

# **ОСНОВЫ ХИМИИ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**Минск, 2011 г.**

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Преподавание химии биогенных элементов и основ химического анализа студентам-медикам требует создания соответствующего пособия, поскольку использование специальных пособий и учебников, значительно превосходящих по объему программы для медицинских специальностей, является весьма затруднительным. В данном пособии изложен теоретический материал по химии биогенных элементов и химическому анализу, а также даны лабораторные работы по химическим методам разделения, обнаружения и определения ионов.

В первой части пособия, посвященной химии биогенных элементов, рассматриваются вопросы, связанные с распространенностью химических элементов в природе, соотношением химического состава живых организмов и окружающей среды, биологической ролью элементов в зависимости от положения в периодической системе элементов Д. И. Менделеева, применением соединений s-, p- и d-элементов в медицине, экологическими аспектами действия неорганических соединений. Предлагаемое пособие, конечно, не претендует на полноту рассмотрения этих вопросов, а рассчитано лишь на ознакомление с ними студентов 1-го курса медицинских вузов.

Вторая часть пособия посвящена методам разделения, обнаружения и определения ионов. При рассмотрении химико-аналитических свойств ионов охарактеризованы важнейшие групповые реагенты и реагенты для обнаружения индивидуальных ионов, описаны способы проведения аналитических реакций, даны ситуационные задачи и т. д. Рассматривается суть титриметрического анализа, его роль в медико-биологических исследованиях, классификация методов, а также обоснование расчетов в титриметрическом анализе. Лабораторных работ приводится больше, чем можно выполнить в отводимое на практических занятиях время, что позволит преподавателю индивидуализировать обучение, заменяя одни работы другими.

При рассмотрении химии биогенных элементов на основе периодического закона использован подход, заключающийся в том, чтобы выяснить, какие свойства и особенности элементов являются ответственными за различную распространенность их в живых организмах, что определяет специфическую роль элементов в биологических системах и т. д., а изучение химико-аналитических свойств на основе этого же закона дает сведения о закономерностях индивидуальных свойств химических элементов и их соединений, пригодных для разделения, обнаружения и определения этих элементов.

Материал в пособии излагается таким образом, чтобы в процессе изучения у студентов развивался творческий подход к практическим занятиям и самостоятельной работе. С этой целью приведено большое количество тестовых вопросов и задач, а также даны решения наиболее типичных задач. Умение решать задачи служит свидетельством глубокого понимания материала.

Пособие рассчитано на студентов 1-го курса медицинских вузов. Содержание пособия может быть использовано и студентами биологических специальностей других вузов, учащимися медучилищ, а также учителями и

учащимися старших классов общеобразовательных школ, где имеются классы с углубленным изучением химии.

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

### Введение в химию биогенных элементов

#### ГЛАВА 1

#### Макро-, Микро- и ультрамикроэлементы

Изучение влияния различных химических элементов на организм животных и человека, а также исследование химических элементов как постоянных составных частей тканей и биологических жидкостей живых организмов началось во второй половине XIX ст. Однако на научную основу проблема биологической роли химических элементов была поставлена академиком В.И.Вернадским. Изучая геохимические превращения в земной коре, он установил, что изменения, происходящие в верхних слоях земной коры, оказывают определенное влияние на химический состав живых организмов и протекание в них биологических реакций, а живые организмы в свою очередь обуславливают закономерные миграции химических элементов в природе. В дальнейшем учение о биологической роли химических элементов развили А.П.Виноградов, В.В.Ковальский, М.Я.Школьник, Е.Андервуд и др.

В 70-е годы XIX века В.В. Ковальский определил биогенные элементы как химические элементы, постоянно входящие в состав организмов и имеющие определенное биологическое значение. Под второй частью определения понимается, что эти элементы необходимы для построения и жизнедеятельности различных клеток и организмов.

Из всех элементов периодической системы Д.И.Менделеева особо важную роль в осуществлении различных физиологических и патологических процессов играют: 10 металлов — Na, K, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Mo, Cu; 6 органоидов — H, C, N, O, P и S, составляющих основу всех биологически важных молекул и макромолекул.

В настоящее время допускается, что в живых организмах встречаются все известные химические элементы, поэтому с совершенствованием методик определения наши сведения о наличии в живом веществе химических элементов будут расширяться.

В отличие от химических элементов, составляющих основную массу живого существа, так называемых *макроэлементов* (C, O, H, N, P, S, Ca, Na, Mg и т.д.), минеральные вещества, содержание которых в организмах очень невелико и составляет  $10^{-3} - 10^{-12} \%$ , получили название *микроэлементов*. К последним относятся Mn, Cu, Zn, Co, Ni, I, F, Mo и многие другие. Элементы, содержащиеся в организмах в очень низких концентрациях (менее  $10^{-12}\%$ ), иногда называют *ультрамикроэлементами*. Однако эта классификация не указывает на роль и значение в организме того или иного элемента. Незначительное содержание микроэлементов в составе организма вовсе не свидетельствует о том, что эти вещества являются случайными примесями или загрязнениями. Напротив, важнейшая биологическая роль многих наиболее

изученных микроэлементов с каждым годом выявляется все полнее. Макроэлементы поддерживают осмотическое давление, рН среды, ионное равновесие, кислотно-щелочное равновесие и т.д.

Микроэлементы вместе с ферментами, гормонами, витаминами и другими биологически активными веществами участвуют в процессах роста, размножения, обмена нуклеиновых кислот, белков, жиров, углеводов и т.д. Биологические функции микроэлементов в живом организме связаны главным образом с процессами комплексообразования, происходящими между биологическими лигандами и ионами соответствующих металлов.

Образование металлоорганических комплексов имеет важное биологическое значение, поскольку они принимают самое активное участие в обменных процессах, протекающих в организме. Известно, что способность микроэлементов к каталитическому действию повышается в миллионы раз, если они образуют органические комплексы. Многие вредные вещества, попадающие в организм извне, удаляются из организма с помощью лигандов, которые связывают их в комплексы. Кроме того, комплексные соединения широко используются в качестве лекарственных препаратов. Достаточно привести для примера комплексные соединения платины цис-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] и цис-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>], которые обладают противоопухолевой активностью. Многие лекарственные средства действуют в организме как хелатирующие агенты, т.е. являются лигандами (этилендиаминтетрауксусная кислота – ЭДТА, дисульфидрам и т.д.).

Исследование протекающих в организме физиологических и патологических процессов с участием комплексных соединений, а также создание на основе комплексных соединений лекарственных препаратов является одной из важнейших задач бионеорганической химии.

Нарушение баланса макро- и микроэлементов приводит к различным изменениям в состоянии организма. Например, дети отстают в физическом развитии, если в их организме наблюдается недостаток какого-либо одного из таких элементов, как К, Mg, Ca, Fe, Zn, Cu, Co, Cr. Снижение иммунных сил наблюдается при нарушении в организме баланса К, Ca, Cu, Mn, Co, Se, а состояние зубов зависит от содержания в организме Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, P.

Поэтому в состав пищи должны входить минеральные вещества, за счет которых организм реализует свою потребность в химических элементах. Недостаток или избыток тех или иных химических элементов в организме человека позволяет врачу сделать заключение о том, правильно ли питается пациент, безопасна ли среда, в которой он живет, хорошо ли функционируют его желудочно-кишечной тракт, почки, печень.

## ГЛАВА 2

### Классификация химических элементов

Основные характеристики элементов (строение электронных оболочек, степень окисления, способность к комплексообразованию и т.д.) определяются положением этих элементов в периодической системе Д.И.Менделеева. Эти же характеристики лежат в основе физиологической и патологической роли элементов в организме человека.

Исходя из современной квантово-механической интерпретации периодической системы элементов Д.И.Менделеева, классификацию элементов проводят в соответствии с их электронной конфигурацией. Она основана на степени заполнения различных электронных орбиталей (s, p, d, f) электронами. В соответствии с этим все элементы делят на s-, p-, d-, и f-элементы.

У s-элементов происходит заполнение электронами s-подуровня. В зависимости от степени заполнения s-подуровня различают  $s^1$ -элементы (щелочные металлы) и  $s^2$ -элементы (щелочноземельные металлы). В периодической системе s-элементы расположены в IA и IIA группах.

У p-элементов происходит заполнение электронами p-подуровня. В периодической системе p-элементы расположены в IIIA–VIIIA группах. У атомов s- и p-элементов валентные электроны находятся на внешнем энергетическом уровне.

У d-элементов происходит заполнение электронами d-подуровня. Они расположены в IVB–VIIIB группах периодической системы элементов; у атомов d-элементов валентные электроны размещены на s-подуровне внешнего и d-подуровне предвнешнего энергетических уровней.

К f-элементам относятся элементы, в атомах которых электроны застраивают f-подуровень третьего снаружи энергетического уровня. В периодической системе элементов f-элементы расположены вне таблицы и составляют семейства лантаноидов и актиноидов.

### ***2.1. Общая характеристика s-элементов и их соединений***

s-Элементы расположены в IA и IIA группах периодической системы элементов Д. И. Менделеева (за исключением гелия, который находится в VIIIA группе). На внешнем электронном уровне у них имеется один ( $s^1$ -элементы) или два ( $s^2$ -элементы) электрона, которые легко отдают атомы s-элементов, превращаясь в одно- ( $s^1$ -элементы) и двухзарядные ( $s^2$ -элементы) ионы. С увеличением числа валентных электронов на энергетическом уровне энергия ионизации атомов увеличивается (*энергия ионизации* — это энергия, необходимая для отрыва наименее связанного электрона от атома), а следовательно, восстановительные свойства атомов уменьшаются. Поэтому  $s^2$ -элементы являются более слабыми восстановителями, чем  $s^1$ -элементы. В группе восстановительные свойства s-элементов увеличиваются сверху вниз, так как увеличивается число электронных слоев у атомов и уменьшается в том же направлении энергия ионизации.

Радиусы ионов в подгруппах сверху вниз увеличиваются, а в периоде при переходе от  $s^1$ - к  $s^2$ -элементам уменьшаются. Закономерности изменения радиусов ионов s-элементов в группе и периоде, строение их электронных оболочек влияют на характер связи между анионами и катионами s-элементов, растворимость их солей. Так как ионы s-элементов имеют устойчивую электронную оболочку типа инертных газов, то они обладают небольшой способностью к поляризации и сами являются слабыми поляризаторами. Под поляризацией понимается смещение электронного облака аниона под влиянием положительного заряда катиона:

катион  $\oplus$   $\ominus$  поляризованный анион

Поляризующая способность катиона (т.е. его способность деформировать электронное облако аниона) зависит от заряда катиона и его размеров и пропорциональна плотности заряда на катионе( $\rho$ ):

$$\rho = \frac{\text{заряд катиона}}{\text{радиус катиона}}$$

Из этой зависимости видно: чем больше заряд иона и меньше его радиус, тем больший поляризующий эффект оказывает ион и тем меньше он сам способен к поляризации.

Для катионов щелочных металлов значения  $\rho$  приведены в таблице 2.1.

Табл. 2.1. Поляризующая способность катионов

Ион	Заряд	Радиус, нм	Плотность заряда
Li <sup>+</sup>	+1	0,060	16,7
Na <sup>+</sup>	+1	0,095	10,5
K <sup>+</sup>	+1	0,133	7,5
Rb <sup>+</sup>	+1	0,148	6,8
Cs <sup>+</sup>	+1	0,169	5,9

Как видно, поляризующая способность катионов при переходе от Li<sup>+</sup> к Cs<sup>+</sup> уменьшается. Вследствие высокой поляризующей способности катиона Li<sup>+</sup> соединения лития обладают наименее выраженным ионным характером по сравнению с одготипными соединениями других щелочных металлов. При возрастании поляризующих свойств катионов возрастает прочность связи с анионом и снижается растворимость соединений. Катионы s<sup>1</sup>-элементов имеют в своем периоде наименьший заряд (+1) и наибольший радиус, поэтому они не поляризуются сами и обладают малой поляризующей способностью. Большинство их солей растворимо в воде вследствие высокой полярности связи, близкой к ионной, осадки образуются только с большими, легко поляризующимися анионами.

При переходе к катионам s<sup>2</sup>-элементов поляризующие свойства усиливаются, так как увеличивается заряд (+2) и уменьшается радиус иона. Это приводит к увеличению прочности связи (связь приближается к ковалентной), а растворимость солей уменьшается. Катионы s<sup>2</sup>-элементов образуют труднорастворимые осадки хроматов, карбонатов, сульфатов, оксалатов и т. д., которые имеют аналитическое значение и используются для разделения и обнаружения отдельных катионов s<sup>2</sup>-элементов.

В воде катионы s-элементов гидратированы и образуют аквакомплексы ([Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>) за счет электростатического притяжения дипольных молекул воды. Поскольку электронная оболочка ионов s-элементов имеет устойчивую конфигурацию инертного газа и лиганды (молекулы воды) мало влияют на состояние электронов, все они в водных растворах бесцветны.

Зависимость энтальпий гидратации катионов s-элементов IA и IIA групп от их размеров (1пм = 10<sup>-12</sup>м) показана на рис. 2.

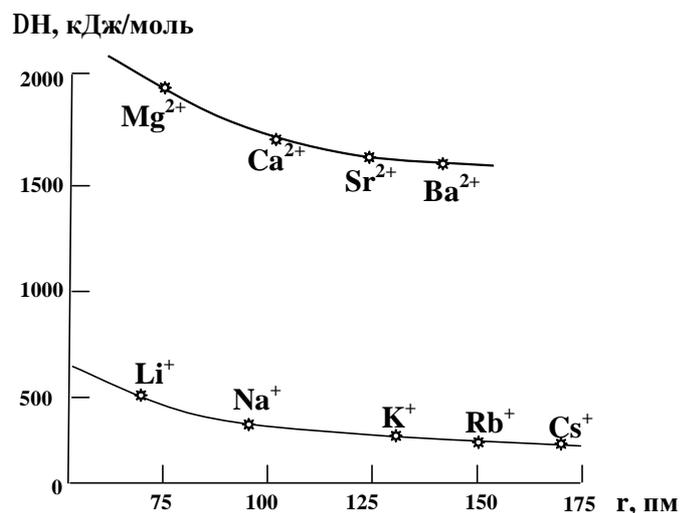


Рис. 2.1. Зависимость энтальпии гидратации ионов (ДН) от их размеров (r) и заряда

Из этой зависимости видно, что с увеличением заряда ионов энергия их гидратации возрастает, а с ростом размеров ионов падает.

Ионы *s*-элементов в водных растворах могут образовывать комплексные соединения с органическими и неорганическими лигандами, например с 8-оксихинолином ( $\text{LiOx}$ ,  $\text{MgOx}_2$ ,  $\text{BaOx}_2$ ), с аммиаком  $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ . Но устойчивость этих комплексов мала, так как *s*-элементы образуют с лигандами связь, приближающуюся к ионной. Наименьшая устойчивость комплексных соединений наблюдается у ионов с большим радиусом и малым зарядом (*s*<sup>1</sup>-элементы). У катионов *s*<sup>2</sup>-элементов с повышением заряда и уменьшением радиуса устойчивость комплексов увеличивается.

Изменение радиуса иона оказывает большое влияние на его основные свойства. Гидроксиды катионов *s*-элементов обладают выраженными основными свойствами (кроме  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ), что объясняется непрочностью ионной связи Э—ОН. Поэтому *s*-элементы и называют щелочными и щелочно-земельными металлами. Основные свойства гидроксидов усиливаются с увеличением радиуса иона, так как при этом ослабевает взаимное притяжение ионов металла и гидроксида, что облегчает процесс ионизации соединения. Поэтому в подгруппе основность гидроксидов *s*-элементов возрастает сверху вниз (например, от  $\text{LiOH}$  к  $\text{CsOH}$ ), а в периоде она возрастает при переходе от *s*<sup>2</sup>- к *s*<sup>1</sup>-элементу. Так, во втором периоде  $\text{LiOH}$  — сильное основание,  $\text{Be}(\text{OH})_2$  амфотер; в третьем периоде  $\text{NaOH}$  — сильное основание;  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  — основание средней силы; в четвертом периоде  $\text{KOH}$  — сильное основание,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  — сильное основание с менее выраженными основными свойствами, чем у  $\text{KOH}$ .

Растворимость гидроксидов *s*-элементов связана также с изменением радиуса иона. С увеличением поляризующей способности иона увеличивается прочность связи катиона с гидроксид-ионом и уменьшается растворимость основания. Поэтому гидроксид катиона *s*<sup>2</sup>-элемента обладает меньшей растворимостью, чем гидроксид катиона *s*<sup>1</sup>-элемента того же периода.

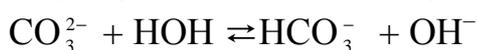
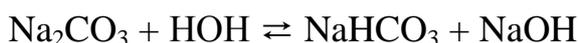
Соли *s*-элементов подвергаются гидролизу в том случае, когда соль образована сильным основанием (щелочные и щелочно-земельные металлы) и

слабой кислотой. При растворении такой соли в воде катионы подвергаются сильной гидратации и соль полностью диссоциирует. Образовавшиеся анионы слабой кислоты, являясь сильным основанием, протонируются молекулами воды, образуя слабую кислоту и гидроксид-ионы:

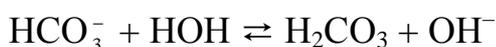
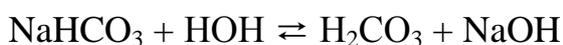


Растворы таких солей имеют щелочную реакцию среды. Гидролиз в данном случае идет по аниону. Так, гидролиз соли карбоната натрия может быть выражен уравнениями в молекулярной и ионной форме.

*Первая ступень:*



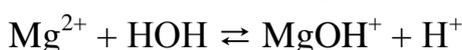
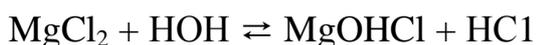
*Вторая ступень:*



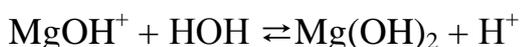
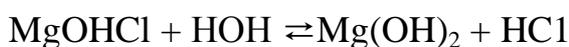
Однако в обычных условиях гидролиз практически ограничивается первой ступенью. Это объясняется тем, что ионы  $\text{HCO}_3^-$  диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образовавшейся кислой соли.

С уменьшением силы основания s-элемента увеличивается способность катиона вступать в протолитическое взаимодействие с молекулами воды. Поэтому соли магния способны гидролизаться по катиону с образованием основной соли, если соль образована анионом сильной кислоты.

*Первая ступень:*



*Вторая ступень:*



Гидролиз протекает главным образом по первой ступени. Растворы таких солей имеют кислую реакцию среды.

Ионы s-элементов устойчивы к действию окислителей и восстановителей, окислительно-восстановительные реакции для них не характерны.

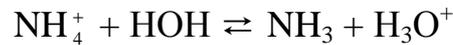
По величине радиуса и многим химическим свойствам к катионам  $s^1$ -элементов близки аммоний-ионы  $\text{NH}_4^+$ , поэтому их аналитические свойства рассматривают совместно со свойствами катионов  $s^1$ -элементов.

Водные растворы аммиака имеют щелочную реакцию среды, так как аммиак частично вступает в реакцию протолитиза с молекулами воды, образуя сопряженную пару кислота – основание:



Присоединение протона к молекуле аммиака происходит за счет неподеленной пары электронов атома азота, обобщаемой по типу донорно-акцепторного взаимодействия.

