникают в массу растворяемого полимера. Полученные растворы даже при невысоких концентрациях обладают большой вязкостью, во много раз превосходящей вязкость концентрированных растворов низкомолекулярных соединений.

Полимеры не летучи и не обладают ясно выраженной температурой плавления; при нагревании они постепенно размягчаются и плавятся, а многие разлагаются без плавления. Чем больше размер молекул полимера, тем выше температура его размягчения и плавления.

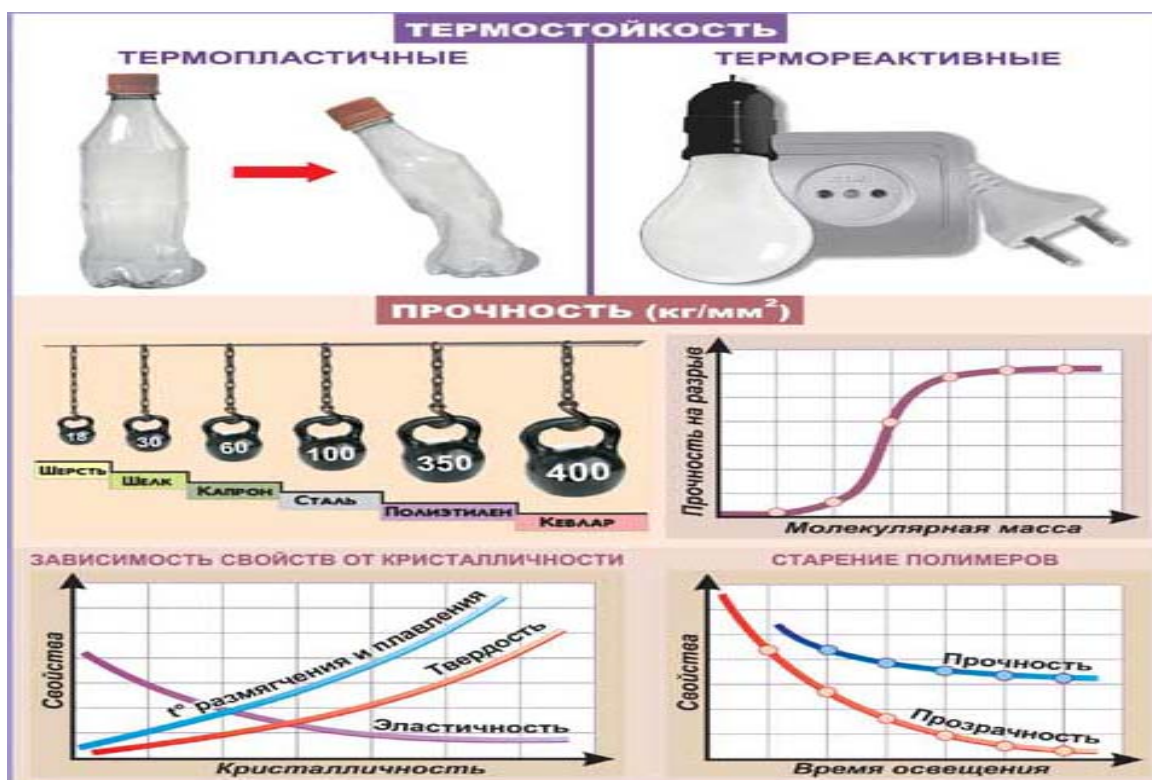


Рис. 42. Некоторые свойства ВМС

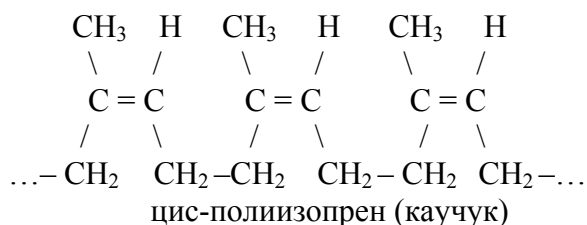
2. Классификация

Существует несколько типов классификаций:

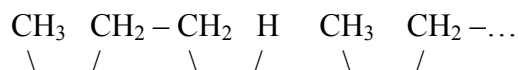
1) по происхождению:

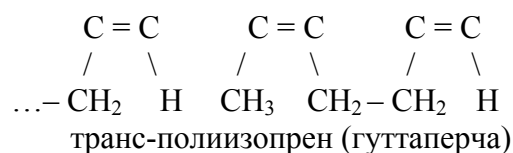
а) *природные*. Примерами природных ВМС могут служить крахмал и целлюлоза, построенные из элементарных звеньев, являющихся остатками моносахарида (глюкозы), а также белки, элементарные звенья которых представляют собой остатки аминокислот; сюда же относятся природные (натуральные) каучуки.