Соли аммония подвергаются гидролизу по катиону, образуя гидратированный протон (оксоний-ион) и аммиак, вследствие чего их растворы имеют кислую реакцию среды:

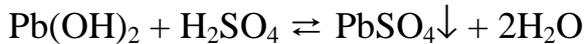


или



## ***2.2. Общая характеристика p-элементов и их соединений***

К p-элементам относятся элементы IIIA—VIIIA групп периодической системы Д. И. Менделеева. Если гидроксиды s-элементов обладают основными свойствами, то для гидроксидов p-элементов характерны амфотерные свойства. В группах с увеличением атомного номера элемента (с возрастанием металлических свойств элементов) основная функция оксидов и гидроксидов возрастает; если один и тот же элемент образует несколько различных по составу гидроксидов, то основные свойства выражены более сильно у гидроксида, в котором степень окисления элемента ниже; например,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  — более сильное основание по сравнению с  $\text{Pb}(\text{OH})_4$ ; при этом последний проявляет амфотерные свойства.



p-Элементы (кроме Al) образуют катионы различных степеней окисления. Алюминий во всех своих устойчивых соединениях проявляет степень окисления, равную +3. Для сурьмы и висмута, например, возможные степени окисления равны +5, +3; для олова и свинца +2 и +4. В группе с возрастанием атомного номера устойчивость соединений в максимальной степени окисления p-металла уменьшается; например, для Bi наиболее характерна степень окисления +3.

Катионы p-элементов обладают сильным поляризующим действием вследствие увеличения заряда ядра и уменьшения радиуса. Высокое поляризующее действие катионов p-элементов обуславливает образование многих соединений с ковалентными связями, обладающих малой растворимостью в воде (сульфиды, фосфаты, гидроксиды и др.). Их соли с сильными кислотами хорошо растворимы в воде, за исключением сульфата и хлорида свинца, что послужило основанием для отнесения  $\text{Pb}^{2+}$  в V группу катионов, осаждаемых  $\text{HCl}$  (по сульфидной классификации катионов). Катионы p-элементов бесцветны, однако вследствие высокой поляризующей способности могут образовывать окрашенные соединения с рядом бесцветных анионов (сульфиды, йодиды). Соли p-элементов обладают высокой способностью к реакции гидролиза по катиону. Степень гидролиза солей повышается с понижением степени окисления элементов. Катионы p-элементов

склонны к образованию комплексных соединений вследствие наличия свободных р-орбиталей и высоких поляризующих свойств. Они образуют комплексные соединения как с неорганическими (йодид-, бромид-, хлорид-ионы), так и с органическими лигандами. Обладая переменной валентностью, р-элементы легко вступают в реакции окисления-восстановления.

В силу амфотерности гидроксиды р-элементов переходят в анионы кислородных кислот в щелочной среде. В виде катионов они существуют в основном в кислой среде, поэтому обнаружение катионов р-элементов следует проводить в кислой или нейтральной среде.

Высокой способностью к образованию анионов обладают р-элементы, расположенные в верхнем правом углу таблицы Д. И. Менделеева. Поскольку р-элементы имеют переменную степень окисления, они способны к образованию различных кислот, причем сила кислот возрастает с увеличением степени окисления элемента. Большинство р-элементов образует кислородные кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.), и только элементы VIA и VIIA групп могут образовывать бескислородные кислоты, представляющие собой растворы их соединений с водородом ( $\text{HF}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.).

По окислительно-восстановительным свойствам анионы делят на анионы-окислители, в которых элемент имеет высшую степень окисления ( $\text{NO}_3^-$ ), анионы-восстановители с низшей степенью окисления ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) и нейтральные анионы, не проявляющие ни окислительных, ни восстановительных свойств ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Серная кислота в концентрированном виде может проявлять свойства окислителя. Окислительно-восстановительные свойства некоторых анионов ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) зависят от условий проведения реакций и могут меняться.

### ***2.3. Общая характеристика d-элементов и их соединений***

В периодической системе элементов Д. И. Менделеева в настоящее время насчитывается 40 d-элементов: в четвертом, пятом, шестом и седьмом периодах находится по 10 d-элементов. Располагаются они между s- и p-элементами. 19 февраля 2010 года международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) официально объявил о присвоении названия и символа химическому элементу с атомным номером 112. Теперь 112-й элемент называется Copernicium и обозначается Cn.

Характерной особенностью d-элементов является то, что в их атомах заполняются орбитали не внешнего слоя (как у s- и p-элементов), а предвнешнего. У d-элементов валентными являются энергетически близкие девять орбиталей: одна ns-орбиталь, три np-орбитали и пять ( $n - 1$ ) d-орбиталей.

На внешнем уровне атомы d-элементов имеют, как правило, по два электрона  $s^2$ . Однако у девяти d-элементов (Nb, Rh, Cr, Mo, Ru, Pt, Cu, Ag и Au) в результате «провала» одного электрона на внешнем уровне остается по одному электрону  $s^1$ . В атоме палладия имеет место «двойной провал», а внешний уровень его не содержит электронов.

Подобное строение электронных оболочек атомов d-элементов определяет ряд их общих свойств. Все d-элементы — металлы. Но металлические свойства у них выражены слабее, чем у s-элементов. В каждом большом периоде d-элементы образуют семейства из 10 d-элементов, состоящие из двух подсемейств ( $s^2d^1 - s^2d^5$  и  $s^2d^6 - s^2d^{10}$ ).

Все d-элементы, за исключением Zn, Cd, Sc, Y, Ag, проявляют переменную степень окисления. Почти для всех d-элементов, в частности, возможна степень окисления +2 и +3.

С химической точки зрения для d-элементов характерны три основные черты: склонность к проявлению окислительно-восстановительных свойств; кислотно-основные свойства и амфотерность; высокая способность к комплексообразованию.

**1. Склонность к проявлению окислительно-восстановительных свойств.** Все d-элементы, как и все металлы, — восстановители. Их восстановительная способность определяется как строением электронных конфигураций, так и размерами ионов.

В табл. 1 приведены стандартные электродные потенциалы d-элементов IV периода.

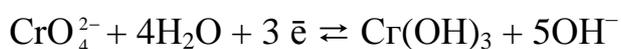
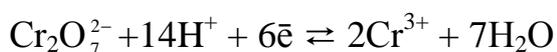
*Табл. 2.1. Стандартные электродные потенциалы d-элементов IV периода*

Процесс	$E_{298}^0, \text{В}$	Процесс	$E_{298}^0, \text{В}$
$\text{Sc}^{3+} + 3e^- = \text{Sc}$	-2,08	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,28
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-0,37	$\text{Co}^{3+} + 3e^- = \text{Co}$	-0,33
$\text{V}^{2+} + 2e^- = \text{V}$	-1,20	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,23
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,74	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	+0,52
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,19	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,34
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,04		

Из-за отрицательных значений стандартных электродных потенциалов все d-элементы, кроме меди, должны растворяться в 1 н. растворах кислот с выделением водорода.

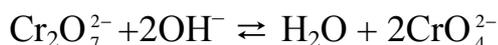
Металлы, имеющие отрицательные потенциалы, окисляются на воздухе; металлы, имеющие положительные потенциалы, окисляются гораздо медленнее или практически вовсе не окисляются (Pt Au).

Соединения d-элементов в своей высшей степени окисления обладают сильными окислительными свойствами. Например, соединения хрома (VI) — сильные окислители и в окислительно-восстановительных процессах переходят в производные хрома (III) в кислой и щелочной средах:



Наибольшая окислительная активность соединений хрома (VI) наблюдается в кислой среде.

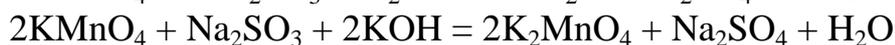
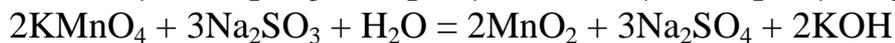
Хромат-ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  способны переходить в дихромат-ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и наоборот:



В хроматах и дихроматах одинаковая степень окисления хрома, равная +6, но дихромат-ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  существуют в кислой среде, а хромат-ион  $\text{CrO}_4^{2-}$  в щелочной.

Сильными окислительными свойствами обладают и соли марганцевой кислоты  $\text{HMnO}_4$ , называемые перманганатами. Наиболее широко применяется перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ .

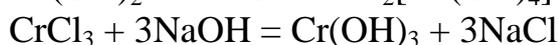
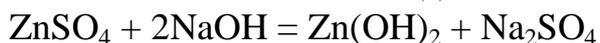
В зависимости от pH среды восстановление перманганатов может протекать с образованием различных конечных продуктов. В кислой среде восстановление доходит до иона двухвалентного марганца, в нейтральной конечным продуктом является обычно гидратированный оксид марганца  $\text{MnO}_2$ , а в сильнощелочной среде образуется непрочный манганат:



Окислительные свойства растворов перманганата калия применяют для количественного определения восстановителей — солей железа (II), пероксида водорода, сульфитов, нитритов, щавелевой кислоты, хлоридов, йодидов и др.

**2. Особенности кислотно-основных свойств.** В химических реакциях с участием d-элементов образование связи обусловлено как s-электронами, так и всеми или частью d-электронов. При этом возникают соединения с различными валентными состояниями d-элементов. Например,  $\text{TiCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{TiCl}_4$ . То же самое касается и гидроксидов металлов, которых у каждого d-элемента может существовать по нескольку в зависимости от степени окисления. Степень окисления резко сказывается на кислотно-основных свойствах гидроксидов. Гидроксиды, в которых d-элемент находится в низкой степени окисления, обычно проявляют основные свойства, а если d-элемент находится в высшей степени окисления, то гидроксиды обладают кислотными свойствами. Граница между теми и другими чаще всего соответствует степеням окисления +3 и +4 и смещается к более низким степеням окисления с ростом атомного номера. Гидроксиды, отвечающие этим степеням окисления, часто амфотерны.

Растворение амфотерных гидроксидов в растворах щелочей протекает с образованием комплексных соединений:



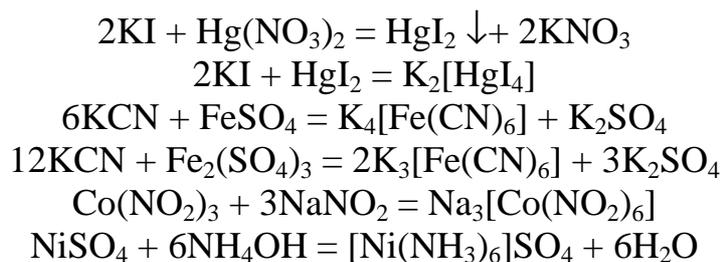
Реакции образования комплексных соединений вышеприведенных уравнений можно выразить одним общим уравнением:



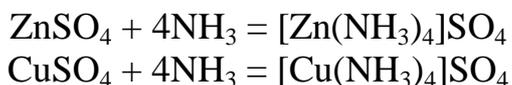
**3. Способность к комплексообразованию.** Все d-элементы — активные комплексообразователи. Максимум способности к комплексообразованию приходится на те d-элементы, которые расположены в VIIIВ группе (Fe, Co, Ni, Pt и др.). К ним примыкают элементы VIВ и VIIВ групп. Это элементы с незаполненными d-подуровнями. При переходе вдоль большого периода отчетливо наблюдается возрастание способности к комплексообразованию в обоих направлениях к центру периода. Хотя элементы малых периодов (s- и p-элементы) — значительно худшие комплексообразователи, но и у них наибольшая склонность к комплексообразованию приходится примерно на середину периода.

При переходе вниз по группе В способность к комплексообразованию изменяется сложным путем. Она связана с зарядом иона, его радиусом. Невысокие заряды ионов и их большие радиусы приводят к уменьшению прочности комплексных ионов, но при этом часто наблюдается большее разнообразие комплексных соединений. Наоборот, высокозарядные ионы и их малые радиусы способствуют увеличению прочности комплексов, но при этом снижается число возможных комплексных соединений.

Устойчивыми соединениями являются комплексы Hg(II), Fe(II), Fe(III), Co(III), Ni(II):



d-Элементы могут образовывать нейтральные, катионные и анионные комплексы. Для некоторых d-элементов комплексообразование проявляется даже в поведении их ионов по отношению к воде. Известно, что безводный ион  $\text{Cu}^{2+}$  бесцветен. Но растворение обезвоженных солей меди (II) в воде сопровождается образованием голубых аквакомплексов  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Наиболее устойчивыми катионными комплексами являются аминокомплексы типа  $[\text{Э}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{Э}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , легко образующиеся под действием аммиака на растворы солей:



Из нейтральных комплексов d-элементов имеют важное значение цис-дихлородиамминплатина  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  и цис-тетрахлородиамминплатина  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ , обладающие противоопухолевой активностью.

### Глава 3

#### Распространенность химических элементов в природе

Биологическая роль химических элементов всесторонне была описана в трудах крупнейшего русского ученого, академика В. И. Вернадского, положившего начало этим исследованиям еще в конце XIX ст. С тех пор

появилась много научной литературы, касающейся распределения химических элементов в почвах и водах, в растительных и животных организмах.

Наука, изучающая роль живых организмов в геохимических процессах миграции, распределения, рассеяния и концентрации химических элементов в оболочках биосферы, называется *биогеохимией*. По В.И.Вернадскому, *биосфера* — это определенно организованная среда, переработанная жизнью и космическими излучениями и приспособленная к жизни. В современном понимании биосфера — это своеобразная оболочка Земли, содержащая всю совокупность живых организмов и ту часть вещества планеты, которая находится в непрерывном обмене с этими организмами. Биосфера охватывает нижнюю часть атмосферы, гидросферу и верхнюю часть литосферы (до глубины 5 км).

*Атмосфера* – наиболее легкая оболочка Земли, которая граничит с космическим пространством, через атмосферу осуществляется обмен вещества и энергии с космосом. Атмосфера имеет высокую подвижность, изменчивость составляющих ее компонентов, своеобразие физико-химических процессов. Тепловой режим поверхности Земли определяется состоянием атмосферы. Озоновый слой в составе атмосферы защищает нашу планету от воздействия ультрафиолетового излучения Солнца. В результате деятельности живых организмов, геохимических явлений и хозяйственной деятельности человека состав атмосферы находится в состоянии динамического равновесия. Главными компонентами атмосферы являются азот (78%), кислород (21%), аргон (0,9%) углекислый газ (0,04%) – в приземном слое.

Атмосфера включает тропосферу, стратосферу и ионосферу. Тропосферу и стратосферу обычно объединяют в нижние слои атмосферы (высота 9-17 км), которые существенно отличаются по составу от верхних слоев (ионосферы). В нижних слоях атмосферы сосредоточено около 80% газов и весь водяной пар.

*Тропосфера* – неравновесная химически активная система. В результате геологических и биологических процессов и деятельности человека большинство газообразных примесей, выделяемых с поверхности Земли в тропосферу, находится в восстановленной форме или в виде оксидов: NO, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> и др. Возвращаемые на поверхность Земли примеси превращаются в соединения в высокой или чаще в высшей степени окисления – H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, сульфаты, нитраты, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> и т.д. Таким образом, тропосфера играет на планете роль глобального окислительного резервуара.

*Гидросфера* – водная оболочка Земли. Вода проникает повсеместно в различные природные образования и даже наиболее чистые атмосферные воды содержат от 10 до 50 мг/л растворимых веществ. В гидросфере 96,54% массы составляют кислород и водород, 2,95% – хлор и натрий. Концентрация того или иного элемента в воде еще ничего не говорит о том, насколько он важен для растительных и животных организмов. В этом отношении ведущая роль принадлежит азоту, фосфору и кремнию, которые усваиваются живыми организмами.

*Литосфера* – внешняя твердая оболочка Земли, состоящая из осадочных и магматических пород. Поверхностный слой литосферы, в котором осуществляется взаимодействие живой материи с минеральной

(неорганической), представляет собой почву. Остатки организмов после разложения переходят в гумус (плодородную часть почвы). В литосфере наиболее распространен кислород (47 % ее массы), за ним идут кремний (29,5 %), алюминий (8,05 %), железо (4,65 %), кальций (2,96 %), натрий (2,50 %), калий (2,50 %) и магний (1,65 %). На долю этих восьми элементов приходится более 99 % массы литосферы.

В природе всегда существует круговорот химических элементов, где огромную роль играют живые организмы. Живые организмы непрерывно вызывают перемещение химических элементов – это их геохимическая функция. Любое перемещение химических элементов в земной коре называется миграцией химических элементов. Когда эта миграция совершается с участием живых организмов, ее называют *биогенной*.

В числе наиболее важных задач биогеохимии следует назвать обмен веществ между живым веществом и материей планеты, биогенную миграцию химических элементов в биосфере, биогенные свойства элементов, биогенные концентрации химических элементов, определяющих нормальные условия развития организмов.

Большой вклад в развитие биогеохимии внесли А.П.Виноградов, А.Е.Ферсман и др.

В среднем химическом составе живого существа на долю кислорода, углерода, водорода и азота приходится около 97 % его массы (табл. 3.1) Важнейшей особенностью этих химических элементов является их большая реакционная способность. Эти четыре элемента обладают одним свойством: легко образуют ковалентные связи. Кроме того, углерод, азот и кислород образуют одинарные и двойные связи, благодаря которым они могут давать самые разнообразные химические соединения. Атомы углерода способны также образовывать тройные связи как с другими углеродными атомами, так и с атомами азота. Этим объясняется большое разнообразие в природе соединений углерода. Энергично захватываются и накапливаются организмами также фосфор, сера, хлор, бром, йод, кальций, натрий, калий, магний и др.

**Табл.3.1. Процентное содержание некоторых химических элементов в гидросфере, литосфере и в организме человека**

Химический элемент	Гидросфера	Литосфера	Организм человека
Кислород	85,82	47,20	62,40
Водород	10,72	0,15	9,80
Хлор	1,89	0,045	0,15
Натрий	1,06	2,64	0,15
Магний	0,14	2,10	0,05
Сера	0,09	0,09	0,25
Кальций	0,04	3,60	1,50
Калий	0,04	2,60	0,35
Бром	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Углерод	$2 \cdot 10^{-3}$	0,10	21,15
Бор	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Фтор	$1 \cdot 10^{-4}$	0,027	$1 \cdot 10^{-4}$
Кремний	$5 \cdot 10^{-5}$	27,6	$1 \cdot 10^{-5}$
Азот	$1 \cdot 10^{-5}$	0,01	3,10
Фосфор	$5 \cdot 10^{-6}$	0,08	0,95
Йод	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Цинк	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Железо	$5 \cdot 10^{-6}$	5,10	$3 \cdot 10^{-3}$
Медь	$2 \cdot 10^{-6}$	0,01	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Алюминий	$1 \cdot 10^{-6}$	8,80	$1 \cdot 10^{-5}$
Марганец	$4 \cdot 10^{-7}$	0,09	$2,8 \cdot 10^{-5}$
Никель	$3 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Кобальт	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Молибден	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Серебро	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Радий	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-12}$

В.И.Вернадский отмечал, что живые организмы избирательно ассимилируют из внешней среды необходимые элементы, концентрируя их в определенных органах и тканях. Так, например, большинство микроэлементов в максимальных концентрациях содержится в ткани печени, в связи с чем печень рассматривают как функциональное «депо» микроэлементов в организме. Костная и мышечная ткани, хотя и содержат в процентном отношении меньше микроэлементов, однако, составляя основную массу организма, являются главным «депо» для большинства микроэлементов. Отдельные элементы проявляют как бы особое химическое сродство по отношению к некоторым тканям и содержатся в них в больших количествах. Например, в составе костей и зубов накапливается кальций, цинк в высоких концентрациях обнаруживают в поджелудочной железе, молибден — в почках, барий — в сетчатой оболочке глаза, йод — в щитовидной железе, марганец, бром и хром — в гипофизе и т. д. Для нормального протекания физиологических процессов в организме должна поддерживаться определенная степень насыщения его тканей микроэлементами.

## Глава 4

### Соотношение химического состава живых организмов и окружающей среды

История развития живых существ, впервые возникших в Океане дает все основания считать, что минеральные вещества, являющиеся составными компонентами гидросферы, в тех или иных количествах должны входить и в состав животных организмов. Действительно, все приведенные в табл. 3.1 элементы обнаружены в составе морских животных.