Натуральный каучук получают из млечного сока (латекса) каучуконосного дерева гевеи, растущего в тропических лесах Бразилии. При нагревании без доступа воздуха каучук распадается с образованием диенового углеводорода – 2-метилбутадиена-1,3. Каучук – это стереорегулярный полимер, в котором молекулы изопрена соединены друг с другом по схеме 1,4-присоединения с *цис-конфигурацией* цепи

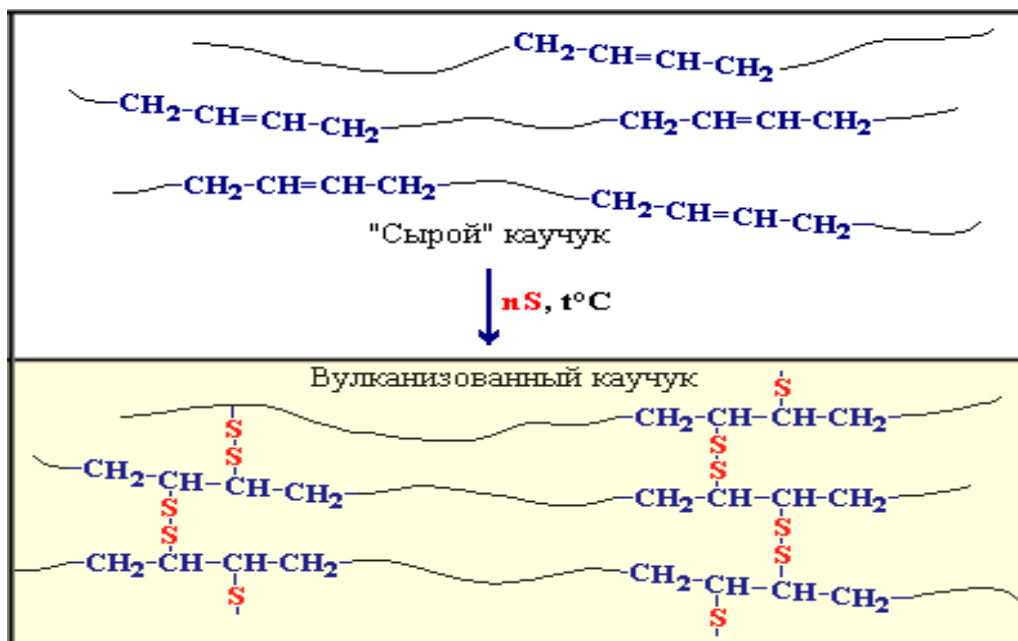


Транс-полимер также встречается в природе в виде гуттаперчи





Натуральный каучук обладает уникальным комплексом свойств: высокой текучестью, устойчивостью к износу, клейкостью, водо- и газопроницаемостью. Для придания каучуку необходимых физико-механических свойств: прочности, эластичности, стойкости к действию растворителей и агрессивных химических сред – каучук подвергают вулканизации нагреванием до 130-140 °С с серой:

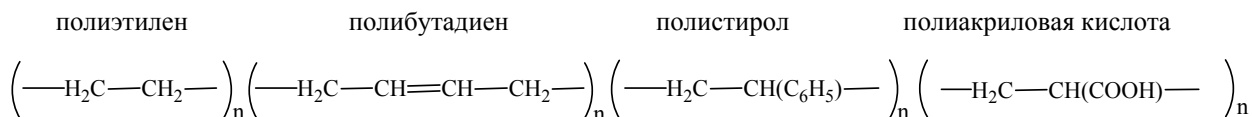


б) все большее значение приобретают *синтетические ВМС*, которые получают из доступного и дешевого сырья, на их основе получают **пластмассы** – это твёрдые синтетические ВМС или их смеси с различными наполнителями, способные при высоких температурах и давлениях переходить в пластическое состояние, то есть разлагаться и формоваться. После охлаждения они затвердевают и устойчиво сохраняют заданную форму. Изделия из пластмасс при нормальных условиях обладают высокой твёрдостью. По составу пластмассы делятся на наполненные и ненаполненные. Наполненные пластмассы кроме ВМС содержат наполнители, пластификаторы, красители, стабилизаторы, отвердители и т.д. Твёрдые вещества, которые вводятся для придания пластмассам определенных физических свойств (твёрдости, прочности и т.п.), называются *наполнителями*. Малолетучие вещества, повышающие пластичность композиции при высокой температуре и придающие изделию морозостойкость, большую упругость и эластичность, называются *пластификаторами*. Вещества, придающие пластмассам желаемую окраску, называются *красителями*. Вещества, вызывающие образование неплавких пластмасс, называются *отвердителями*;



2) по химическому составу главной цепи:

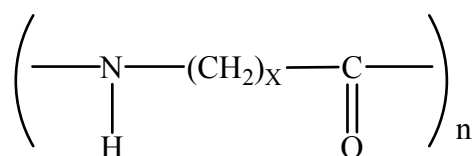
а) *карбоцепные* – главная цепь состоит только из атомов углерода (полиэтилен, полибутилен, полистирол, полиакриловая кислота и т.д.)



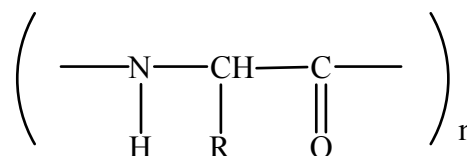
Величина «n» - степень полимеризации. Это число мономерных звеньев, образующих макромолекулу.

б) *гетероцепные (разнородные)* – главная цепь содержит кроме атомов углерода, еще и атомы O, N, Si, P и другие элементы (целлюлоза, белки, полиамиды, капрон, полиэферы и другие)

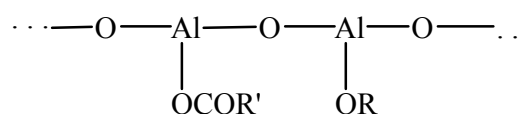
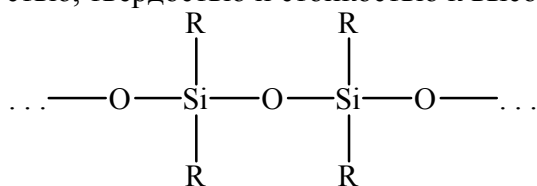
1) полиамиды



2) полипептиды



в) *элементоорганические* – в главной цепи содержатся атомы Si, Al, Ni, P, а боковые цепи состоят из углеродных группировок. Такие полимеры отличаются своей прочностью, твердостью и стойкостью к высоким температурам



3) по характеру расположения элементарных звеньев:

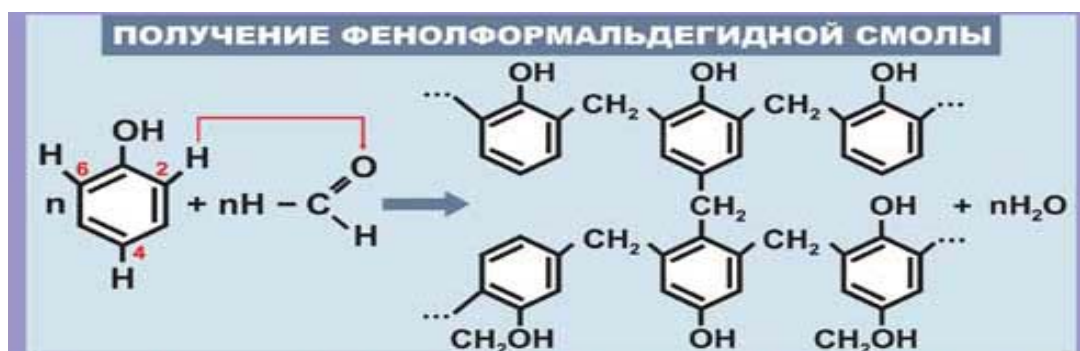
а) *линейная*; б) *разветвленная*; в) *трехмерные структуры*.

В табл. 24 представлены полимеризационные полимеры и их структурные формулы.