Наряду с гидросферой и атмосферой субстратом жизни являются почвы и осадки дна водных бассейнов.

Начиная с 1916 г. В. И. Вернадский разрабатывал учение о связи между химическим составом земной коры и химическим составом живых

организмов. Он показал, что среда и организм неразрывно связаны общей историей атомов химических элементов. По В.И.Вернадскому, геохимические процессы, протекающие непрерывно в земной коре, и эволюция химического элементного состава организмов являются сопряженными процессами. Химический элементарный состав организмов непрерывно связан с химическим составом земной коры.

Глубокие и детальные исследования закономерностей распространения химических элементов в биосфере и их роли в развитии организмов принадлежат А.П.Виноградову. Наибольшая доля в составе живого вещества организмов приходится на кислород (62,4%), углерод (21,15%) и водород (9,8%); гораздо меньше содержится азота, кремния, алюминия, железа, кальция, марганца, серы, фосфора, хрома, магния, калия, натрия, хлора и других элементов. А. П. Виноградов указал на возможность наличия всех известных химических элементов и их изотопов, радиоактивных и нерадиоактивных, в составе организма. Содержание элемента в живом веществе пропорционально составу среды, с поправкой на растворимость соединений, в которые входят эти элементы.

На фоне качественной избирательности можно заметить, что основную массу организмов составляют те химические элементы, которые легко образуют газы и водорастворимые соединения, очень подвижные в условиях биосферы. Те элементы, которые не дают в условиях биосферы легко растворимых соединений, встречаются в организмах в ничтожных количествах, например алюминий, кремний, титан, принадлежащие к числу наиболее распространенных элементов земной коры. Напротив, водород, углерод, азот и фосфор, находящиеся в земной коре в весьма малых количествах, образуют растворимые, доступные соединения и в значительной степени концентрируются в организмах.

Большинство микроэлементов содержится в живом веществе (на сухую массу) в значительно меньших количествах, чем в земной коре. Так, например, алюминий, кремний и титан благодаря малой растворимости и доступности их соединений содержатся в организмах в тысячи и десятки тысяч раз меньших количествах, чем в земной коре.

Существуют организмы, избирательно накапливающие определенные элементы, благодаря чему они могут служить «индикаторами» химических условий среды (избирательное концентрирование стронция лучевиками, бария корненожками, ванадия моллюсками и т. д.). Учение о «биогеохимических провинциях», созданное А. П. Виноградовым, способствовало объяснению специфических различий животных и растительных организмов в известных ограниченных зонах и областях земной поверхности, характеризующихся недостатком или избытком некоторых микроэлементов. Это учение дало возможность понять суть ряда местных, эндемических заболеваний, уродств, морфологической изменчивости животных и человека, связанных с составом почв, вод и растительного покрова, и способствовало успехам в создании радикальных методов борьбы с этими заболеваниями. Достаточно вспомнить горные районы с большим дефицитом йода, что вызывает нарушение

деятельности щитовидной железы и тяжелое заболевание людей (зобная болезнь).

## Глава 5

### Биологическая роль элементов в зависимости от положения в периодической системе элементов Д.И.Менделеева

Возможность связать потребность организмов в определенных химических элементах со строением атомов последних представляет исключительный интерес.

Выясняя закономерности распределения химических элементов в живых организмах, А. П. Виноградов показал, что в общей форме количественное содержание химических элементов в живом веществе обратно пропорционально их порядковым номерам. Доступность элементов для организмов определяется способностью к легкой растворимости и летучести, комплексообразованию и окислению-восстановлению. В подавляющем большинстве случаев при переходе от легких элементов к тяжелым в пределах одной и той же подгруппы возрастает токсичность элементов и параллельно этому падает их содержание в биомассе. Так, в организме человека присутствуют в основном ионы легких металлов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , относящиеся к s-элементам, и ионы  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , относящиеся к d-элементам. И лишь содержащийся в организме тяжелый d-элемент молибден, нарушает общую биогеохимическую установку — построение биологических структур только из легких элементов. Таким образом, согласно А. П. Виноградову, количественный химический элементный состав живого вещества — это периодическая функция атомного номера.

Биологическая активность элементов во многом определяется их положением в периодической системе элементов Д. И. Менделеева, т.е. зависит от строения атомов элементов. Однако далеко не все стороны этой интересной зависимости достаточно хорошо изучены, поэтому мы ограничимся лишь схематическим обзором общих взаимоотношений.

Среди s-элементов IA группы периодической системы особое место занимает водород, входящий в состав абсолютного большинства важных молекул и макромолекул (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды). Обращает на себя внимание количественное распределение ионов натрия и калия между клетками и внеклеточной жидкостью: ионы натрия сосредоточены преимущественно во внеклеточной жидкости, а ионы калия — внутри клеток.

Для части s-элементов IIA группы имеют место явления замещения нормальных структурных компонентов костей (Ca, Mg) некоторыми элементами этой группы, не входящими в состав костной ткани (Sr, Ba, Ra). Из биологических функций достаточно глубоко изучено влияние ионов кальция на свертывание крови, нервно-мышечную возбудимость и сердечную мышцу. Попутно следует указать, что с нарастанием атомной массы увеличивается токсичность s-элементов IIA группы и уменьшается их процентное содержание в организме (так, содержание стронция в теле человека составляет  $10^{-3}$  %, бария —  $10^{-5}$  %, радия —  $10^{-12}$  %).

Сходные отношения можно наблюдать и на примерах р-элементов. Так, бор не отличается значительной токсичностью для животных организмов, тогда как таллий является сильнейшим ядом.

Аналогично легкие р-элементы IVA – VIA групп (C, N, O, P, S) являются важнейшими биогенными элементами, в то время как тяжелые р-элементы (Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te) высокотоксичны для живых организмов. У р-элементов VIIA группы (F, Cl, Br, I) отмечается увеличение способности к образованию биологически активных органических соединений в связи с нарастанием атомной массы (йод входит в состав гормона щитовидной железы — тироксина).

Большинство d-элементов — это важнейшие биогенные микроэлементы (Cu, Zn, Cr, Mn, Fe, Co, Mo и т. д.).

Как и для s- и р-элементов, для d-элементов характерна общая закономерность, заключающаяся в том, что с увеличением атомной массы усиливается токсичность элементов в данной группе периодической системы и уменьшается их процентное содержание в организме. Так, в организме человека менее токсичного цинка содержится примерно  $10^{-3}$  %, более токсичного кадмия —  $10^{-4}$  %, а нормальное содержание ртути (самого токсичного элемента этой группы) не превышает  $10^{-6}$  %.

Попытки установить связь между биологическим значением элементов и строением их атомов, а также поиски доказательств того, что некоторые необходимые для жизни элементы имеют определенные общие свойства атомного строения, несомненно, будут продолжаться. Есть все основания считать, что по мере расширения наших знаний удастся проникнуть в интереснейшую закономерность связи между строением элементов и их биологической активностью и составить периодическую систему биологических свойств элементов.

## Глава 6

### Биологическая роль s-элементов и применение их соединений в медицине

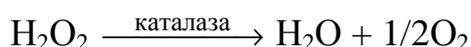
#### 6.1. s-Элементы IA группы

**Водород.** Свободный водород в биосфере практически отсутствует. Главными формами его нахождения в биосфере являются природные воды, газы и органические вещества. В организмах водород входит в состав органических веществ и биополимеров и является физиологически инертным газом. Лишь в очень высоких концентрациях он вызывает удушье, вследствие уменьшения нормального давления кислорода. Летальная доза водорода для человека не определена.

Основное количество атомов водорода заключено в воде, на долю которой приходится более 90 % массы живой клетки. Основным растворителем в клеточных системах является вода.

Организм человека, масса которого составляет 70 кг, содержит примерно 45 л воды. В организме имеются два основных вида жидкости с разным составом электролитов, а именно: внутриклеточная, в которой преобладающим катионом является калий, и внеклеточная с преобладанием катионов натрия.

Другое кислородное соединение водорода — пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , который образуется во всех клетках организма при различных окислительно-восстановительных процессах как побочный продукт метаболизма и сразу же разлагается под влиянием фермента каталазы:



В медицине один из изотопов водорода (дейтерий) в качестве метки используется при исследованиях фармакокинетики лекарственных препаратов. Другой изотоп (третий) применяется в радиоизотопной диагностике, при изучении биохимических реакций метаболизма и др.

Пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3%-й раствор); дезинфицирующее средство для промываний и полосканий при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек (стоматиты, ангины), для лечения гнойных ран, остановки носовых кровотечений и т. д.

**Литий.** Это микроэлемент. Он является постоянной составной частью живых организмов. Ион лития, имеющий наименьший среди щелочных металлов радиус, в водных растворах так сильно гидратирован (в составе ионгидрата удерживается 13 молекул воды), что его размер в гидратированном состоянии намного превышает радиусы гидратированных ионов  $\text{Na}^+$  (удерживает 8 молекул воды) и  $\text{K}^+$  (удерживает 4 молекулы воды). Это препятствует проникновению  $\text{Li}^+$  через ионные каналы клеточных мембран. Ионы  $\text{Li}^+$ , оказывая влияние на активность некоторых ферментов, регулируют ионный  $\text{Na}^+ - \text{K}^+$  баланс клеток коры головного мозга. Именно поэтому литийсодержащие препараты находят широкое применение в психиатрической клинике. Например, карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  используется для лечения маниакального возбуждения при различных психических заболеваниях. Растворы хлорида или бромида лития применяются в установках для кондиционирования воздуха, т.к. растворы этих солей способны поглощать из воздуха аммиак, амины и другие примеси.

**Натрий и калий.** Ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  распределены по всему организму, причем первые входят в состав преимущественно межклеточных жидкостей, а вторые находятся главным образом внутри клеток. Внутриклеточная концентрация ионов натрия составляет менее 10 % его содержания во внеклеточной жидкости, тогда как концентрация ионов калия внутри клеток почти в 30 раз выше, чем вне их.

Если оценивать абсолютные величины, то примерно 95 % ионов натрия, участвующих в обмене веществ, находится вне клеток и примерно такая же доля ионов калия — внутри клеток. С ионами  $\text{Na}^+$  связано осмотическое давление жидкостей, удержание воды тканями (15 г  $\text{NaCl}$  задерживает в

организме человека до двух литров жидкостей), поддержание кислотно-щелочного равновесия в организме ( $\text{NaHCO}_3$  – щелочной резерв крови — компонент гидрокарбонатной буферной системы), перенос аминокислот и сахаров через клеточную мембрану.

Ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  активируют  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ -аденозинтрифосфатазу клеточных мембран, которая «выкачивает» ионы  $\text{Na}^+$  из клетки и обеспечивает сопряженное накопление ионов  $\text{K}^+$  в клетке. Различные концентрации двух данных ионов по разные стороны мембраны обуславливают возникновение трансмембранной разности потенциалов (до 100 мВ), что обеспечивает существование легкодоступного источника энергии для многих связанных с функционированием мембран процессов.

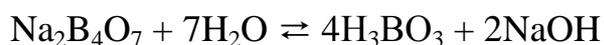
В организм человека натрий поступает в основном в виде *хлорида натрия* (поваренной соли). Ежедневная потребность организма в натрии составляет 1 г.

В зависимости от концентрации хлорида натрия различают изотонический (физиологический) и гипертонический растворы. Изотоническим является 0,9%-й раствор  $\text{NaCl}$ , так как его осмотическое давление соответствует осмотическому давлению плазмы крови (7,7атм). Изотонический раствор используют в качестве плазмозамещающего раствора при обезвоживании организма, для растворения лекарственных веществ и т. д. Гипертонические растворы (3-, 5-, 10%-й) применяют наружно в виде компрессов и примочек для лечения гнойных ран.

**Гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$**  (питьевая сода) используют при повышенной кислотности желудочного сока, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Введение гидрокарбоната натрия в желудок приводит к быстрой нейтрализации соляной кислоты желудочного сока:



**Декагидрат тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$**  (бура) применяют наружно как антисептическое средство для спринцеваний, полосканий, смазываний. В водных растворах бура легко подвергается гидролизу:



Образующаяся при гидролизе борная кислота обладает антисептическим действием.

**Йодид натрия и калия ( $\text{NaI}$  и  $\text{KI}$ )** используются как препараты йода при заболеваниях щитовидной железы.

**Хлорид калия  $\text{KCl}$**  применяется при состояниях, сопровождающихся нарушением электролитного обмена в организме (неукротимая рвота, профузные поносы), а также для купирования сердечных аритмий.

**Перманганат калия  $\text{KMnO}_4$**  применяют как антисептическое средство наружно в водных растворах для промывания ран, для полоскания полости рта и горла, для смазывания язвенных и ожоговых поверхностей, для спринцеваний и промываний в гинекологической и урологической практике.

## 6.2. s-Элементы IIIA группы

**Бериллий.** Биологическая роль не выяснена. Соединения бериллия ядовиты, особенно токсичны летучие соединения бериллия и пыль, содержащая бериллий и его соединения. Присутствие даже небольшого количества бериллия в окружающей среде приводит к заболеванию — бериллозу (бериллиевый рахит). Ионы  $\text{Be}^{2+}$  вытесняют ионы  $\text{Ca}^{2+}$  из костной ткани, вызывая ее размягчение и подавляют активность многих ферментов, активируемых ионом  $\text{Mg}^{2+}$ . При отравлении солями бериллия вводят избыток солей магния, что приводит к восстановлению активности ферментов. Вследствие токсичности ионов бериллия соединения бериллия в медицинской практике в качестве лекарственных средств не применяются.

**Магний.** Всего в организме человека содержится около 40 г магния, из них более половины находится в костной ткани, в дентине и эмали зубов. Основная масса магния, находящегося вне костей, сосредоточена внутри клеток. Ионы  $\text{Mg}^{2+}$  являются вторыми по содержанию внутриклеточными катионами после ионов  $\text{K}^+$ . Поэтому ионы  $\text{Mg}^{2+}$  играют важную роль в поддержании осмотического давления внутри клеток. В организме человека и животных ионы  $\text{Mg}^{2+}$  являются одними из основных активаторов ферментативных процессов. Ионы магния, введенные подкожно или в кровь, вызывают угнетение центральной нервной системы и приводят к наркотическому состоянию, понижению кровяного давления и содержанию холестерина, играют большую роль в профилактике и лечении рака.

В медицине **оксид магния  $\text{MgO}$**  (жженая магнезия) является одним из основных представителей антацидных средств, используемых для уменьшения повышенной кислотности желудочного сока; при введении в желудок нейтрализует соляную кислоту желудочного содержимого.

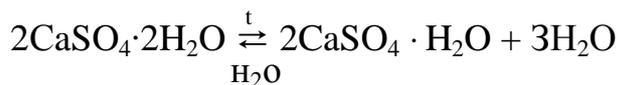
**Гептагидрат сульфата магния  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$**  (горькая соль, английская соль) применяется в качестве слабительного, желчегонного и болеутоляющего средства при спазмах желчного пузыря. Раствор соли вводят парентерально в качестве противосудорожного средства при эпилепсии, в качестве антиспастического лекарства при задержке мочеиспускания, бронхиальной астме, гипертонической болезни. В зависимости от дозы раствор соли может вызвать снотворный или наркотический эффект.

**Кальций.** Это один из пяти (O, C, H, N, Ca) наиболее распространенных элементов в организме человека (1,5%). Основная масса имеющегося в организме кальция находится в костях и зубах. В состав плотного матрикса кости входит термодинамически и кинетически устойчивая при pH 7,40 форма фосфата кальция — гидроксидфосфат кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Фракция внекостного кальция, хотя она составляет всего 1% его общего содержания в организме, очень важна из-за ее воздействия на свертываемость крови, нервно-мышечную возбудимость и сердечную мышцу.

В медицине широко применяются соли кальция. Такие как гексагидрат хлорида кальция  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и полугидрат сульфата кальция  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Гексагидрат хлорида кальция** используется при аллергических заболеваниях (сывороточная болезнь, крапивница) и аллергических осложнениях, связанных с приемом лекарств, при отравлении солями магния и солями фтороводородной кислоты как противоядие.

**Полугидрат сульфата кальция  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$**  (жженный гипс, полуводный гипс); получается путем прокаливания природного гипса:



При замачивании в воде он быстро твердеет. На этом свойстве основано его использование при изготовлении гипсовых повязок. В стоматологии применяется в качестве слепочного материала при протезировании зубов.

Свежеосажденный **карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$**  обладает выраженной антацидной активностью, усиливает секрецию желудочного сока, входит в состав зубных порошков.

Искусственные радиоактивные изотопы кальция используются в медико-биологических исследованиях при изучении кальциевого обмена.

**Барий.** Биогенная роль бария изучена пока мало. Все растворимые в воде и кислотах соли бария весьма ядовиты. Нерастворимый в воде и кислотах сернокислый барий хорошо поглощает рентгеновские лучи, и поэтому его применяют с целью исследования желудочно-кишечного тракта человека.

**Стронций.** В организме животных и человека в больших количествах накапливается в костной ткани и влияет на процесс костеобразования. Избыток

его вызывает ломкость костей, «стронциевый рахит». Причиной является замена кальция костного вещества стронцием. Извлечь стронций из костей практически невозможно. Повышение радиоактивного фона биосферы может вызвать появление в атмосфере продукта деления тяжелых элементов  $^{90}\text{Sr}$ . Оседая в кости, последний облучает костный мозг и нарушает костномозговое кровообращение.

## Глава 7

### Биологическая роль р-элементов и применение их соединений в медицине

#### 7.1. р-Элементы IIIA группы

**Бор.** Относится к примесным микроэлементам, его массовая доля в организме человека составляет  $10^{-5}\%$ . Больше половины общего количества бора находится в скелете, около 10% приходится на мягкие ткани. Биологическая роль бора недостаточно изучена. Бор играет существенную роль в обмене углеводов и жиров, ряда витаминов и гормонов, влияет на активность некоторых ферментов.

В медицинской практике издавна применяют **ортоборную кислоту  $\text{H}_3\text{BO}_3$**  и **тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$**  (бура) в качестве антисептических средств. Ортоборная кислота входит в состав различных мазей в виде растворов (1 – 3%) используется для полосканий ротовой полости и в офтальмологической практике.

**Алюминий.** По содержанию в организме человека ( $10^{-5}\%$ ) его относят к примесным микроэлементам. Содержится в легких, печени, костях, входит в структуру нервных оболочек мозга человека. Избыток алюминия в организме человека приводит к нарушению минерального обмена.

**Алюмокалиевые квасцы  $\text{KA1(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$**  применяют наружно в качестве вяжущего средства в водных растворах (0,5 – 1%) для полосканий, промываний, примочек и спринцеваний при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек и кожи. Назначают также для прижиганий при трахоме и как кровоостанавливающее средство при порезах.

**Гидроксид алюминия  $\text{Al(OH)}_3$**  обладает адсорбирующим и обволакивающим действием, понижает кислотность желудочного сока, входит в состав комбинированного препарата «Алмагель».

В химическом методе очистки воды наиболее часто применяется **сульфат алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$** . Эта соль вступает в реакцию с содержащимся в воде гидрокарбонатом кальция  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ :



В результате этого взаимодействия в осадок выпадает метагидроксид алюминия  $\text{AlO(OH)}$  в виде хлопьевидного вещества, захватывающего примеси, находящиеся в воде, в том числе и мелкие взвешенные частицы, а также большую часть бактерий.

## 7.2. p-Элементы IVA группы

**Углерод.** С биологической точки зрения углерод является наиболее важным органогеном. Он входит в состав всех тканей и клеток в форме белков, жиров, углеводов, витаминов и гормонов. Общее содержание углерода в организме человека достигает 21,15% (15 кг на 70 кг общей массы тела).

Углерод, обладая исключительной способностью образовывать вместе с другими элементами длинные цепи атомов, дает многочисленные разнообразные органические соединения и определяет их структурные особенности. Благодаря углероду возникло все богатство и разнообразие видов растений и животных.