24 Полимеризационные полимеры

ПОЛИМЕР			ПОЛИМЕР		
Название	Формула	Формула мономера	Название	Формула	Формула мономера
Полиэтилен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Полибутадиен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$
Полипропилен	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-)_n$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			
Полистирол (поливинилбензол)	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)_n$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Полиизопрен	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}}{\text{CH}_2-}-)_n$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Поливинилхлорид	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-)_n$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$			
Тефлон	$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Полихлоропрен	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}=\text{CH}}-\text{CH}_2-)_n$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Полиметилметакрилат	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)}{\text{C}}-)_n$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$			
			Бутадиен-стирольный каучук (СКС) сополимер бутадиена и стирола	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}=\text{CH}}{\text{CH}_2-}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)_n$	

б) *поликонденсационные* (получают с использованием **реакции поликонденсации** – процесс образования ВМС из низкомолекулярных соединений, содержащих две или несколько функциональных групп, сопровождающийся выделением за счёт этих групп таких веществ как вода, NH_3 , H_2 и т.п.). Состав элементарного полимера в этом случае отличается от состава исходного мономера. Полимеризационные полимеры имеют меньшую молекулярную массу, чем полимеризационные



фенол формальдегид фенолформальдегидная смола

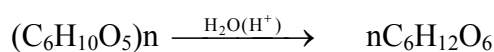
Изменяя строение и длину цепи, чередование звеньев, составляющих молекулу ВМС, состав исходных мономеров, условия проведения синтеза и последующую обработку, можно создать ВМС с самыми разнообразными свойствами.

Полиамидные смолы. Полимеры этого типа являются синтетическими аналогами белков. В их цепях имеются такие же, как в белках, многократно повторяющиеся *амидные*

3. Химические свойства

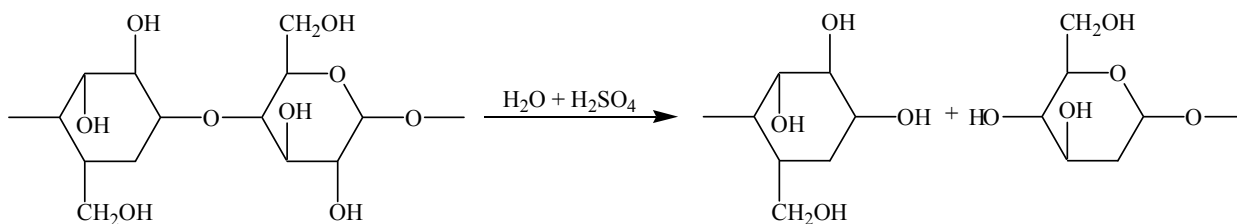
Можно предложить три вида классификаций химических реакций в полимерах. Первая классификация такая же, как и в органической химии: реакции замещения, присоединения. Вторая классификация химических реакций - в зависимости от молекулярной природы реагентов при различной их химической природе. Третья классификация основана на характере изменения химической структуры макромолекул в результате химической реакции. Эта классификация наиболее информативна с точки зрения состояния и свойств продуктов реакции. По этой квалификации различают реакции: гидролиза, гидрирования, нитрования, хлорирования, отщепления, деструкции и старения. Рассмотрим реакции деструкции и старения.

Реакции деструкции – это реакции, в результате которых ухудшаются свойства полимеров, за счёт распада молекулярных цепей



Деструкция бывает: механическая; деструкция под влиянием химических реагентов; окислительная; термическая; фотохимическая; радиационная; деструкция под влиянием биологических факторов.

Старение полимеров. В процессе хранения и эксплуатации изделий из полимеров может происходить потеря работоспособности изделий из полимеров, вызванная старением полимеров. Под *старением полимеров* понимается комплекс химических и физических изменений, приводящих к ухудшению механических свойств и снижению работоспособности изделий из полимеров. В более широком смысле старением может быть названо всякое изменение молекулярной, надмолекулярной или фазовой структуры полимеров и полимерных материалов, приводящее к изменению физико-механических свойств в процессе хранения и эксплуатации изделий из полимеров. Например, распад молекул целлюлозы под действием кислот, выступающих в роли катализаторов



Кроме того, существует термическая деструкция полимеров, которая используется в аналитических целях для изучения структуры полимерных макромолекул.

4. Применение

Пластические массы используются как конструктивные материалы при изготовлении разнообразных узлов и деталей, так как имеют ряд преимуществ: 1) легче металлов в 4...6 раз; 2) стойки к атмосферным воздействиям; 3) коррозионностойки; 4) обладают высокой механической стойкостью; 5) возможно получать изделие различной конфигурации. Однако, они имеют и ряд недостатков: 1) низкая термостойкость (< 150 °С); 2) подвержены старению.