Важнейшей особенностью атомов углерода является его способность к образованию кратных связей. Здесь уместно отметить, что способность образовывать кратные связи присуща почти исключительно углероду, азоту и кислороду. В тех редких случаях, когда мы встречаем кратные связи помимо этой тройки элементов, они чаще всего образуются серой и фосфором.

Длительное вдыхание каменноугольной пыли может привести к антракозу, заболеванию, сопровождающемуся отложением угольной пыли в ткани легких и лимфатических узлах, склеротическими изменениями легочной ткани.

В свободном виде углерод не токсичен, но многие его соединения обладают значительной токсичностью. Особенно вредное действие на организм человека оказывает оксид углерода (II), угарный газ. При вдыхании оксид углерода (II) попадает в кровь и образует прочное соединение с гемоглобином — карбоксигемоглобин. При этом гемоглобин теряет способность связывать кислород, что и является причиной смерти при тяжелых отравлениях угарным газом. Углекислый газ в концентрации более 10% вызывает ацидоз (снижение pH крови), одышку и паралич дыхательного центра.

В настоящее время широко обсуждаются вопросы загрязнения биосферы диоксидом углерода, поступающим из продуктов сжигания топлива. Вызывают беспокойство, что при повышении температуры воздуха на несколько градусов тают материковые льды Антарктиды и Гренландии, что может вызвать подъем уровня Мирового океана от 0,5 до 1,5 м. В результате могут оказаться затопленными низко расположенные города в устьях рек, а также обширные сельскохозяйственные районы. Вся причина в том, что  $\text{CO}_2$  обладает сильными полосами поглощения в инфракрасной области спектра. По этой причине  $\text{CO}_2$  в атмосфере, пропуская солнечную радиацию, не выпускает назад тепловое инфракрасное излучение, что вызывает «парниковый эффект».

Активированный уголь (карболен) и модифицированные активированные угли широко используются в медицинской практике. Препараты обладают большой поверхностной активностью, способные адсорбировать алкалоиды, соли тяжелых металлов, различные токсины, применяются в гемо- и лимфосорбции. Соль угольной кислоты – гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$  понижает кислотность желудочного сока, а водные растворы используются для полосканий и примочек.

**Кремний.** Микроэлемент. Он жизненно важен для роста и развития высших животных. Повышенным содержанием кремния отличаются ткани, в которых слабо развиты или отсутствуют нервные волокна. Максимальное его количество содержится в коже, хрящах, сухожилиях, в местах активного обызвествления костей, в некоторых тканях глаза (радужная и роговая оболочки).

При высоком содержании во вдыхаемом воздухе нерастворимых соединений кремния (кремнезем, силикаты) развивается профессиональное заболевание — пневмокониоз (силикоз, асбестоз, талькоз) у рабочих горно-рудной, угольной, цементной, фаянсовой и других отраслей промышленности.

Соединение кремния – тальк ( $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ) используют в детской присыпке. В стоматологической практике применяют карбид кремния (IV) –  $\text{SiC}$  (карборунд) для шлифовки пломб и пластмассовых протезов. Диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  входит в состав силикатных цементов.

**Свинец.** Биологическая роль свинца не установлена. Соединения свинца токсичны. В организме человека свинец накапливается в основном в скелете (до 90%), печени и почках. Ученые считают, что свинец является синергистом, т.е. способствует токсичности других металлов. Симптомами свинцового отравления служит серная кайма на деснах («свинцовая кайма»), бледность лица и губ, запоры, потеря аппетита. Явления острого и хронического отравления (сатурнизм) могут встречаться у рабочих различных производств, связанных с получением и применением свинца. При сатурнизме наблюдается ряд симптомов поражения ЦНС (головная боль, бессонница, судороги, галлюцинации, атрофия зрительного нерва), а также нарушение функций почек (альбуминурия) и желудочно-кишечного тракта («свинцовые колики»).

В медицине соединения свинца применяются только наружно как антисептические и вяжущие средства. Оксид свинца  $\text{PbO}$  входит в состав свинцового пластыря, используемого при воспалительных заболеваниях кожи, фурункулезе. Добавки свинца используют при изготовлении одежды для

медперсонала рентгеновских кабинетов (фартуки, рукавицы, шлемы), так как свинец поглощает рентгеновские и  $\gamma$ -лучи.

**Германий.** Микроэлемент. Биологическая роль окончательно не установлена. Соединения германия предотвращают развитие острого кислородного голодания тканей организма, повышают иммунитет, уменьшают проявление болевого синдрома и проявляют антиопухолевую активность. Широко применяемый в медицине женьшень поглощает германий из почвы и накапливает его до 0,2%. Германий также содержится в чесноке и алоэ, традиционно используемых для профилактики и лечения различных заболеваний человека.

### 7.3. p-Элементы VA группы

**Азот.** Это один из важнейших биогенных элементов. Содержание его в живых организмах в расчете на сухое вещество составляет примерно 3%. Азот входит в состав аминокислот, белков, нуклеотидов, нуклеиновых кислот, биогенных аминов и т. д.

Мы живем в азотной атмосфере (объемная доля азота в воздухе составляет 78%), умеренно обогащенной кислородом и в очень малых количествах — другими химическими элементами.

Молекулярный азот участия в обмене веществ не принимает. Естественными продуктами обмена веществ в растениях являются нитраты, которые затем поступают в наш организм с пищей и водой. Доказано, что нитраты малотоксичны. Для взрослого человека смертельная доза нитратов составляет от 8 до 14 г при однократном приеме. Съесть такое количество нитратов – дело почти невозможное. Кроме того, раньше предполагали, что в организме человека нитраты превращаются в нитриты, которые с аминами образуют в кислой среде нитрозамины – самые настоящие канцерогены. Подобные превращения происходят в живом организме тогда, когда в эксперименте животным в желудок вводили чистые нитраты, нитриты и амины, необходимые для выше перечисленных реакций. В действительности эти реакции у человека не происходят в желудочно-кишечном тракте. Во фруктах и овощах присутствуют антиоксиданты, которые блокируют такие реакции. Наш организм производит сам 25-50% нитратов от потребленных в составе продуктов и напитков. Практически все колбасные и готовые мясные изделия содержат нитраты и нитриты (пищевые добавки E249 – E252), которые придают им розовый цвет и защищают от порчи. Уже во рту под действием бактерий нитраты превращаются в нитриты и со слюной попадают в желудок. Считают, что основная часть нитритов вступает в реакцию с гемоглобином, окисляя двухвалентное железо гемоглобина до трехвалентного и образуется метгемоглобин ( $3\text{HbFe}^{2+} + 2\text{NO}_2^- + 14\text{H}^+ = 3\text{HbFe}^{3+} + 2\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ). Из другой части нитритов образуются не столько канцерогенные нитрозамины, сколько полезнейший для нас оксид азота (II). Оксид азота (II) рассматривается как фактор, регулирующий тонус сосудов с момента его обнаружения в организме человека и животных. Оксид азота (II) связывается с гемоглобином и образуются нитрозотиолы (Hb – SNO). Группа Джонатана Стэмлера из США показала, что Hb – SNO расширяет сосуды и усиливает кровоток. В общем

случае оксид азота (II) у человека и животных является не только универсальным физиологическим регулятором сердечнососудистой системы, но также иммунной и нервной системы.

В медицинской практике в очень незначительных количествах применяются некоторые неорганические и органические нитриты, содержащие группы  $-O-N=O$  и органические нитраты, содержащие группы  $-O-NO_2$ . Неорганические нитраты не применяются вследствие их малой эффективности. Различные лекарственные формы **нитроглицерина** назначают для купирования или предупреждения приступов стенокардии, особенно препараты пролонгированного (длительного) действия. **Амилнитрит** – это представитель органических нитритов и в настоящее время не используется как сердечнососудистое средство. Препарат нашел применение как противоядие при отравлении синильной кислотой и ее солями, что объясняется способностью нитритов образовывать в крови метгемоглобин, связывающий ион  $CN^-$  и предупреждать этим поражения тканевых дыхательных ферментов.

**Нитрит натрия  $NaNO_2$**  в весьма редких случаях применяют внутрь как сосудорасширяющее средство при стенокардии, иногда при спазмах сосудов мозга.

Среди других азотсодержащих соединений в медицине применяют **оксид азота (I)  $N_2O$**  и **гидроксид аммония  $NH_4OH$** . Оксид азота (I) или «веселящий газ» в смеси с кислородом используют в хирургической практике, оперативной гинекологии, хирургической стоматологии, а также для обезболивания родов.

Обладает слабой наркотической активностью, в связи с этим его необходимо использовать в больших концентрациях.

**Водный раствор аммиака  $NH_4OH$**  (гидроксид аммония, нашатырный спирт  $NH_3 \cdot H_2O$ ) используется для возбуждения дыхания и выведения больных из обморочного состояния, для чего небольшой кусок ваты или марли, смоченный нашатырным спиртом, осторожно подносят к носовым отверстиям. В больших концентрациях гидроксид аммония может вызвать рефлекторную остановку дыхания.

**Фосфор.** Фосфор является пятым из важнейших для биологии элементов вслед за углеродом, водородом, кислородом и азотом.

Фосфаты играют две ключевые роли в биологии. Во-первых, они служат структурными элементами ряда биологических компонентов; например, сахарофосфатный остов нуклеиновых кислот или отложение фосфата кальция костей и зубов  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  — гидроксиапатит,  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  — фторапатит). Кстати, у человека в костях содержится 5%, а в зубной эмали – 17% фосфора. Вторая, более интересная, роль производных иона ортофосфата связана с переносом энергии.

Что же определяет специфическую роль фосфора в организме, т. е. роль агента переноса энергии? Во-первых, фосфор образует более слабые связи, чем кислород и азот. Во-вторых, благодаря наличию 3d-орбиталей атомы фосфора могут образовывать более четырех ковалентных связей. В-третьих, среди

элементов третьего периода только фосфор и сера сохраняют способность образовывать кратные связи.

В медицине применяется **аденозинтрифосфорная кислота (АТФ)**; назначается при хронической коронарной недостаточности, мышечной дистрофии и атрофии, спазмах периферических сосудов.

**Мышьяк.** Микроэлемент. Биогенная роль мышьяка и формы его содержания в организме до сих пор неизвестны. Однако, имеются достоверные данные, согласно которым недостаток мышьяка приводит к понижению рождаемости и угнетению роста, а добавление в пищу арсенита натрия приводит к увеличению скорости роста у человека.

Соединения мышьяка очень токсичны и по своим токсическим свойствам мышьяк относится к накапливающимся ядам. Мышьяк накапливается в костях и волосах и в течение нескольких лет не выводится из них полностью. Соединения мышьяка медленно проникают через кожу, быстро всасываются через легкие и желудочно-кишечной тракт.

Механизм воздействия мышьяка на клетку еще полностью неясен. Однако известно, что мышьяк соединяется с сульфгидрильными группами (SH – группами). Возможно, что мышьяк может инактивировать ферменты, содержащие SH – группы и таким образом, являться ингибитором дыхательных ферментов.

При хронической интоксикации мышьяк скапливается в волосах, ногтях, эпидермисе и может там обнаруживаться. В малых дозах соединения мышьяка обладают терапевтическим эффектом: оказывают тонизирующее действие, стимулируют синтез гемоглобина и созревание эритроцитов, угнетают лейкопоэз.

В медицине применяется **оксид мышьяка (III)**, или белый мышьяк,  $As_2O_3$ . В стоматологической практике его используют для некротизации пульпы. Внутрь назначают при малокровии, истощении, неврастении. При этих же заболеваниях применяют и раствор **арсенита калия  $K_3AsO_3$** .

#### 7.4. p-Элементы VIA группы

**Кислород.** Академик В. И. Вернадский писал, что свободный кислород является самым могущественным деятелем из всех известных химических тел. Кислород входит практически во все жизненно важные молекулы. Содержание его в живых организмах в расчете на сухое вещество составляет примерно 70%.

Объемная доля кислорода в воздухе — 21%. С содержанием кислорода в воздухе связаны многие жизненные процессы. Например, «горная болезнь» вызывается недостатком кислорода в высокогорных условиях. Уменьшение парциального давления кислорода в воздухе на 1/3 вызывает кислородное голодание, на 2/3 — летальный исход.

Окисление кислородом питательных веществ – углеводов, белков, жиров – служит источником энергии, необходимой для работы органов и тканей живых организмов. Кислород обеспечивает организму возможность восстановиться и укрепить свою иммунную систему. Большая часть введенного в организм кислорода выделяется в виде  $CO_2$ , главным образом через легкие.

Аллотропной формой кислорода является озон  $O_3$ . Озон составляет  $1 \cdot 10^{-6}$  % объема воздуха; 90% его сосредоточено на высоте 10–50 км. Общее содержание озона в атмосфере составляет 3–4 млрд.т., толщина слоя в среднем 2–3 мм (у экватора около 2 мм, у полюсов около 3 мм). С удалением от поверхности Земли концентрация озона растет и достигает максимума на высоте 20–25 км. Образование озона в атмосфере происходит в результате реакций:



Озон обеспечивает сохранение жизни на Земле, т.к. озоновый слой задерживает наиболее губительную для живых организмов и растений часть УФ радиации Солнца с длиной волны менее 300 нм. Массовый выброс в атмосферу оксидов азота в результате полетов реактивных самолетов, использование хлорсодержащих хладонов (фреонов) может привести к убыли озона в атмосфере.

Озон – токсичное вещество для людей, животных и растений (предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны  $0,1 \text{ мг/м}^3$ )<sup>3</sup> Малые концентрации озона в воздухе создают ощущение свежести, вдыхание воздуха с концентрацией озона 0,002 – 0,02 мг/л вызывает раздражение дыхательных путей, кашель, рвоту, головокружение и усталость. Источниками озона являются работающие копировальные установки (ксероксы) и лазерные принтеры, а также источники ультрафиолетового и рентгеновского излучения.

Основную часть производимого озона используют для обеззараживания питьевой воды, что более эффективно, чем хлорирование. В медицине озон применяют для стерилизации инструментов и белья, в очень небольших концентрациях – для дезодорации и дезинфекции воздуха.

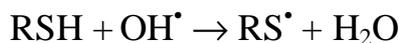
Кислород в медицине применяют для вдыхания при заболеваниях, сопровождающихся кислородной недостаточностью, при отравлениях оксидом углерода (II), синильной кислотой и т. д. Часто используют смесь 95% кислорода и 5% углекислого газа (карбоген). В анестезиологической практике кислород широко применяют в смеси с ингаляционными наркотиками. Для лечебных целей можно вводить кислород под кожу, а также в виде кислородного коктейля в желудок. В последние годы возникла новая область медицины, называемая *гипербарической медициной*, которая основана на лечении различных заболеваний кислородом при повышенном давлении.

**Сера.** Сера является одним из шести органогенов (С, Н, N, О, S и Р), атомы которых составляют основную массу органических молекул. В организме сера, как и фосфор, выполняет функцию агента переноса групп и энергии. В биологических системах практически все реакции переноса групп и энергии осуществляются не только органическими фосфатами, но и органическими серосодержащими соединениями.

В организме животных и человека сера встречается также в составе серосодержащих аминокислот — цистеина и метионина.

Наличие спаренных остатков цистеина обуславливает образование дисульфидных (— S —S —) связей в белках, определяющих их пространственное строение. Сульфгидрильные (тиольные) группы (—SH)

цистеина являются составной частью активных центров многих ферментов. Сульфгидрильные группы вступают в реакции со свободными радикалами  $\text{OH}^\bullet$ , образующимися в результате действия ионизирующих излучений на воду и водные растворы:



Радикалы  $\text{RS}^\bullet$  малоактивны. Поэтому в качестве радиозащитных веществ используются вещества, содержащие сульфгидрильные группы или дисульфидные связи (например, цистеамин, цистамин).

В медицине используется сера очищенная как легкое слабительное средство, а сера осажденная наружно в виде мазей и присыпок для лечения псориаза, себореи, чесотки и т. д. Широко используются в медицинской практике сульфаты натрия, кальция, магния и бария.

**Селен.** Микроэлемент. В организме человека содержится около 14 мг селена. Относится к числу важных микроэлементов, т.к. стимулирует синтез серосодержащих аминокислот и входит в состав фермента глутатионпероксидазы, который предотвращает от окисления гемоглобин крови пероксидами. Недостаток селена в организме человека приводит к ослаблению его иммунитета (больше всего селена содержится в мясе и твороге – около 0,2 – 0,3 мг/кг). Неорганические соли селена в некоторых странах допущены как пищевые добавки. Селеносодержащие соединения используются в медицине при лечении дерматологических заболеваний, радионуклиды селена – для сканирования органов и тканей.

Тем не менее, соединения селена очень ядовиты. Давно известно токсическое действие селенитов и селенатов на сельскохозяйственных животных. Оксиды селена ( $\text{SeO}_2$ ,  $\text{SeO}_3$ ) и производные вызывают ожоги кожи, поражают слизистые оболочки и дыхательные пути. Одним из симптомов отравления соединениями селена является выпадение волос.

### 7.5. p-Элементы VIIA группы

**Фтор.** Является важным микроэлементом. Фтор жизненно необходим для нормального роста и развития. В организме фтор участвует во многих биохимических реакциях – активизирует аденилатциклазу, ингибирует липазы, эстеразу, лактатдегидрогеназы и т.д. Фтор участвует в минеральном обмене веществ при образовании твердых составных частей зубов и ткани скелета. Поэтому в человеческом организме фтор концентрируется больше всего в эмали зубов и костях. В этих тканях фтор находится в форме фторапатита ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ).

Основным источником фтора, получаемого человеком, является питьевая вода, которая должна содержать около 1 мг фтора в 1 л. Если в питьевой воде содержание фтора недостаточно (менее 0,5 мг/л), то это приводит к возникновению кариеса зубов (разрушение эмали). Важнейшее средство профилактики кариеса – фторирование воды. Фторирование питьевой воды с целью доведения содержания в ней фтора до нормы осуществляется путем добавления определенного количества фторида натрия. При избыточном содержании фтора в питьевой воде развивается эндемическое заболевание —

флюороз. Оно проявляется потемнением эмали зубов, в пятнистости зубной эмали.

В свободном состоянии газообразный фтор является очень сильным ядом. Его вдыхание вызывает мгновенное поражение органов дыхания. При соприкосновении с кожей пары фтора вызывают зуд, раздражение, вплоть до появления пузырей.

В медицине применяется фторид натрия  $\text{NaF}$ ; он входит в состав зубных паст и используется для профилактики кариеса.

**Хлор.** Хлор принадлежит к весьма важным биогенным элементам. Анионы хлора  $\text{Cl}^-$  активно участвуют в биохимических превращениях: активируют некоторые ферменты, влияют на электропроводность клеточных мембран и т. д. Ионы  $\text{Cl}^-$  наряду с ионами  $\text{Na}^+$  являются основным осмотическим веществом биологических жидкостей (плазмы крови, лимфы, спинномозговой жидкости). Газообразный хлор ядовит.

При недостаточной кислотности желудочного сока принимают внутрь разведенную соляную кислоту (с массовой долей 8%) в каплях и микстурах (часто вместе с пепсином). Хлорную (белильную) известь  $\text{CaOCl}_2$  используют в качестве дезинфицирующего средства.

О применении в медицине хлоридов натрия, калия и кальция см. главы 6.1 и 6.2.

**Бром.** Бром принадлежит к числу биогенных элементов. В организме человека масса брома составляет около 7 мг ( $\sim 10^{-5}\%$ ). Локализуется преимущественно в гипофизе. По поводу роли брома как микроэлемента существуют некоторые сомнения, хотя достоверно известно его седативное действие.

Пары брома сильно ядовиты. Ожоги бромом очень болезненны и долго не заживают. Токсичность бромид-ионов небольшая. Накопление бромид-ионов вследствие их медленного выведения из организма приводит к развитию хронического отравления.

В медицине применяются **бромиды аммония ( $\text{NH}_4\text{Br}$ ), калия ( $\text{KBr}$ ) и натрия ( $\text{NaBr}$ ).**

**Йод.** Для животных и людей йод является необходимым микроэлементом. Из общего количества йода в организме (25 мг) больше половины сосредоточено в щитовидной железе, где он входит в состав гормона тироксина. Этот гормон определяет общую интенсивность процессов обмена веществ в организме. При недостатке йода в организме задерживается образование в щитовидной железе тироксина, что приводит к развитию эндемического зоба. В ряде областей содержание йода в воде и почве ничтожно, что обуславливает и крайне низкое его содержание в пищевых продуктах. В этих случаях питьевая вода и обычная пища не покрывают потребностей организма в йоде, заставляя прибегать к йодированию пищи (обычно путем добавления 15—20 мг  $\text{KI}$  или  $\text{NaI}$  на 1 кг поваренной соли). Для йодирования поваренной соли применяют и иодат калия  $\text{KIO}_3$ , который в определенных условиях превращается в молекулярный йод. Недостаток йода особенно сильно отражается на здоровье детей: они отстают в физическом и умственном развитии. Йоддефицитная диета во время беременности приводит к

рождению гипотиреоидных детей (кретинов). Пары йода ядовиты. Они вызывают сильное катаральное воспаление слизистой оболочки носа и глаз.

Для лечения и диагностики заболеваний щитовидной железы используются радиоактивные изотопы  $^{131}\text{I}$ ,  $^{132}\text{I}$ ,  $^{125}\text{I}$  с коротким периодом полураспада. При эндемическом зобе назначают йодиды калия и натрия; для предупреждения его используют таблетки под названием «**Антиструмин**», содержащие KI. Наружно применяют спиртовой раствор йода (5- или 10%-й) как асептическое средство; внутрь назначают для профилактики атеросклероза (по 1—10 капель 5%-го раствора). Раствор йода в водном растворе KI (**раствор Люголя**) используют для смазывания слизистой оболочки глотки и гортани.

## Глава 8

### Биологическая роль d-элементов и применение их соединений в медицине

#### 8.1. d-Элементы IV группы

**Медь.** В организме взрослого человека содержится около 100 мг меди. Примерно 30% от общего количества меди содержится в мышцах. Печень и мозг также богаты медью. В организм медь поступает в основном с пищей. Потребность человека в меди 2-3 мг в сутки. В больших концентрациях металлическая медь и ее соединения токсичны.

Ионы меди по сравнению с ионами других металлов активнее реагируют с аминокислотами и белками, поэтому медь образует с биологически активными веществами наиболее устойчивые комплексы (так называемые *кешневидные* или *хелатные*). Предполагают, что в ходе эволюции, когда природа создавала систему переноса кислорода, у нее был выбор между железом и медью. По-видимому, первоначально у большинства животных пигментом крови служил медьсодержащий белок гемоцианин, но позднее преимущество получил гемоглобин. Гемоцианины обнаруживаются только в плазме, в то время как гемоглобины расположены внутри красных кровяных клеток (эритроцитов), благодаря чему кровь может переносить гораздо большие количества кислорода. Понятно, что высшие животные с их возросшей потребностью в кислороде должны были переключиться на гемоглобин, тогда как моллюски и членистоногие сохранили гемоцианин, вполне отвечающий их потребностям.

Главная функция меди у высших организмов — каталитическая. В настоящее время известен целый ряд медьсодержащих ферментов (церулоплазмин, тирозиназа, цитохромоксидаза).

При недостатке меди в организме может развиваться болезнь — медь-дефицитная анемия. Медь необходима для усвоения железа, в частности, при синтезе цитохромоксидазы. При дефиците меди нарушается нормальное развитие соединительной ткани и кроветворение.

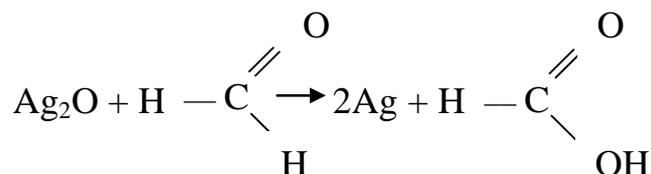
Из соединений меди в медицине находят применение **сульфат меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**  как антисептическое и вяжущее средство для наружного применения (раствор для смазывания ожоговой поверхности кожи, глазные капли и т. д.).

**Серебро.** Физиологическая роль серебра в живом организме изучена недостаточно. Серебро — ультрамикрэлемент. В организме человека содержится серебра в концентрации менее  $10^{-12}\%$ . Серебро концентрируется в печени, гипофизе, эритроцитах, в пигментной оболочке глаза.

В медицинской практике применяют **нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  (ляпис)** и коллоидные препараты серебра – **колларгол** и **протаргол**, в которых этот металл находится в растворе в виде мельчайших твердых частиц. Колларгол и протаргол в виде водных растворов и мазей применяют для смазывания воспаленных слизистых оболочек верхних дыхательных путей, для промывания гнойных ран, в глазных каплях, при рожистых воспалениях и т.д.

Использование нитрата серебра обусловлено, прежде всего, его антимикробной активностью. В небольших концентрациях препарат оказывает вяжущее и противовоспалительное действие, а в более крепких растворах прижигает ткани.

Нитрат серебра применяется в стоматологии для серебрения корневых каналов и кариозных полостей зубов перед их пломбированием. Сначала из нитрата серебра получают аммиачный раствор оксида серебра и 10%-й формалин. Химизм этого процесса может быть выражен следующим образом:



Образующаяся серебряная пленка посылает в окружающее пространство ионы серебра, которые обладают бактерицидным действием.

Растворы нитрата и хлорида серебра применяются для пропитки перевязочного материала – бумаги, ваты, марли.

**Золото.** Микроэлемент. Золото обнаружено в организме человека, и его роль еще только начинают изучать.

Золото обладает уникальными фармакологическими свойствами. Препараты золота используют в медицине в виде взвеси в масле (русский препарат **кризанил**, зарубежный – **миокризин**) или водорастворимых препаратов (зарубежные – **санокризин** и **солганол**) для инъекций при лечении хронических артритов.

Радиоактивное золото ( $^{198}\text{Au}$ ) применяется для лечения злокачественных опухолей. Короткий период полураспада радиоактивного золота (2,69 дня) позволяет вводить препарат в организм без последующего его извлечения.

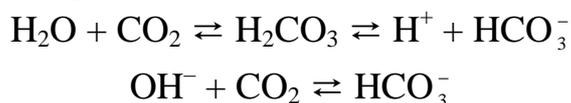
Некоторые сплавы золота с медью и серебром находят применение в зубном протезировании.

Сплав 916-й пробы, содержащий 91,6% Au, 4,2% Cu и 4,2% Ag, используется для изготовления мостовидных протезов, коронок, вкладок, полукоронок и фасеток. Сплав 750-й пробы содержит 75% Au, 8,3% Ag и 16,7% Cu, а сплав 583-й пробы — 58,3% Au, 13,7% Ag и 28% Cu.

## 8.2. d-Элементы IV группы

**Цинк.** Обнаружен во всех органах и тканях человека и высших животных. Наиболее богаты цинком печень, поджелудочная железа и половые железы, гипофиз и надпочечники.

Физиологическая функция цинка осуществляется благодаря связи его с ферментноактивными белками. Высокое содержание цинка в эритроцитах объясняется тем, что большая часть его входит в состав угольной ангидразы (карбоангидразы), участвующей в газообмене и тканевом дыхании. Карбоангидраза катализирует реакции:



Цинк активирует биосинтез витаминов С и В. Установлено стимулирующее влияние  $\text{Zn}^{2+}$  на фагоцитарную активность лейкоцитов.

Многие соединения цинка используются как вяжущие, антисептические средства для наружного применения:  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — глазные капли;  $\text{ZnO}$  — присыпки, мази, пасты при кожных заболеваниях; **цинк-инсулин** — препарат для лечения сахарного диабета.

**Кадмий.** Биологическая роль кадмия изучена крайне мало. Физиологическая роль кадмия в животном организме связана с его влиянием на активность некоторых ферментов и гормонов и зависит главным образом от связывания кадмием сульфгидрильных ( $-\text{SH}$ ) групп, входящих в состав белков, ферментов и других биологически активных веществ.

Соединения кадмия обладают высокой токсичностью. Наиболее распространенным в промышленности и важным, с точки зрения гигиены труда, является оксид кадмия  $\text{CdO}$ . В производстве он образуется при выплавке цинка, применяется для изготовления щелочных аккумуляторов и получения сульфида кадмия (желтая краска)

В Японии широко распространено костное заболевание «итай-итай» — результат загрязнения кадмием воды на рисовых полях при обработке их фунгицидами. Болезнь выражается в сильной хрупкости костей.

Ввиду высокой токсичности препараты кадмия в медицине не применяются.

**Ртуть.** Накапливается главным образом в печени и почках.

Ртутное заражение почвы, природных вод, растений и животных в настоящее время характерно для многих регионов планеты. Оно связано с поступлением большого количества ртути в биосферу в виде продуктов промышленного производства, выхлопов транспорта, ядохимикатов. При хроническом отравлении ртутью и ее соединениями появляются металлический привкус во рту, сильное слюнотечение, слуховые и обонятельные галлюцинации, головные боли, наблюдается ослабление памяти («меркуризм»).

Хотя все ртутные соли ядовиты, многие из них применяются в медицине. Для лечения кожных заболеваний используется оксид ртути (II) в виде мази. Хлорид ртути (II)  $\text{HgCl}_2$  обладает высокой токсичностью, при работе с ней необходимо соблюдать большую осторожность; растворы в разведении 1:1000 применяются для дезинфекции белья, предметов ухода за больными, помещений, медицинского инструментария.

В медицине используют не только соединения, но и саму ртуть и ее пары (ртутные термометры, ртутные манометры в аппаратах для измерения кровяного давления). В больницах и физиотерапевтических кабинетах поликлиник ультрафиолетовые лучи, полученные от ртутно-кварцевых ламп, глубоко прогревают ткани, губительно действуют на многие микроорганизмы.

В стоматологической практике находят значительное применение в качестве пломбировочного материала амальгамы (медная; серебряная, кадмиевая и т. д.). Эти амальгамы легко размягчаются при нагревании, а при температуре тела становятся твердыми образуют твердую пломбу. Пломбирование зубов амальгамами недопустимо, если поблизости в ротовой полости имеются золотые коронки. Дело в том, что золото легче образует амальгаму, и поэтому наличие амальгамной пломбы может быстро привести к разрушению золотой коронки.

Неорганические соединения ртути под действием ферментов микроорганизмов превращаются в ион метилртути  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . Соединения метилртути растворимы в жирах (липидах) и потому легко проникают через клеточные мембраны, накапливаются в организме, в конечном итоге вызывают необратимые разрушения в организме и смерть.

### 8.3. d-Элементы VIВ и VIIВ групп

**Хром.** Хром – постоянная составная часть растительных и животных организмов. Биологическая активность хрома объясняется главным образом способностью ионов  $\text{Cr}^{3+}$  образовывать комплексные соединения. Например, ионы  $\text{Cr}^{3+}$  участвуют в стабилизации структуры нуклеиновых кислот.

Недостаток  $\text{Cr}^{3+}$  в организме приводит к возникновению резистентности к инсулину. Одним из последствий этого является резкое повышение глюкозы в крови – гипергликемия. Риск недостаточности  $\text{Cr}^{3+}$  возрастает в старости, во время беременности и при недостаточном питании.

Соединения хрома со степенью окисления + 6 ( в живых организмах не образуются) являются сильными канцерогенами, способными легко проникать через биологические мембраны и вызывать повреждения клеточных мембран.

Соединения хрома ядовиты и в медицине не применяются.

**Молибден.** Физиологическое значение молибдена для организма животных и человека было впервые показано в 1953 году с открытием влияния этого элемента на активность фермента ксантинооксидазы. Ксантинооксидаза катализирует окисление ксантина кислородом в мочевую кислоту. Молибден входит в состав ряда ферментов (альдегидоксидаза, сульфитооксидаза, ксантиндегидрогиназа и др.), которые катализируют окислительно-восстановительные реакции в растительных и животных организмах. Недостаток молибдена в организме сопровождается уменьшением содержания в тканях ксантинооксидазы. При недостатке молибдена страдают анаболические процессы, наблюдается ослабление иммунной системы. Высокое содержание молибдена находится в печени и почках. В крови молибден распределяется равномерно между форменными элементами и плазмой в виде комплексов с белками. В печени и почках молибден образует также белковый комплекс.

В целом токсичность соединений молибдена относительно небольшая. Токсическая доза для человека 5 мг/кг, летальная доза – 50 мг/кг. За сутки в организм взрослого человека поступает вместе с пищей 75 – 250 мкг молибдена.

В медицине в диагностических целях применяют радиоизотопы молибдена при сканировании печени и исследовании циркуляции крови в мышцах.

**Марганец.** Незначительное содержание марганца в организме позволяет отнести его к микроэлементам. Биогенная функция ионов  $Mn^{2+}$  состоит в регуляции активности ферментов. Кроме этой функции, ионы  $Mn^{2+}$  обладают широким спектром биологических эффектов: оказывают влияние на кроветворение, минеральный обмен, рост, размножение и т. д. Кроме того, ионы  $Mn^{2+}$  стабилизируют структуру нуклеиновых кислот.

В медицине используется перманганат калия  $KMnO_4$ . Этот антисептик применяется в водных растворах для промывания ран, полоскания горла и т. д.

#### 8.4. d-Элементы VIII группы

**Железо.** Среди биоэлементов, важных для жизнедеятельности всех живых существ, железо, по-видимому, играет доминирующую роль, так как оно является активатором многих каталитических процессов в организме и участвует в транспортировке газов кровью.

В организме взрослого человека содержится около 3,5 г железа. Основная его масса сконцентрирована в дыхательном пигменте эритроцитов — гемоглобине. Гемоглобин — сложный белок, молекула которого состоит из двух частей: белковой (глобин) и железосодержащей (гем.). Гем — комплекс железа с замещенным порфирином (замкнутым циклом из четырех пиррольных колец). В составе молекулы гемоглобина четыре гема, и в каждом по атому железа. И хотя на долю этих атомов приходится всего 0,35% массы огромной молекулы, именно железо придает ей уникальное свойство – способность захватывать молекулярный кислород и отдавать его там, где он нужен.

Значительная часть железа содержится в мышечном белке – миоглобине, структурном «родственнике» гемоглобина, который также способен обратимо связывать молекулярный кислород. При недостатке железа в организме человека (или большой потере его) развивается железодефицитная анемия.

Для лечения железодефицитных анемий, а также при слабости и истощении организма применяются следующие препараты железа: драже «Ферроплекс» (сульфат железа (II) с аскорбиновой кислотой); «Гемостимулин», «гематоген»; сироп алоэ с железом.

**Кобальт.** Ион  $Co^{3+}$  входит в состав витамина  $B_{12}$  (кобаламина). Это единственный из ионов металлов, входящий в структуру витаминов. Витамин  $B_{12}$  необходим для нормального кроветворения и созревания эритроцитов.

Недостаток витамина  $B_{12}$  в организме вызывает злокачественную анемию.

Радиоактивный изотоп кобальта ( $^{60}Co$ ) используется для диагностики и лечения злокачественных опухолей.

Препараты, содержащие кобальт, – эффективные противоанемические средства, например витамин  $B_{12}$  (цианокобаламин).

**Никель.** Необходимый микроэлемент. В организме взрослого человека содержится 5 – 13,5 мг никеля и обнаруживается во всех биологических материалах. В организме человека его недостаток приводит к ингибированию нескольких печеночных ферментов (глюкозо-6-фосфат, лактат-, изоцитрат- и глутаматдегидрогеназы), нарушению дыхательных процессов в митохондриях, изменению содержания липидов в печени. С другой стороны, никель обладает общетоксическим действием, вызывает заболевания носоглотки и легких, злокачественных новообразований, дерматиты, экземы.

Никель и его соединения в медицине не применяются.

### **8.5. Платиновые металлы**

К платиновым металлам принадлежат легкие металлы (рутений, родий, палладий) и тяжелые металлы (осмий, иридий и платина).

В 70-х годах XX в. появились сведения о противоопухолевой активности некоторых комплексных соединений платины. По структуре большинство этих веществ – неэлектролиты, цис-изомеры, производные двух- и четырехвалентной платины. Наиболее эффективными из них являются цис-дихлородиамминплатина  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  и цис-тетрахлородиамминплатина  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ .

Сплавы платина—иридий, платина – золото, а также сплавы палладия применяются при зубопротезировании. Иридий в сплаве с платиной используется для изготовления электрических стимуляторов сердца.

## **Глава 9**

### **Экологические аспекты действия неорганических веществ**

Проблема охраны окружающей среды в значительной мере связана с отрицательным воздействием неорганических веществ. Из неорганических веществ наибольшую экологическую опасность создают тяжелые металлы и их соединения, накапливающиеся в природных водах, диоксид серы и оксиды азота, загрязняющие атмосферный воздух.

Сегодня перед человечеством стоит проблема: как, увеличивая выпуск промышленной и сельскохозяйственной продукции, минимально загрязнять окружающую среду и сохранять природные ресурсы Земли?

В результате быстрого развития техники количество металлов, используемых в производстве, необычайно выросло. После второй мировой войны почти все элементы периодической системы Д. И. Менделеева нашли применение в разных отраслях техники и охвачены товарным производством.

Незаменимыми стали легкие металлы (литий, магний, алюминий, бериллий, кальций и др.), тугоплавкие металлы (ванадий, титан, вольфрам, кобальт, молибден, рений, стронций, тантал и др.). Быстро растущие потребности новых отраслей техники привели к росту и развитию производства драгоценных металлов (платины, палладия, рутения, иридия, осмия, золота, серебра и др.), редкоземельных металлов (церия, иттрия, лантана), металлов, обладающих рядом весьма ценных свойств (кадмия, галлия, индия, таллия, сурьмы, германия).

Послевоенный период характеризуется необычайно расширившимся производством и применением «старых», тяжелых, высокотоксичных металлов, таких, как ртуть, марганец, хром, никель, а также цветных металлов (медь, свинец, цинк и др.).

К настоящему времени широкое развитие получило производство и применение сплавов металлов, их разнообразных неорганических и органических соединений.

Увеличение контингента работающих, подвергающихся воздействию металлов и их соединений, привело к тому, что в современной профессиональной патологии болезни, вызванные некоторыми металлами, занимают первое место, причем отмечается увеличение частоты этих заболеваний и особенно рост профессиональных аллергических дерматозов, в структуре которых растет частота экземы.

Таким образом, соединения целого ряда металлов в современных условиях оказались ведущими аллергенами, а именно ими определяется уровень профессиональной патологии.

Число людей, контактирующих с металлами, возрастает не только при их добыче, очистке, использовании, но и в результате загрязнения металлами и их соединениями пищевых продуктов, воздуха, воды. Металлопатология приобретает все более и более широкое распространение из-за угрожающе быстрого загрязнения металлами окружающей среды, и проблема оздоровления среды обитания человека становится глобальной.

Кроме промышленного загрязнения природной среды металлами стал известен и другой путь – микробиологический. Оказалось, что штаммы некоторых бактерий способны переводить некоторые неорганические соединения ртути типа  $\text{HgCl}_2$  в монометилртуть  $\text{CH}_3\text{HgX}$  (где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), а затем в диметилртуть. Это очень ядовитые продукты, поглощаемые и чрезвычайно трудно выводимые из организма через желудочно-кишечный тракт. Диметилртуть  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  – это летучее металлоорганическое соединение, обнаруживаемое в морской воде и воздухе, распадается под действием ультрафиолетового облучения и вновь попадает в почву и воду с атмосферными осадками. Алкилированию под действием бактерий (как аэробных, так и анаэробных) способны подвергаться Sn, Pb, Tl, Se, Cd и даже золото.