Сегодня можно говорить о четырёх основных направлениях использования полимерных материалов в сельском хозяйстве: плёнки, мелиорация, строительство и сельскохозяйственное машиностроение. И в отечественной и в мировой практике первое место

принадлежит плёнкам. Благодаря применению мульчирующей перфорированной плёнки на полях урожайность некоторых культур повышается до 30 %, а сроки созревания ускоряются на 10-14 дней. Но главная область использования плёночных полимерных материалов в сельском хозяйстве – строительство и эксплуатация плёночных теплиц. В таких теплицах можно все сельскохозяйственные работы проводить механизировано; более того все теплицы позволяют выращивать продукцию круглогодично. В холодное время теплицы обогреваются опять-таки с помощью полимерных труб, заложенных в почву на глубину 60-70 см. С точки зрения химической структуры полимеров, используемых в тепличных хозяйствах такого рода, преимущественно применяют полиэтилен, полипропилен, непластифицированный поливинилхлорид и в меньшей степени полиамиды.

Полиэтиленовые плёнки отличаются лучшей светопрозрачностью, лучшими прочностными свойствами, но худшей погодоустойчивостью и сравнительно высокими теплопотерями.

Плёнки из полипропилена значительно прозрачнее и прочнее полиэтиленовых, пищевые продукты в упаковке из полипропилена можно подвергать стерилизации, варке и разогреванию.

Поливинилхлорид (ПВХ) используется для изготовления плёночных материалов, в качестве электроизоляции проводов и кабелей, в быту он известен как материал для изготовления линолеума и искусственной кожи.

Политетрафторэтилен выпускается в виде пластмассы, называемой тефлоном или фторопластом. Он обладает необыкновенным сочетанием эксплуатационных свойств: механической прочностью, высокими диэлектрическими параметрами, исключительной химической стойкостью, низким коэффициентом трения, а также широкой областью рабочих температур (от -260 до +260 °С). Из фторопласта изготавливают плёнки, волокна, шланги, электроизоляцию для проводов и кабелей, химические реакторы, контейнеры для агрессивных жидкостей, трущиеся детали, не требующие смазки, и даже протезы органов человека.

Полиметилакрилат и полиметилметакрилат – твёрдые, бесцветные, прозрачные, стойкие к нагреванию и действию света, пропускающие ультрафиолетовые лучи полимеры. Из них изготавливают листы прочного и лёгкого *органического стекла*, широко применяемого для различных изделий. Из полиакрилонитрила получают *нитрон* (или *орлон*) – синтетическое волокно, идущее на производство трикотажа, тканей.

Использование в строительстве полимерных вяжущих, главным образом фурановых, полиэфирных, эпоксидных или фенолформальдегидных смол позволило создать и широко применять принципиально новый строительный материал – *полимербетон*. Он представляет собой затвердевшую смесь высокомолекулярного вещества с минеральными наполнителями. В качестве наполнителей используют кварцевый песок, гранитную и т.п. щебёнку. Полимербетоны обычно имеют более высокую прочность на растяжение, низкую хрупкость, повышенную водонепроницаемость, морозостойкость, стойкость к действию агрессивных жидкостей и газов. Применяют их для изготовления полов, дорожных и аэродромных покрытий, для заделки швов, трещин и выбоин.

Отверждённые эпоксидные смолы характеризуются высокой адгезией к металлам, стеклу, бетону и др. материалам, механической прочностью, тепло-, водо- и химстойкостью, хорошими диэлектрическими показателями. Их используют как основу высокопрочных связующих клеев, заливочных и пропиточных электроизоляционных материалов, герметиков, лаков, пенопластов.

Пенополиуретаны широко используются в быту; из них сделаны мягкая мебель, сиденья автомобилей, коврики, губки, полоски для утепления окон, детские игрушки. В промышленности эти полимеры применяют не только как амортизирующие и теплоизоляционные материалы, но и в качестве полиуретановых волокон, латексов, клеев. Пенополиуретаны считаются одними из наиболее перспективных материалов для медицины. В хирургической практике полиуретановые волокна применяются в виде шовных нитей и

протезов сердечно-сосудистой системы. Способность пенополиуретанов сорбировать и прочно удерживать значительные количества разнообразных соединений была использована при разработке методик сорбционного концентрирования тяжёлых металлов и органических соединений. Это их свойство используют в аналитической химии.