Все токсиканты из биосферы постепенно оседают на Землю, что является причиной загрязнения воды, почвы, растений и в конечном итоге нашей пищи.

Биологическая активность металлов связана с их способностью повреждать клеточные мембраны, повышать проницаемость барьеров, связываться с белками, блокировать многие ферментные системы, что в итоге ведет к токсическим изменениям. Соединения металлов, хорошо растворимые в воде и биологических жидкостях, легче проникают через биологические барьеры и вызывают нарушения в организме.

Любой металл, поступивший тем или иным путем в организм, довольно быстро проникает в кровь. Из крови ионы металлов переходят во внутренние органы. Обычно органами максимального накопления металлов в организме являются печень, почки и костная система. Из внутренних органов металлы

медленно, приблизительно в течение 1 месяца, выделяются из организма, преимущественно почками или кишечником.

Данные токсикометрии позволяют установить сравнительную токсичность всех металлов периодической системы Д. И. Менделеева и подчеркнуть большие различия в ней. Если токсичность ионов натрия принять за единицу, то токсичность ионов ртути будет почти в 2300 раз выше. Все металлы по степени токсичности можно разделить на три группы:

1) *высокотоксичные металлы* — ртуть, уран, индий, кадмий, медь, таллий, мышьяк, золото, ванадий, платина, бериллий, серебро, цинк, никель, висмут;

2) *умеренно токсичные металлы* — марганец, хром, палладий, свинец, осмий, барий, иридий, олово, кобальт, галлий, молибден, скандий, стронций, сурьма, рутений, родий, лантан, лантаноиды;

3) *малотоксичные металлы* — алюминий, железо, германий, кальций, магний, стронций, цезий, рубидий, литий, титан, натрий.

Металлы расположены по степени токсичности их иона в убывающем порядке. Как видно, самым токсичным является ион ртути, а наименее токсичным — натрия.

Ионы, которые относятся к группе высокотоксичных, вызывают в реальных условиях острые и хронические отравления. Это в основном самые тяжелые металлы, имеющие высокий порядковый номер. К ним относятся переходные металлы, хотя имеются и исключения; в группу входит и такой легкий металл, как бериллий.

Наиболее многочисленная группа умеренно токсичных металлов характеризуется способностью вызывать хронические отравления, часто с довольно тяжелыми клиническими проявлениями.

Малотоксичные металлы из группы щелочных и щелочноземельных проявляют свое действие, как щелочи и не обладают заметной избирательностью. Аэрозоли других металлов этой группы (германия, алюминия, титана и т. д.) способны вызывать разнообразные изменения в легких.

Крайне различная степень токсичности металлов определяется особенностями химических процессов при взаимодействии ионов металлов с живыми структурами. При этом лишь в общем случае можно указать на зависимость токсичности от электронного строения атомов металлов. Характерной особенностью высокотоксичных элементов является незаполненность электронами внешнего и предвнешнего энергетических уровней.

Накопленные токсикологией сведения убедительно показывают, что токсичность неорганических соединений металлов — оксидов и солей — является функцией токсичности металлов в элементарной форме. Это в первую очередь относится к оксидам. То, что ядовитость оксидов — это функция металлов, подтверждается сходством специфических проявлений действия элементов и их оксидов. Таким образом, окисление не оказывает решающего влияния на токсичность, а лишь изменяет в той или иной мере ее степень.

Все оксиды металлов менее ядовиты, чем их соли, причем с увеличением токсичности элемента различие степени токсичности между оксидами и солями уменьшается.

Из химических свойств для токсического действия металлов важной является их валентность. Моновалентные металлы дают простую, а поливалентные — более сложную и пеструю картину отравления. В процессе метаболизма токсичность металла может существенно изменяться с изменением валентности. Например, токсичность ванадия при его переходе из пятивалентного в трехвалентный резко уменьшается, а мышьяка, наоборот, возрастает.

С изменением валентности этих элементов связана детоксикация. Для одних металлов (марганца, хрома, ванадия) токсичность растет с увеличением валентности, для других (сурьмы, мышьяка и др.) такой зависимости нет. От валентности зависит прочность связи металлов с активными группами белков (сульфгидрильными, аминными, карбоксильными и т. д.). Образовав химическое соединение с белком, металл вызывает изменение вторичной и третичной структур этого белка, что способствует формированию нового и чуждого для организма антигена, индуцирующего аллергизацию организма.

В организм человека металлы – аллергены поступают обычно в неблагоприятных производственных условиях, когда одновременно на человека действует и ряд других высокотоксичных веществ (оксиды азота, пары соляной кислоты, хлор, сернистый газ, монооксид углерода и др.), которые тоже обладают выраженным раздражающим и общетоксическим влиянием.

Потенциально экологически опасным продуктом является диоксид углерода, хотя он обычно не рассматривается как загрязнитель среды. Увеличение концентрации диоксида углерода в атмосфере может вызвать парниковый эффект (см. главу 7.2.).

Большую опасность с учетом масштабности действия представляют газовые выбросы высокотоксичных диоксидов серы и азота, которые происходят при переработке различных руд. Взаимодействуя с водой облаков, они создают кислотную среду (отсюда происхождение термина «кислые дожди»). Обычно кислотность дождевой воды отвечает рН 5,6; известны случаи, когда значение рН достигало 4,3 и даже 1,5. Кислые дожди оказывают вредное влияние на экологическую систему. Если они выпадают в районах, богатых известняком, то влияние кислых дождей нейтрализуется. Нейтрализация отсутствует в безизвестняковых горных породах и почвах, рН воды в озерах может опуститься ниже 5. Вредное действие кислотности проявляется также в том, что кислотная среда переводит в раствор металлы из оксидов, а это могут быть такие токсичные металлы, как цинк, железо, марганец, алюминий и т. д.

Серьезное осложнение в экологическую проблему городов вносит образование смога и аналогичных загрязнений за счет высокотоксичных оксидов азота, которые в значительном количестве выделяются при работе двигателей внутреннего сгорания. Процесс образования смога включает следующие реакции:

$N_2 + O_2 = 2NO$  (в цилиндре двигателя),  $2NO + O_2 = 2NO_2$ ,  $NO_2 + hv = NO + O$ ,  $O + O_2 = O_3$ . Озон, образующийся в этом процессе, является сильным окислителем, кроме того, он обладает раздражающим действием.

Воздух загрязняется также промышленными дымами, которые могут содержать, помимо сажи, частицы тяжелых металлов, вызывающие заболевания легких. Улавливание таких металлов — необходимое санитарно-гигиеническое требование.

В настоящее время многочисленные примеры убеждают в том, что причины ухудшения природной среды разнообразны и часто неожиданны. Суровым уроком явилась авария на Чернобыльской АЭС и трудности, связанные с ликвидацией загрязнения природных вод, растительности и почв пострадавшего района. Не менее важно установить пути миграции загрязнителей, области их концентрации и условия перехода в неопасное для живых организмов состояние.

Одним из последствий аварии на Чернобыльской АЭС является загрязнение окружающей среды не только радиоактивными нуклидами, но и свинцом. Для тушения пожара на ЧАЭС было сброшено около 2400 т свинца. Значительная его часть подвергалась испарению из расплавленного состояния и в ощутимых количествах ингалировалась населением. При ингаляционном пути поступления свинец достаточно эффективно всасывается в организм.

Сейчас официально признано, что 10 мкг свинца на децилитр — опасный уровень свинца в крови, вызывающий серьезные неврологические симптомы у детей (нарушение слуха, умственной и психической деятельности). Токсикологические исследования детей в ряде пострадавших районов Беларуси показали увеличение содержания свинца в крови и моче. Результаты медико-экологического мониторинга, проведенного в 1994 г., свидетельствуют о том, что более чем у 20% детей г. Минска содержание свинца в крови также превышает допустимый уровень.

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

### Элементы химического анализа

#### ГЛАВА 10

##### Биомедицинское значение химического анализа

Химический анализ является методом химии как науки и позволяет устанавливать качественный и количественный состав вещества. В соответствии с этим в химическом анализе различают методы обнаружения (качественный анализ) и определения (количественный анализ).

*Качественный анализ* предназначен для качественного обнаружения вещества, элементов (ионов) и функциональных групп.

*Количественным анализом* устанавливают количество элементов (ионов), функциональных групп в веществе или веществ в материалах.

По сложности анализируемого объекта различают: элементный анализ (обнаружение и определение элементов), функциональный (различных функциональных групп), молекулярный (отдельных химических соединений).

Вещества анализируют различными методами. Применяют химические, инструментальные и биологические методы анализа. Химические методы основаны на использовании химических реакций, эффект анализа наблюдается визуально. В инструментальных методах применяют аналитические приборы и аппараты, регистрирующие физические свойства веществ или изменение их свойств. Инструментальные методы делят на две группы: физические и физико-химические. Физическими методами измеряют физические свойства веществ — вращение плоскости поляризации, преломление светового луча в растворе, оптические спектры вещества и др. При использовании физических методов химическая реакция не проводится. В физико-химических методах анализа наблюдают изменения свойств, происходящие в ходе химической реакции. Чаще всего физико-химические методы анализа применяют для фиксирования окончания аналитической реакции, которое определяют по изменению оптических, электрохимических и других свойств среды. Биологические методы применяют в анализе биологически активных веществ. Например, антибиотики анализируют по их способности останавливать рост микроорганизмов.

Наиболее важный вид химического анализа для клинических врачей — биохимический. В биохимическом анализе анализируемыми объектами являются кровь, моча, спинномозговая жидкость, слюна и т. д. Так, определение в плазме крови ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  имеет важное значение, поскольку нормальный ритм сердца во многом зависит от соотношения их концентраций. С резко выраженной гиперкалиемией всегда сопряжена опасность остановки сердца. Полезную информацию об обмене кальция и фосфора в организме дает определение  $\text{Ca}^{2+}$  и фосфат-ионов в крови и моче. Гипофосфатемия обнаруживается у детей на ранней стадии развития. Среди d-элементов наиболее широкое клинико-диагностическое значение имеет определение в крови ионов меди, железа, кобальта, цинка и т. д. Например, определение  $\text{Fe}^{2+}$  в крови является необходимым для суждения об эффективности лечения больных железодефицитной анемией.

Для врачей санитарно-гигиенического профиля огромную роль играют такие прикладные виды химического анализа, как пищевой (анализ продуктов питания), санитарно-химический (анализ воздуха, воды, почвы) и токсикологический (обнаружение и определение токсических веществ).

Для фармацевтов прикладной областью является фармацевтический анализ, цель которого — определение качества лекарств, изготавливаемых медицинской промышленностью и аптеками. Фармацевтический анализ рассматривается фармацевтической химией, изучающей получение, свойства и методы химического анализа лекарственных препаратов. В фармацевтической аналитической службе используются также токсикологический и судебно-химический анализы, являющиеся содержанием токсикологической химии.

## Глава 11

### Основы качественного анализа

Качественный анализ позволяет устанавливать, из каких химических элементов состоит анализируемое вещество и какие ионы, группы атомов или

молекулы входят в его состав. При исследовании состава неизвестного вещества качественный анализ всегда предшествует количественному.

При определении содержания химических элементов в различных органах и тканях организма человека последние подготавливают для анализа путем минерализации органических веществ серной, азотной и хлорной кислотами. Полученный минерализат анализируют на содержание различных элементов.

### ***11.1. Методы качественного анализа***

Для обнаружения и определения веществ проводят химические реакции в сухом виде или в растворе. Испытания сухим путем проводятся при высокой температуре (пирохимический метод) или при нормальных условиях (метод растирания порошков).

При пирохимическом методе исследуемое вещество на конце платиновой проволоки, один конец которой запаян в стеклянную палочку, вносят в бесцветное пламя горелки. По окрашиванию пламени судят о наличии в пробе (твердое вещество или раствор) определенных ионов. Если данное вещество, например, окрашивает бесцветное пламя горелки в ярко-желтый цвет, то это указывает на присутствие натрия в исследуемом веществе.

Метод растирания порошков основан на образовании окрашенных соединений в результате реакции между двумя твердыми веществами. Так, если растирать сульфат кобальта (II) с роданидом аммония, то образуется комплексное соединение кобальта, окрашенное в синий цвет:



При растирании солей аммония с известью образуется аммиак, который легко определить по специфическому запаху или с помощью смоченной красной лакмусовой бумажки:



Красная лакмусовая бумажка синееет в присутствии аммиака.

Реакции, проводимые сухим путем, в качественном анализе являются *вспомогательными* и применяются главным образом для предварительного испытания веществ. Главную роль играют реакции, проводимые *мокрым путем*, происходящие между веществами в водных растворах. Исследуемое вещество должно быть предварительно растворено в дистиллированной воде или кислотах. В качестве растворителей чаще всего используют соляную и азотную кислоты, реже – царскую водку (смесь из 3 объемов концентрированной соляной кислоты и 1 объема концентрированной азотной кислоты) и растворы щелочей. Одни вещества легко растворяются при обычной температуре, другие – при нагревании.

Некоторые химические вещества определенного состава кристаллизуются в характерной для данного вещества форме. Для обнаружения таких веществ применяют микрокристаллоскопический анализ, в котором используют зависимость формы и физических свойств кристаллов от их состава. При проведении микрокристаллоскопического анализа на предметное стекло



**Чувствительность реакции** характеризуется минимальным количеством определяемого компонента или минимальной его концентрацией в растворе, при которых с помощью данного реагента этот компонент может быть обнаружен.

**Предельная концентрация  $C_{\min}$**  — это минимальная концентрация вещества в растворе, при которой данная реакция еще дает положительный результат. *Предельное разбавление  $G$*  — величина, обратная предельной концентрации. Предельную концентрацию выражают отношением  $1:G$ , которое показывает, в какой массе растворителя должна содержаться одна массовая часть вещества, чтобы внешний эффект был еще заметен. Например, для реакции  $\text{Cu}^{2+}$  с аммиаком предельное разбавление равно 250 000 и предельная концентрация  $1:250\ 000$ , что означает возможность открыть ионы меди в растворе, содержащем 1 г  $\text{Cu}^{2+}$  в 250 000 г воды. Реакция считается тем чувствительнее, чем больше предельное разбавление.

Чувствительность реакции зависит от многих условий: кислотности среды, температуры, ионной силы раствора и др., поэтому каждую аналитическую реакцию следует проводить в строго определенных условиях. Если не соблюдать требуемых условий, то реакция может или совсем не пойти, или пойти в нежелательном направлении.

Среди аналитических реакций различают специфические.

**Специфическая реакция** — это аналитическая реакция, свойственная только данному иону. Это, например, реакция обнаружения иона  $\text{NH}_4^+$  действием щелочи в газовой камере, синее окрашивание крахмала при действии йода и некоторые другие реакции. При наличии специфических реакций можно было бы открыть любой ион непосредственно в пробе исследуемой смеси, независимо от присутствия в ней других ионов. Обнаружение ионов специфическими реакциями в отдельных пробах всего исследуемого раствора в произвольно выбранной последовательности называется *дробным анализом*.

Отсутствие специфических реакций для большинства ионов делает невозможным проведение качественного анализа сложных смесей дробным методом. Для таких случаев разработан *систематический анализ*. Он состоит в том, что смесь ионов с помощью особых групповых реагентов предварительно разделяют на отдельные группы. Из этих групп каждый ион выделяют в строго определенной последовательности, а потом уже открывают характерной для него аналитической реакцией.

Реактивы, позволяющие в определенных условиях разделять ионы на аналитические группы, называются *групповыми реагентами*. В основе использования групповых реагентов лежит избирательность их действия. В отличие от специфических избирательные (или селективные) реакции проходят с несколькими ионами или веществами. Например, ионы  $\text{Cl}^-$  образуют осадки с катионами  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , следовательно, эта реакция является селективной для указанных катионов, а соляная кислота  $\text{HCl}$  может использоваться в качестве группового реагента аналитической группы, включающей эти катионы.

Применение групповых реагентов предоставляет большие удобства при исследовании состава сложных смесей, так как при этом задача анализа распадается на ряд более простых. Если же какая-либо группа полностью отсутствует, ее групповой реагент не даст с анализируемым раствором ожидаемого осадка. В таком случае нет смысла проводить реакции на отдельные ионы этой группы.

### 11.3. Аналитическая классификация катионов

В основу классификации ионов в аналитической химии положено различие в растворимости образуемых ими солей и гидроксидов, позволяющее отделять (или отличать) одни группы ионов от других.

Существуют разные системы группового разделения ионов: сероводородная, кислотнo-основная, аммиачно-фосфатная, тиацетамидная и др. Наибольшее распространение получили сульфидная и кислотнo-основная классификации.

**Сульфидная классификация** основана на различной растворимости в воде сульфидов, хлоридов, карбонатов и гидроксидов (табл.11.2.).

Табл.11.2. Сульфидная классификация катионов

Группа катионов	Катионы	Групповой реагент
<b>I</b>	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Отсутствует
<b>II</b>	$\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии $\text{NH}_4\text{OH}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}$
<b>III</b>	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии $\text{NH}_4\text{OH}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}$
<b>IV</b>	$\text{Cu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	$\text{H}_2\text{S}$ в присутствии $\text{HCl}$
<b>V</b>	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	$\text{HCl}$

Основным недостатком сероводородного метода является необходимость работы с сероводородом из-за его токсичности и неприятного запаха.

В нашем случае классификация катионов описывается по кислотнo-основному методу.

**Кислотно-основной метод анализа** катионов основан на различной растворимости в воде хлоридов, сульфатов и гидроксидов, а также растворимости последних в избытке раствора гидроксида натрия или в водном растворе аммиака. Соляная и серная кислоты, раствор  $\text{NaOH}$  и водный раствор аммиака являются групповыми реагентами. В этом методе классификации катионы делят на шесть групп (табл.11.3).

Табл.11.3. Кислотно-основная классификация катионов

Группа катионов	Катионы	Групповой реагент	Краткая характеристика осадка
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Отсутствует	—
II	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	HCl	Хлориды нерастворимы в воде и в разбавленных растворах кислот
III	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Сульфаты нерастворимы в воде и в разбавленных растворах кислот
IV	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$	NaOH (избыток)	Гидроксиды растворимы в избытке гидроксида натрия
V	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	NaOH или раствор аммиака*	Гидроксиды нерастворимы в избытке гидроксида натрия и аммиака
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Водный раствор аммиака (избыток)	Гидроксиды нерастворимы в NaOH, но растворимы в избытке аммиака

\*В настоящем пособии в качестве группового реагента V аналитической группы катионов используется раствор аммиака.

#### 11.4. Аналитическая классификация анионов

Анионы образуются в основном р-элементами и некоторыми d-элементами (Cr, Mn). Большинство р- и d-элементов имеет переменные степени окисления и способны образовывать анионы, различающиеся по своим окислительно-восстановительным свойствам. Вследствие этого анионы можно разделить на анионы – окислители ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и др.), анионы – восстановители ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и др.) и нейтральные анионы, не проявляющие ни восстановительных, ни окислительных свойств ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и др.). В анионах – окислителях кислотообразующий элемент проявляет высокую степень окисления, в анионах – восстановителей — низкую степень окисления. В концентрированной серной кислоте сульфат – анион имеет свойства только окислителя. Некоторые анионы ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) в зависимости от условий проведения реакции проявляют свойства как окислителя, так и восстановителя.