Особое значение имеет проблема защиты металлических изделий от коррозии путем покрытия их полимерными плёнками, что дает возможность сэкономить сотни тонн металла. Так в последние годы металл консервной банки (так называли олово) полностью заменён на полимеры.

Перспективы использования синтетических ВМС в космосе неразрывно связаны с так называемым армированным пластиком – волокнистым материалом с полимерным связующим. Наибольшее применение нашли стеклопластики.

Проблема использования полимеров в медицине представляет два аспекта: создание искусственных внутренних органов из полимерных материалов и использование полимеров как физиологически активных веществ. Ими заменяются отдельные участки кровеносных сосудов, сухожилий, костей, сердца, легких и кожи. В настоящее время область применения полимеров в медицине – одна из наиболее важных в развитии полимерной химии.



СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юровская, М.А. Основы органической химии [Электронный ресурс]: учебное пособие / М.А. Юровская, А.В. Куркин. – М: Изд-во Бином. –240с. –Загл. с экрана. – Режим доступа: <http://www.knigafund.ru/books/68172>
2. Богомолова, И.В. Органическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие / И.В. Богомолова, Е.В. Федоренко. – М: Изд-во РИОР, 2007. –347с. –Загл. с экрана. – Режим доступа: <http://www.knigafund.ru/books/28672>
3. Васильев, В.П. Аналитическая химия : В 2 кн. учеб. для вузов. Кн. 1 : Титриметрические и гравиметрические методы анализа / В.П. Васильев. – 4-е изд. стер.- М. : Дрофа, 2004. – 368 с.
4. Васильев, В.П. Аналитическая химия : В 2 кн. учебник для вузов. Кн. 2 : Физико-химические методы анализа / В.П. Васильев. – 4-е изд. стер.- М. : Дрофа, 2004. – 384 с.
5. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. - Пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. – М. : Техносфера, 2006. – 416 с.
6. Петров, А.А. Органическая химия : учеб. для вузов / А.А. Петров. – Спб. : Иван Федоров, 2003. - 618 с.
7. Лебедева, М.И. Аналитическая химия : учеб. пособие для нехим. спец. / М.И. Лебедева, И.В. Якунина; под общей ред. М.И. Лебедевой. – Тамбов : ФГБОУ ВПО ТГТУ, 2011. – 80 с.
8. Иванова, Е.П. Органическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е.П. Иванова, Т.И. Овечкина, Т.Е. Дроздова.– М: Изд-во МГОУ, 2008. -112с. - Загл. с экрана. - Режим доступа: <http://www.knigafund.ru/books/19879>.
9. Юровская, М.А. Основы органической химии [Электронный ресурс]: учебное пособие / М.А. Юровская, А.В. Куркин.- М: Изд-во Бином, 2010. -240с.- Загл. с экрана. - Режим доступа: <http://www.knigafund.ru/books/68172>.
10. Богомолова, И.В. Органическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие / И.В. Богомолова, Е.В. Федоренко.- М: Изд-во РИОР, 2007. -347с.- Загл. с экрана. - Режим доступа: <http://www.knigafund.ru/books/28672>.
11. Быкова, Н.Н. Органический синтез: учебное пособие / Н.Н.Быкова, А.П. Кузьмин. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2007. – 80 с.
12. Абакумова, Н.А. Органическая химия: учебное пособие / Н.А. Абакумова, Н.Н. Быкова. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2008. – 100 с.

13. Абакумова, Н.А. Органическая химия и основы биохимии. Ч. 1: учебное пособие / Н.А. Абакумова, Н.Н.Быкова. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2010. – 112 с.
14. Абакумова, Н.А. Органическая химия и основы биохимии. Ч. 2: учебное пособие / Н.А. Абакумова, Н.Н.Быкова. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2011. – 80 с.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
I. Аналитическая химия	7
1. Аналитическая химия как наука. Основные понятия	7
2. Краткая история развития аналитической химии	9
3. Технический анализ	10
4. Классификация методов анализа	10
5. Анализ вещества	11
5.1. Методы очистки веществ	11
5.2. Методы разделения и концентрирования	14
5.3. Химические реактивы. Стандартные образцы	16
6. Аналитические реакции	18
6.1. Способы выполнения аналитических реакций	18
6.2. Классификация аналитических реакций	18
6.3. Реакции, используемые в аналитической химии	19
6.4. Сигналы методов качественного анализа	19
7. Аналитическая классификация катионов и анионов	20
8. Требования, предъявляемые к методам анализа	20
9. Схема анализа по идентификации неизвестного вещества	21
10. Метрологическая организация аналитических лабораторий.	
Применение ЭВМ в аналитической химии	22
II. Методы количественного анализа	23
1. Общая схема аналитического определения	23
2. Отбор проб. Общие принципы подготовки проб к анализу	24
3. Химические (классические) методы анализа	24
3.1. Весовой (гравиметрический) метод анализа	25
3.2. Объёмные (титриметрические) методы анализа. Основные понятия	26
3.2.1. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе	27
3.2.2. Газовый объёмный анализ	27
3.3. Кислотно-основное титрование (методы нейтрализации)	28

3.3.1. Расчёт рН в растворах различных электролитов	28
3.3.2. Сущность метода	29
3.3.3. Индикаторы метода нейтрализации	29
3.3.4. Титрование сильной кислоты сильным основанием	31
3.3.5. Титрование слабой кислоты сильным основанием	32
3.3.6. Титрование слабого основания сильной кислотой	34
3.4. Ошибки кислотно-основного титрования	35
3.5. Определения по методу нейтрализации	36
3.6. Прямое титрование	37
3.7. Обратное титрование	40
3.8. Определение содержания азота по Кьельдалю	40
3.9. Метод титрования заместителя	40
4. Осадительное титрование	41
4.1. Растворимость и произведение растворимости	41
4.2. Требования, предъявляемые к реакциям осаждения в осадительном титровании	42
4.3. Условия образования и растворения осадков	42
4.4. Влияние различных факторов на растворимость осадков	43
4.5. Последовательность образования осадков малорастворимых соединений	43
4.6. Классификация методов осадительного титрования	43
4.6.1. Аргентометрия	43
4.6.2. Меркуриметрия	45
4.6.3. Кривые осадительного титрования	45
5. Комплексонометрическое титрование	47
5.1. Классификация методов комплексонометрии	48
5.2. Комплексоны	48
5.3. Влияние рН на устойчивость комплексонов металлов	49
5.4. Металлохромные индикаторы (металлоиндикаторы)	50
5.5. Кривые комплексонометрического титрования, скачок титрования	51
6. Окислительно-восстановительное (Red-Ox-) титрование	52
6.1. Условия проведения окислительно-восстановительного титрования	53
6.2. Уравнение Нернста	53
6.3. Константа равновесия окислительно-восстановительных реакций	55
6.4. Сопряженные (индуцированные) реакции	56
6.5. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования	56
6.6. Кривые окислительно-восстановительного титрования	57
6.7. Перманганатометрия	58
6.8. Йодометрия	59
III. Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа	60
1. Физические методы анализа	60
2. Физико-химические методы анализа	63
3. Электрохимические методы анализа	63
3.1. Общие понятия. Классификация	63
3.2. Кондуктометрия (кондуктометрический анализ)	64
3.3. Прямая кондуктометрия	65
3.4. Кондуктометрическое титрование	65
3.5. Кулонометрия	65
3.6. Потенциометрия	66
3.7. Электроды	66
3.8. Виды потенциометрического метода анализа	70

3.9. Электрогравиметрический метод анализа	71
3.10. Методы электроанализа	72
4. Вольтамперометрия	73
4.1. Теоретические основы вольтамперометрии	74
4.2. Вольтамперная кривая (полярографическая волна)	75
4.3. Назначение и выбор индифферентного электролита (фона)	76
4.4. Максимумы на полярограммах	76
4.5. Кислородная волна	77
4.6. Качественный полярографический анализ	77
4.7. Количественный полярографический анализ	80
4.8. Амперометрическое титрование	81
5. Хроматография	82
5.1. Общая характеристика	82
5.2. Сорбционные процессы	84
5.3. Уравнение Ленгмюра	84
5.4. Классификация хроматографических методов	86
5.5. Ионообменная хроматография	89
6. Оптические (спектральные) методы анализа	91
6.1. Общая характеристика методов	91
6.2. Типы анализа	92
6.3. Основной закон поглощения (закон Бугера-Ламберта-Бера)	93
6.4. Отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера	95
6.5. Закон аддитивности	96
6.6. Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии	100
6.7. Аппаратура	100
6.8. Качественный анализ	101
6.9. Количественный анализ	101
6.10. Основные приёмы фотометрических измерений	102
6.11. Методы нефелометрии и турбидиметрии	103
6.12. Фотометрическое титрование	103
7. Органические аналитические реагенты	104
7.1. Классификация органических аналитических реагентов	105
7.2. Комплексообразующие органические аналитические реагенты	105
7.3. Понятие о дентатности молекул органических аналитических реагентов	107
7.4. Устойчивость комплексных соединений с органическими аналитическими реагентами	108
7.5. Причины окраски комплексных соединений	109
7.6. Реагенты, образующие малорастворимые комплексы	109
7.7. Теория аналогий	110
IV. Органическая химия	112
1. Теория химического строения органических соединений	113
2. Классификация органических соединений	114
3. Типы химических реакций	116
4. Углеводороды	110
4.1. Алканы (парафины)	119
4.2. Номенклатура предельных углеводородов	120
4.3. Получение	122
4.4. Физические свойства	122
4.5. Химические свойства	123
4.6. Применение	124
5. Циклоалканы (циклопарафины)	124