Классификация анионов основывается в большинстве случаев на различиях в растворимости солей бария и серебра соответствующих кислот (табл. 11.4)

Табл.11.4. Классификация анионов

Номер группы	Характеристика группы	Анионы, образующие группу	Групповой реагент
I	Соли бария труднорастворимы в воде	$\text{SO}_4^{2-}$ (сульфат-ион), $\text{SO}_3^{2-}$ (сульфит-ион), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (тиосульфат-ион), $\text{PO}_4^{3-}$ (фосфат-ион) <hr/> $\text{AsO}_4^{3-}$ (арсенат-ион), $\text{AsO}_3^{3-}$ (арсенит-ион), $\text{BO}_2^-$ (борат-ион) или $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (тетраборат-ион), $\text{CrO}_4^{2-}$ (хромат-ион) или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (дихромат-ион), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (оксалат-ион), $\text{CO}_3^{2-}$ (карбонат-ион)	$\text{BaCl}_2$ в нейтральном или слабощелочном растворе
II	Соли серебра труднорастворимы в воде и разбавленной $\text{HNO}_3$	$\text{Cl}^-$ (хлорид-ион), $\text{Br}^-$ (бромид-ион), $\text{I}^-$ (йодид-ион), $\text{S}^{2-}$ (сульфид-ион), $\text{SCN}^-$ (роданид-ион) и др.	$\text{AgNO}_3$ в присутствии $\text{HNO}_3$
III	Соли бария и серебра растворимы в воде	$\text{NO}_3^-$ (нитрат-ион), $\text{NO}_2^-$ (нитрит-ион), $\text{CH}_3\text{COO}^-$ (ацетат-ион)	Группового реагента нет

В отличие от катионов анионы в большинстве случаев не мешают открытию друг друга. Поэтому обычно открытие анионов ведут дробным методом, т.е. в отдельных порциях исследуемого раствора. В соответствии с этим при анализе анионов групповые реагенты применяют не для разделения групп, а лишь для их обнаружения. Понятно, что если установлено отсутствие данной группы, то нет смысла проводить реакции на отдельные входящие в нее анионы. Таким образом, проведение групповых реакций значительно облегчает анализ анионов.

*Экспериментальная работа. Групповые реакции катионов и анионов*

**Цель работы:** выполнить реакции катионов II–VI и анионов I – II аналитических групп с групповыми реагентами и охарактеризовать свойства образующихся в этих реакциях осадков.

**Задание:** результаты опытов внести в сводные таблицы аналитических реакций катионов и анионов (табл. 11.5 и 11.6); отметить окраску, характерную для водного раствора, содержащего обнаруженный ион.

Табл.11.5. Аналитические реакции катионов

Группа катионов	Катионы	Групповой реагент	Осадок с групповым реагентом (формула, цвет)	Реагенты для открытия данного иона	Внешний эффект реакции
I	$K^+, Na^+, NH_4^+$	Отсутствует			
II	$Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}$	HCl			
III	$Ba^+, Sr^{2+}, Ca^{2+},$	$H_2SO_4$			
IV	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}$	NaOH (избыток)			
V	$Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}$	Водный раствор аммиака			
VI	$Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$	Водный раствор аммиака (избыток)			

*Ход работы. Групповые реакции катионов*

**Вторая аналитическая группа катионов.** К раствору солей катионов II группы добавляют равный объем 2М раствора соляной кислоты. Записывают уравнения реакций образования белых осадков  $AgCl$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $PbCl_2$ . Осадок  $AgCl$  темнеет на свету в результате фотолиза и восстановления  $Ag^+$  до  $Ag$ . Осадок  $AgCl$  легко растворяется в растворе аммиака. Осадок  $Hg_2Cl_2$  при действии на него  $NH_3$  чернеет вследствие образования ртути. Осадок  $PbCl_2$  растворяется в горячей воде.

Формулы осадков и их цвет записывают в табл.11.5.

Табл.11. 6. Аналитические реакции анионов

Группа катионов	Анионы	Групповой реагент	Осадок с групповым реагентом (формула, окраска, цвет)	Реагенты для открытия данного иона	Внешний эффект реакции
I	$SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}$	$BaCl_2$ в нейтральной или слабощелочной среде			
II	$Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}$	$AgNO_3$ в присутствии $HNO_3$			
III	$NO_3^-, NO_2^-$	Нет			

Делают вывод о том, можно ли отличить друг от друга катионы II аналитической группы по внешнему виду осадков, образующихся при действии группового реагента.

**Третья аналитическая группа катионов.** Групповой реагент (разбавленная серная кислота) образует белые кристаллические осадки сульфатов  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ . Осадки сульфатов не растворяются в кислотах и щелочах. В таблице 11.6 записывают формулы осадков и их цвет.

**Четвертая аналитическая группа катионов.** Групповым реагентом на катионы четвертой аналитической группы является раствор  $\text{NaOH}$ , в избытке которого гидроксиды катионов, обладающие амфотерными свойствами, растворяются с образованием гидроксокомплексов  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ . Записывают в таблицу 11.5. формулы образующихся гидроксокомплексов и цвет образующихся растворов.

**Пятая аналитическая группа катионов.** В качестве группового реагента можно использовать либо раствор гидроксида натрия, либо раствор аммиака. В обоих случаях образуются гидроксиды:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Эти осадки не растворяются в избытке раствора гидроксида натрия и в растворе аммиака.

Записывают формулы образующихся гидроксидов и цвет в таблицу 11.5.

**Шестая аналитическая группа катионов.** Групповой реагент – избыток водного раствора аммиака. Образующиеся вначале гидроксиды растворяются в избытке аммиака с образованием окрашенных аммиачных комплексов (катионы гексаамминкадмия (II) и тетраамминртути (II) – бесцветные).

Записывают формулы образующихся аммиачных комплексов и их цвет в таблицу 11.5.

### Групповые реакции анионов

**Первая аналитическая группа анионов.** К растворам натриевых солей серной, сернистой, угольной и фосфорной кислот добавляют равный объем раствора группового реагента  $\text{BaCl}_2$ .

Исследуйте растворимость образовавшихся осадков в соляной кислоте, обращая внимание на полноту растворения осадков, выделение газов, их запах.

В табл. 11.6 записывают формулу каждого осадка, указывают его цвет и способность растворяться в соляной кислоте.

Делают вывод о том, можно ли отличить друг от друга анионы I аналитической группы по внешнему виду осадков, образующихся при действии группового реагента, и по отношению этих осадков к соляной кислоте.

**Вторая аналитическая группа анионов.** К растворам хлорида, бромиды и йодида калия или натрия и сульфида аммония добавляют такие же объемы разбавленной азотной кислоты и группового реагента  $\text{AgNO}_3$ .

В табл. 11. 6 записывают формулы образовавшихся осадков и указывают их цвет.

Делают вывод о том, какие анионы II аналитической группы можно отличить друг от друга по внешнему виду осадков, образующихся при действии реагента.

### Основные вопросы темы

1. Химический анализ и его значение для практической медицины и медико-биологических исследований.
2. Аналитические реакции. Чувствительность и специфичность аналитических реакций.
3. Дробный и систематический методы качественного анализа.
4. Аналитическая классификация катионов и анионов. Групповые реагенты.

## Глава 12

### Химико-аналитические свойства ионов s-элементов

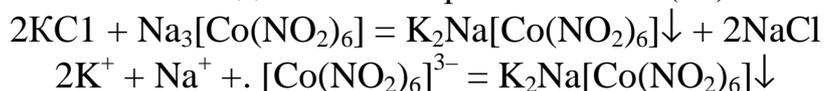
#### 12.1. Ионы s-элементов IA группы

Катионы натрия и калия относятся к I аналитической группе, которая характеризуется отсутствием группового реагента, т. е. реагента, способного осаждать все катионы этой группы из их растворов.

Следует иметь в виду, что приведенные ниже реагенты, используемые для исследования растворов на содержание в них ионов калия и натрия, дают аналогичный эффект с катионом аммония. Поэтому использование этих реагентов возможно после предварительного испытания раствора на содержание в нем катиона аммония.

#### Реакция обнаружения катиона калия $K^+$

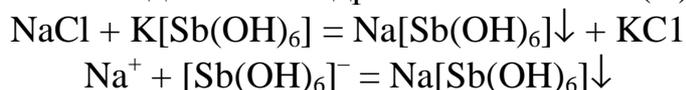
Гексанитрокобальтат (III) натрия  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  образует с ионами калия желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата (III) калия-натрия:



Обнаружение иона  $K^+$  с помощью гексанитрокобальтата (III) натрия проводят в нейтральном и слабощелочном растворах, так как в щелочной среде и в присутствии сильных кислот реагент разлагается.

#### Реакция обнаружения катиона натрия $Na^+$

Гексагидроксоантимонат (V) калия  $K[Sb(OH)_6]$  образует с ионом натрия белый кристаллический осадок гексагидроксоантимоната (V) натрия:



Для ускорения выпадения осадка внутренние стенки пробирки потеряют стекланной палочкой.

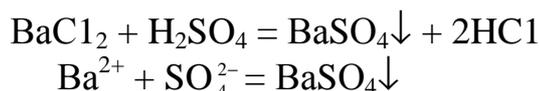
Обнаружение иона  $Na^+$  с помощью гексагидроксоантимоната (V) калия проводят в нейтральном или слабощелочном растворе, так как кислоты разлагают реагент, а щелочи растворяют осадок  $Na[Sb(OH)_6]$  с образованием хорошо растворимой средней соли.

#### 12.2. Ионы s-элементов IIA группы

Катионы кальция, бария и стронция относятся к III аналитической группе. Групповым реагентом для них является разбавленная серная кислота. Осадки сульфатов этих катионов не растворяются в кислотах и щелочах. Катион магния  $Mg^{2+}$  относится к пятой группе катионов, групповым реагентом для этого иона является раствор аммиака.

### Реакции обнаружения катиона бария $Ba^{2+}$

**Действие группового реагента.** Серная кислота образует с ионами бария осадок белого цвета, который не растворяется в разбавленных минеральных кислотах и щелочах:



В концентрированной серной кислоте этот осадок частично растворяется вследствие образования  $Ba(HSO_4)_2$ .

**Реакция обнаружения.** Дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  образует с раствором соли бария желтый осадок  $BaCrO_4$ , нерастворимый в уксусной кислоте, в отличие от хромата стронция (хромат кальция хорошо растворяется в воде):

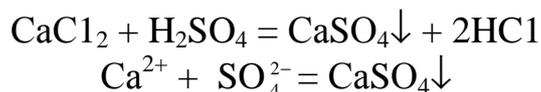


Реакцию проводят при избытке  $CH_3COONa$ , который реагирует с образующимися ионами  $H^+$ , смещая равновесие вправо вследствие образования малодиссоциированной уксусной кислоты:

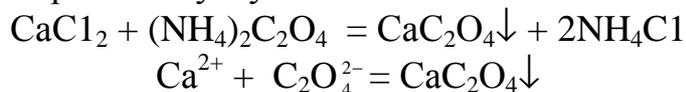


### Реакции обнаружения катиона кальция $Ca^{2+}$

**Действие группового реагента.** Серная кислота в разбавленных растворах образует при взаимодействии с ионами кальция белые игольчатые кристаллы:



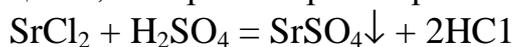
**Реакция обнаружения.** Оксалат аммония  $(NH_4)_2C_2O_4$  образует с раствором соли кальция белый кристаллический осадок, растворимый в соляной, но не растворимый в уксусной кислоте:



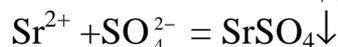
Аналогичный осадок дают ионы  $Ba^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ . Поэтому этой реакцией можно обнаружить  $Ca^{2+}$  только при отсутствии ионов бария и стронция.

### Реакции обнаружения катиона стронция $Sr^{2+}$

**Действие группового реагента.** Серная кислота образует с ионами стронция осадок белого цвета, который не растворяется в кислотах и щелочах:



**Реакция обнаружения.** Насыщенный раствор гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (гипсовая вода) образует с ионами  $Sr^{2+}$  белый осадок сульфата стронция:



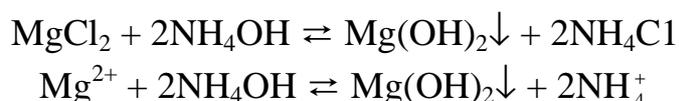
Однако при действии гипсовой воды ион стронция дает не обильный осадок, а только помутнение, появляющееся не сразу из-за образования пересыщенного раствора. Появление осадка ускоряют нагреванием.

Реакция служит для обнаружения  $\text{Sr}^{2+}$  только при отсутствии  $\text{Ba}^{2+}$ , который с гипсовой водой вызывает помутнение, появляющееся сразу, так как растворимость  $\text{BaSO}_4$  меньше растворимости  $\text{SrSO}_4$  ( $K_s^0(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_s^0(\text{SrSO}_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$ ).

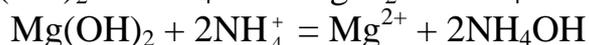
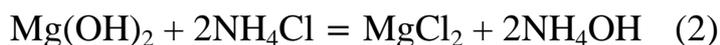
Гипсовая вода не образует осадков с растворами солей кальция ни на холоду, ни при нагревании. Этим ион  $\text{Ca}^{2+}$  отличается от ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ .

### Реакции обнаружения катиона стронция $\text{Mg}^{2+}$

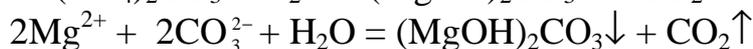
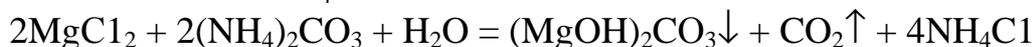
**Действие группового реагента.** Гидроксид аммония образует с растворами солей магния белый аморфный осадок гидроксид магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ :



Осадок растворяется в кислотах (1) и растворах аммонийных солей (2):



**Реакция обнаружения.** Карбонат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  с раствором соли магния образует белый аморфный осадок основной соли  $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ , растворимый в избытке  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и кислотах.



### 12.3. Анализ растворов на содержание катионов s-элементов

В качестве учебно-исследовательской работы по химии s-элементов следует определить, какой катион s-элемента содержится в предложенном растворе. Каждый анализируемый раствор может содержать один из шести изученных катионов s-элементов, которые относятся к I ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), к III ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) или V ( $\text{Mg}^{2+}$ ) аналитической группе.

Анализ раствора проводится по следующему плану.

1. Проба на принадлежность катиона исследуемого раствора к I, III или V аналитической группе с помощью групповых реагентов: серной кислоты (III группа) и аммиака (V группа).

2. Если при действии серной кислоты выпал белый осадок, то исследуемый раствор содержит катион III аналитической группы, который следует открывать в такой последовательности:

- а) проба на катион  $\text{Ba}^{2+}$
- б) проба на катион  $\text{Sr}^{2+}$
- в) проба на катион  $\text{Ca}^{2+}$ .

Все последующие пробы выполняют только в том случае, если предыдущая проба дала отрицательный результат.

3. Если при действии серной кислоты осадок не выпал, но белый осадок выпал при добавлении раствора аммиака, то исследуемый раствор содержит катион V аналитической группы. В отдельной порции раствора открывают ион магния  $Mg^{2+}$ .

4. Если при действии  $H_2SO_4$  и  $NH_4OH$  осадок не выпал, то исследуемый раствор содержит катион I аналитической группы, т.е.  $K^+$  или  $Na^+$ . Доказывают наличие одного из этих ионов, выполнив соответствующие аналитические реакции.

В отчете об анализе раствора следует:

1) описать внешний эффект каждой пробы и сделать вывод на основании этого внешнего эффекта;

2) для найденного в растворе катиона s-элемента в ионной форме записать уравнение реакции с групповым реагентом (катионы группы) и аналитической реакции обнаружения ионов.

Ситуационные задачи по химико-аналитическим свойствам катионов s-элементов даны в табл. 12.1. Определите, какой катион элемента содержится в каждом из предложенных растворов.

**Табл. 12.1. Результаты качественного анализа растворов, содержащих катионы s – элементов**

№ реагента	Реагент	Раствор № 1 бесцветный	Раствор № 2 бесцветный	Раствор № 3 бесцветный	Раствор № 4 бесцветный	Раствор № 5 бесцветный
1	$H_2SO_4$	Осадка нет	Белый осадок	Белый осадок	Белый осадок	Осадка нет
2	$NH_4OH$	Осадка нет	Осадка нет	Осадка нет	Осадка нет	Белый осадок
3	$K_2Cr_2O_7$ в присутствии и $CH_3COONa$	—	Желтый осадок	Осадка нет	—	Осадка нет
4	$CaSO_4$ (насыщенный)	—	Белый осадок (выпадает сразу)	Осадка нет	Помутнение после нагревания раствора	
5	$(NH_4)_2C_2O_4$	Осадка нет	Осадок растворяется в $CH_3COOH$	Осадок не растворяется в $CH_3COOH$	Осадок белый, растворяется в $CH_3COOH$	Белый осадок
6	$(NH_4)_2CO_3$	Осадка нет	Белый осадок	Белый осадок	Белый осадок	Белый аморфный осадок, растворяется в избытке $NH_4Cl$

7	Характерная реакция открытия иона	С $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ –ярко-желтый осадок	См. реагент 3	См. реагент 5	См. реагент 4	См. реагент 6
---	-----------------------------------	---	------------------	------------------	------------------	------------------

Приведем эталон решения ситуационной задачи.

**Задача.** При качественном анализе образца раствора, предназначенного для внутривенного введения, получены следующие результаты аналитических проб.

- 1) При добавлении раствора соляной кислоты осадка нет.
- 2) При добавлении раствора гидроксида натрия осадка нет.
- 3) При добавлении раствора серной кислоты выпадает белый осадок, который не растворяется в разбавленных растворах кислот.
- 4) При добавлении раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в присутствии  $\text{CH}_3\text{COONa}$  желтого осадка нет.
- 5) При нагревании исследуемого раствора с насыщенным раствором  $\text{CaSO}_4$  помутнения раствора не наблюдается.
- 6) При добавлении раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  выпадает белый мелкокристаллический осадок, который не растворяется в уксусной кислоте даже при кипячении.

Определяют, катион какого элемента содержится в исследуемом растворе. Какие физиологические воздействия может оказать внутривенное введение этого раствора?

**Решение.** Для решения задачи следует обратиться к справочным таблицам «Растворимость оснований и солей в воде» и таблице 11.3 «Кислотно-основная классификация катионов».

Согласно результатам проб 1 и 2, в растворе содержится катион III аналитической группы, к которой относятся катионы s-элементов IIА группы периодической системы.

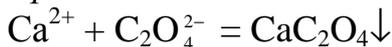
Внешние эффекты проб 4 и 5 говорят об отсутствии в растворе катионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ . Белый мелкокристаллический осадок, образовавшийся в пробе 6, может быть только оксалатом кальция. Значит, исследуемый раствор соли содержит катион  $\text{Ca}^{2+}$ .

Записывают уравнения реакций.

Проба 3:



Проба 6:



### Основные вопросы темы

1. Положение s-элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.
2. Электронные и электронно-структурные формулы строения атомов и ионов s-элементов.
3. Валентность и степень окисления s-элементов.

4. Закономерности изменения атомных, ионных радиусов и относительной электроотрицательности атомов s-элементов I и II аналитических групп.

5. Химические свойства s-элементов (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, способность к комплексообразованию).

6. Важнейшие соединения s-элементов (оксиды, пероксиды, гидроксиды, соли) и их свойства. Гидролиз солей.

7. Биологическая роль ионов s-элементов в организме человека.

8. Аналитические реакции на ионы s-элементов.