5.1. Получение	125
5.2. Физические свойства	125
5.3. Химические свойства	126
6. Алкены	127
6.1. Изомерия	128
6.2. Получение	128
6.3. Физические свойства	129
6.4. Химические свойства	129
6.5. Применение	132
7. Диеновые углеводороды (алкадиены)	132
7.1. Получение	132
7.2. Химические свойства	133
8. Ацетиленовые углеводороды (алкины)	133
8.1. Изомерия	134
8.2. Получение	134
8.3. Физические свойства	135
8.4. Химические свойства	135
9. Ароматические углеводороды (арены)	137
9.1. Строение молекулы бензола	137
9.2. Изомерия и номенклатура	139
9.3. Получение	139
9.4. Химические свойства	141
10. Галогенопроизводные углеводородов	143
10.1. Классификация	143
10.2. Изомерия и номенклатура	144
10.3. Получение	144
10.4. Физические свойства	146
10.5. Химические свойства	146
10.6. Применение	148
11. Кислородосодержащие органические соединения	149
11.1. Спирты	149
11.1.1. Одноатомные предельные спирты	149
11.1.1.1. Получение	150
11.1.1.2. Физические свойства	150
11.1.1.3. Химические свойства	151
11.1.2. Многоатомные спирты	152
11.1.2.1. Получение	152
11.1.2.2. Физические свойства	153
11.1.2.3. Химические свойства	153
11.2. Фенолы	154
11.2.1. Получение	154
11.2.2. Физические свойства	155
11.2.3. Химические свойства	155
11.2.4. Применение спиртов и фенолов	157
11.3. Альдегиды	157
11.3.1. Изомерия	157
11.3.2. Получение	158
11.3.3. Физические свойства	159
11.3.4. Химические свойства	159
11.3.5. Применение	161
11.4. Кетоны	161
11.4.1. Изомерия	161

11.4.2. Получение	162
11.4.3. Физические свойства	163
11.4.4. Химические свойства	163
11.5. Карбоновые кислоты	164
11.5.1. Изомерия	165
11.5.2. Получение	165
11.5.3. Физические свойства	166
11.5.4. Химические свойства	166
11.6. Жиры	167
11.6.1. Физические свойства	167
11.6.2. Химические свойства	168
11.6.3. Применение	168
12. Азотсодержащие органические соединения	168
12.1. Амины	168
12.1.1. Номенклатура	169
12.1.2. Химические свойства	169
12.2. Ароматические амины	171
12.2.1. Анилин (фениламин)	171
12.2.1.1. Физические свойства	172
12.2.1.2. Химические свойства	172
12.3. Аминокислоты	173
12.3.1. Строение, номенклатура	173
12.3.2. Химические свойства	175
12.3.3. Применение	176
13. Белки	177
13.1. Свойства белков	179
13.2. Качественные реакции на белки	179
13.3. Биологическое значение белков	180
V. Высокмолекулярные соединения (ВМС)	180
1. Физические свойства	181
2. Классификация	182
3. Химические свойства	188
4. Применение	189
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	192

Учебное издание

АНАЛИТИЧЕСКАЯ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИИ (ЧАСТЬ 4)

ЛЕБЕДЕВА Мария Ивановна
АНКУДИМОВА Ирина Александровна
СВИРЯЕВА Марина Александровна

Учебное пособие

Редактор
Инженер по компьютерному макетированию

Подписано к печати

Формат Объем 12,31 усл. печ. л. Тираж экз. Заказ №

Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к.14