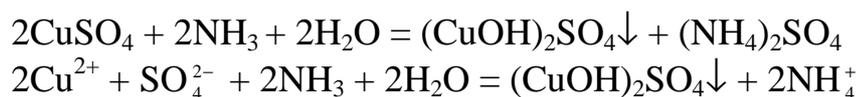
## Глава 13

### Химико-аналитические свойства ионов d-элементов

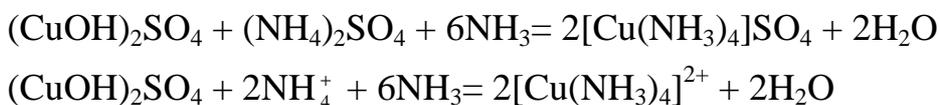
#### 13.1. Ионы d-элементов IB группы

##### Реакции обнаружения ионов меди $\text{Cu}^{2+}$

**Действие группового реагента (избыток аммиака).** Раствор аммиака вначале осаждает из раствора соли меди (II) голубовато-зеленую основную соль. Например, в случае сульфата меди (II):

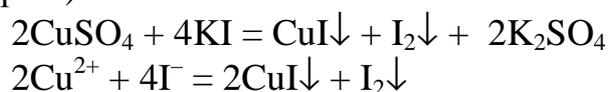


При дальнейшем добавлении аммиака осадок растворяется. Раствор приобретает интенсивно синюю окраску:



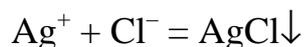
При подкислении раствора комплексное соединение разрушается, а окраска раствора становится голубой.

**Обнаружение катиона меди (II).** В результате реакции иодида калия с солями меди (II) образуется грязно-желтый осадок, содержащий  $\text{CuI}$  (белый) и  $\text{I}_2$  (бурый):



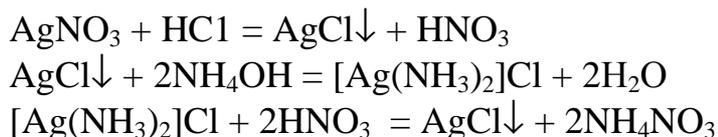
##### Реакции обнаружения ионов серебра $\text{Ag}^+$

**Действие группового реагента  $\text{HCl}$ .** Соляная кислота образует с растворами солей  $\text{Ag}^+$  практически нерастворимый в воде белый осадок хлорида серебра  $\text{AgCl}$ :



**Обнаружение катиона серебра.** Соляная кислота и растворы ее солей (т.е. хлорид-ионы  $\text{Cl}^-$ ) образуют с растворами солей  $\text{Ag}^+$  практически нерастворимый в воде белый осадок хлорида серебра  $\text{AgCl}$ , который хорошо растворяется в избытке раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; при этом образуется растворимая в воде комплексная соль серебра – хлорид диаминсеребра. При последующем действии азотной кислоты комплексный ион разрушается и хлорид серебра

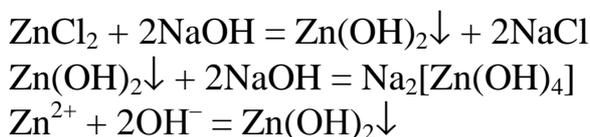
снова выпадает в осадок (эти свойства солей серебра используются для его обнаружения):



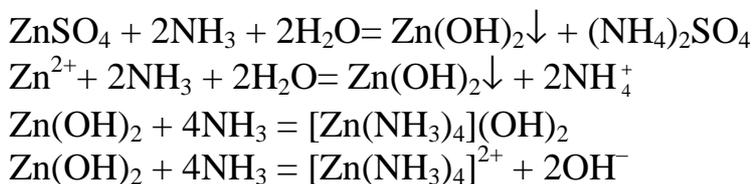
### 13.2. Ионы d-элементов IIВ, VIВ и VIIВ группы

#### Реакции обнаружения ионов цинка $\text{Zn}^{2+}$

**Действие группового реагента гидроксида натрия (избыток).** Раствор гидроксида натрия осаждает из водных растворов солей  $\text{Zn}^{2+}$  осадок гидроксида цинка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  белого цвета, проявляющий амфотерные свойства. В избытке щелочи осадок растворяется с образованием бесцветного раствора комплексной соли тетрагидроксоцинката натрия  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ :



**Обнаружение катиона цинка  $\text{Zn}^{2+}$ .** При действии аммиака на растворы солей цинка образуется белый осадок  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , который растворяется в избытке реактива и в солях аммония с образованием комплексного иона.



#### Реакции обнаружения ионов $\text{Cr}^{3+}$

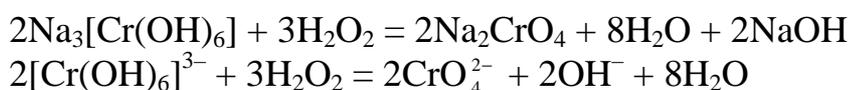
**Действие группового реагента гидроксида натрия (избыток).** Гидроксид натрия осаждает из растворов солей  $\text{Cr}^{3+}$  серо-зеленого цвета гидроксид хрома  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  серо-зеленого цвета, обладающий амфотерными свойствами:



Избыток  $\text{NaOH}$  растворяет осадок с образованием изумрудно-зеленого раствора комплексной соли гексагидроксохромата (III) натрия:

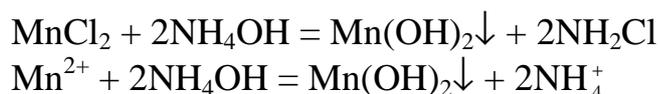


**Обнаружение катиона хрома (III).** Пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде окисляет соли хрома (III) в хромат-ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  желтого цвета:

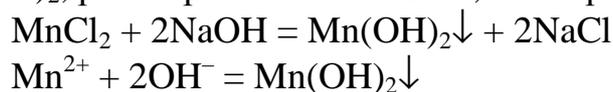


#### Реакции обнаружения ионов марганца $\text{Mn}^{2+}$

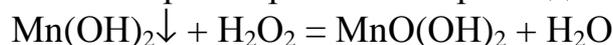
**Действие группового реагента раствора аммиака.** Под действием раствора аммиака выпадает белый осадок  $Mn(OH)_2$ . Осадок растворяется в кислотах, но не растворяется в избытке щелочи и аммиака:



**Действие гидроксидов щелочных металлов.** Растворы гидроксидов щелочных металлов ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) образуют с растворами солей  $Mn^{2+}$  (растворы солей  $Mn^{2+}$  имеют бледно-розовый цвет) белый осадок гидроксида марганца (II)  $Mn(OH)_2$ , растворимый в кислотах, но не растворимый в щелочах:



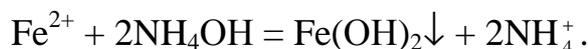
Осадок  $Mn(OH)_2$  кислородом воздуха постепенно окисляется до бурого оксида-гидроксида марганца (IV)  $MnO(OH)_2$ , который также легко образуется при окислении растворов  $Mn^{2+}$  пероксидом водорода  $H_2O_2$ :



### 13.3. Ионы d-элементов VIIIВ группы

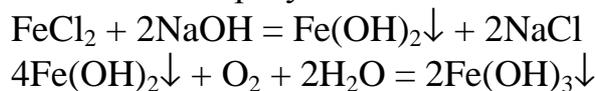
#### Реакции обнаружения ионов железа $Fe^{2+}$

**Действие группового реагента раствора аммиака.** Вызывает образование белого осадка  $Fe(OH)_2$ . Окраска осадка с течением времени изменяется до зеленой, а затем образуется красно-бурый  $Fe(OH)_3$ .

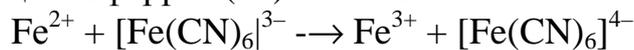


Осадок  $Fe(OH)_2$  растворяется в кислотах и не растворяется в избытке щелочи и аммиака.

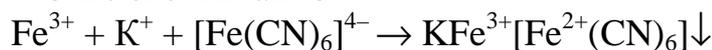
**Действие гидроксидов щелочных металлов.** Растворы гидроксидов щелочных металлов ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) осаждают из растворов солей  $Fe^{2+}$  гидроксид железа (II)  $Fe(OH)_2$ , который в обычных условиях на воздухе имеет грязно-зеленоватый цвет в результате частичного окисления до  $Fe(OH)_3$ :



**Действие гексацианоферрата (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ .** Гексацианоферрат (III) калия окисляет  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ :



Образовавшиеся ионы  $Fe^{3+}$  образуют с анионами гексацианоферрата (II) новый комплексный анион:

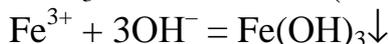
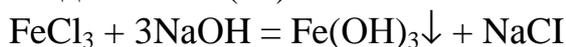


Соединение  $KFe^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]$  носит название «турнбулевой сини» из-за темно-синего цвета.

Реакция проводится в кислой среде для подавления гидролиза солей железа. Осадок разлагается щелочами. Реакция является самой чувствительной на ионы  $Fe^{2+}$ .

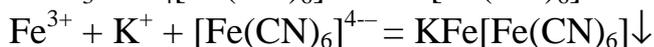
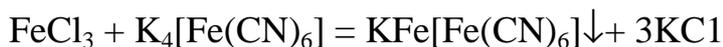
#### Реакции обнаружения ионов железа $Fe^{3+}$

**Действие группового реагента раствора аммиака.** При действии раствора аммиака на растворы соли железа (III) выпадает красно-бурый осадок гидроксида железа (III):

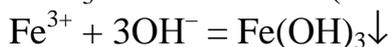
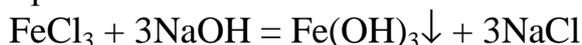


Осадок растворяется в кислотах.

**Действие гексацианоферрата (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .** Гексацианоферрат (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  образует с растворами солей  $\text{Fe}^{3+}$  (имеет желтую окраску) темно-синий осадок гексацианоферрата (II) железа (III) («берлинскую лазурь»), который, по данным рентгеноструктурного анализа, идентичен «турнбулевой сини»:

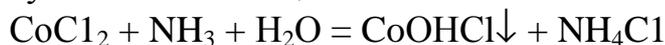


**Действие гидроксидов щелочных металлов.** Растворы гидроксидов щелочных металлов (NaOH, KOH) образуют с растворами солей  $\text{Fe}^{3+}$  красно-бурый осадок гидроксида железа (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , практически не обладающий амфотерными свойствами:

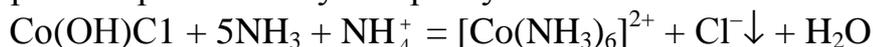


### Реакции обнаружения ионов кобальта $\text{Co}^{2+}$

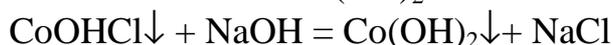
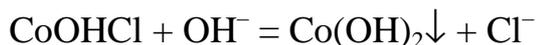
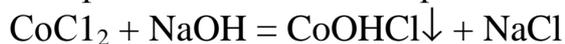
**Действие группового реагента раствора аммиака (избыток).** Аммиак при взаимодействии с ионами кобальта (II) сначала образует малорастворимую основную соль синего цвета:



При дальнейшем добавлении аммиака осадок растворяется. Раствор приобретает грязно-желтую окраску.

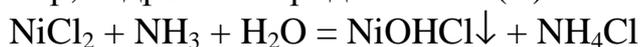


**Действие гидроксидов щелочных металлов.** Растворы щелочей (NaOH, KOH) образуют с растворами солей  $\text{Co}^{2+}$  (имеют розовую окраску) синий осадок основной соли гидроксохлорида кобальта  $\text{CoOHCl}$ , который в избытке щелочи переходит в осадок гидроксида кобальта (II) розового цвета:



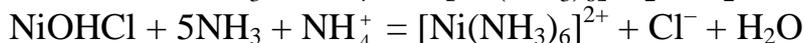
### Реакции обнаружения ионов никеля $\text{Ni}^{2+}$

**Действие группового реагента раствора аммиака (избыток).** Аммиак сначала образует с солями никеля (II) осадок основной соли зеленого цвета, например, гидроксохлорида никеля (II):

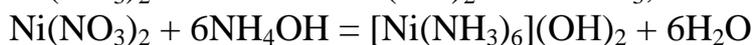




При дальнейшем добавлении аммиака этот осадок растворяется с образованием аммиачного комплекса никеля (II) синего цвета:



**Действие гидроксидов щелочных металлов.** Растворы гидроксидов щелочных металлов (NaOH, KOH) образуют с растворами солей  $\text{Ni}^{2+}$  (имеют зеленую окраску) зеленый осадок гидроксида никеля (II)  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , растворимый в избытке раствора аммиака с образованием соли комплексного катиона – гексаамминникеля (II) синего цвета:



### 13.4. Анализ растворов на содержание катионов d-элементов

В качестве учебно-исследовательской работы по химии d-элементов следует определить, какой катион d-элемента содержится в растворе, предложенном преподавателем. Каждый анализируемый раствор может содержать один из девяти изученных катионов d-элементов, которые относятся ко II ( $\text{Ag}^+$ ), IV ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), V ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) и VI ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) аналитическим группам.

Анализ раствора проводится по следующему плану.

1. Отмечают окраску раствора и делают вывод о возможном присутствии или отсутствии в нем некоторых катионов. Следует иметь в виду, что растворы солей серебра и цинка – бесцветны, растворы солей хрома (III) и никеля (II) – зеленые; растворы солей Fe(II) имеют бледно-зеленую окраску, Fe(III) – желто-оранжевую, Mn(II) – бледно-розовую окраску. Разбавленные растворы солей Fe(II) и Mn(II) бесцветны. Растворы солей меди (II) имеют синюю окраску, Со (II) – розовую.

2. Проба на катион  $\text{Ag}^+$  групповым реагентом II группы (выполняется, если исследуемый раствор бесцветный).

3. Проба на катион V аналитической группы с помощью группового реагента раствора аммиака. При добавлении раствора аммиака наблюдается выпадение осадка, который не растворяется в избытке раствора аммиака. Делают вывод о присутствии катиона V аналитической группы.

4. Если в пробе 3 произошло растворение осадка при дальнейшем добавлении раствора аммиака, то делают вывод о присутствии катиона VI группы.

Все последующие пробы нужно выполнять только в том случае, если предыдущая проба дала отрицательный результат.

5. Сопоставив окраски исследуемого раствора и осадка с групповым реагентом, делают вывод о том, какой катион содержится в предложенном для анализа растворе. Вывод подтверждают выполнением характерной для этого иона аналитической реакции.

В отчете об анализе каждого раствора следует:

1) указать окраску исследуемого раствора;

2) описать внешний эффект каждой пробы и сделать вывод на основании этого внешнего эффекта;

3) для найденного в растворе катиона d-элемента в ионной форме записать уравнение реакции с групповым реагентом и аналитической реакции открытия иона.

Ситуационные задачи по химико-аналитическим свойствам катионов d-элементов даны в табл. 13.1.

**Табл. 13.1. Результаты качественного анализа растворов, содержащих катионы d – элементов**

Номер реагента	Реагент	Раствор № 1 бесцветный	Раствор № 2 желто-оранжевый	Раствор № 3 бесцветный	Раствор № 4 бесцветный или бледно-розовый	Раствор № 5 бесцветный или бледно-зеленый
1	HCl	Белый осадок растворяется в избытке NH <sub>4</sub> OH	Осадок нет	Осадок нет	Осадок нет	Осадок нет
2	NaOH избыток	—	Осадок красноватый, не растворяется в избытке щелочи	Белый осадок, растворимый в избытке щелочи	Белый, темнеющий осадок. Не растворяется в избытке щелочи	Бледно-зеленый осадок, рыжеющий на воздухе; не растворяется в избытке NaOH
3	NH <sub>4</sub> OH	—	Осадок красноватый, не растворимый в избытке NH <sub>4</sub> OH	Белый осадок, растворимый в избытке NH <sub>4</sub> OH	Белый осадок, темнеет на воздухе, не растворимый в избытке NH <sub>4</sub> OH	Бледно-зеленый осадок, рыжеющий на воздухе; не растворимый в избытке NH <sub>4</sub> OH
4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Осадок нет	Осадок нет	Осадок нет	Осадок нет	Осадок нет
5	Характерная реакция открытия	HCl, NH <sub>4</sub> OH, HNO <sub>3</sub> ; осадок выпадает, растворяется и	C K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] – темно-синий осадок	См. реагент 2,3	Белый гидроксид, бурет при добавлении	C K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] – темно-синий

	я иона	снова выпадает			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	осадок
--	--------	-------------------	--	--	-------------------------------	--------

Определите, какой катион элемента содержится в каждом из предложенных растворов.

Приведем эталон решения ситуационной задачи.

**Задача.** Раствор мочи больного с пищевым отравлением после подготовки к анализу имел зеленоватую окраску. Аналитические пробы дали следующие результаты:

- 1) При добавлении раствора соляной кислоты осадка нет
- 2) При добавлении раствора серной кислоты осадка нет
- 3) При добавлении раствора гидроксида натрия выпадает зеленоватый осадок, нерастворимый в избытке щелочи, но растворимый в избытке раствора аммиака.

4) При добавлении раствора аммиака сначала образуется осадок зеленого цвета, растворимый в избытке аммиака с образованием синего раствора.

Определите, соединение, какого катиона вызвало отравление больного.

**Решение.** Зеленоватую окраску исследуемого раствора, могут обуславливать следующие катионы d-элементов, относящиеся к IV, V и VI аналитической группам соответственно: Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>.

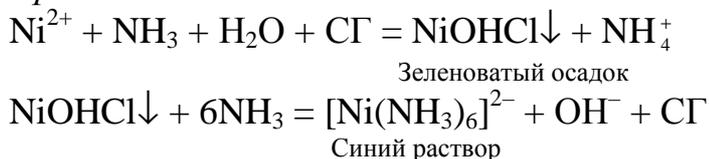
Согласно результатам проб 1—3, в растворе содержится катион VI аналитической группы. Проба 3 исключает присутствие катиона хрома (Cr<sup>3+</sup>), так как он должен был образовывать серо-зеленый осадок амфотерного гидроксида. Результат пробы 3 свидетельствует об основном характере гидроксида открываемого катиона. Синее окрашивание раствора в пробе 4 приводит к заключению, что отравление больного вызвано солями никеля, так как соли железа (II) с аммиаком образуют осадок гидроксида, нерастворимый в избытке аммиака.

Запишем уравнения реакций.

*Проба 3:*



*Проба 4:*



### **Основные вопросы темы**

1. Положение d-элементов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева

2. Электронные и электронно-структурные формулы строения атомов элементов.

3. Химические свойства d-элементов (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, способность к комплексообразованию).

4. *Важнейшие соединения d-элементов (оксиды, гидроксиды, соли) и их свойства. Гидролиз солей. Распространенность в природе.*

5. *Биологическая роль d-элементов в организме человека и применение их соединений в медицине.*

6. *Типичные аналитические реакции катионов d-элементов.*

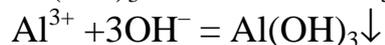
## Глава 14

### Химико-аналитические свойства ионов p-элементов

#### 14.1. Ионы p-элементов IIIA и IVA групп

##### Реакции обнаружения ионов алюминия $Al^{3+}$

**Действие группового реагента NaOH (избыток).** При приливании раствора гидроксида натрия к соли алюминия выпадает белый осадок гидроксида алюминия ( $Al(OH)_3$ ), который растворяется при дальнейшем приливании щелочи и образуется гидроксокомплекс:

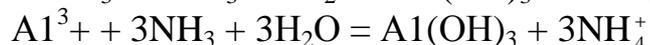


Кристаллический хлорид аммония  $NH_4Cl$  или насыщенный раствор этой соли, взятый в избытке, осаждает  $Al(OH)_3$  из щелочного раствора, содержащего гидроксокомплекс:



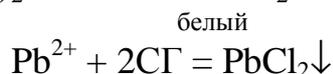
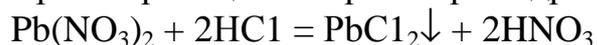
При этом  $Al(OH)_3$  в присутствии  $NH_4Cl$  не растворяется, так как  $K_s^0(Al(OH)_3)$  – является небольшой величиной.

**Действие раствора аммиака.** При добавлении раствора аммиака к раствору соли алюминия выпадает белый осадок гидроксида алюминия, который не растворяется в избытке реактива:

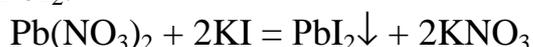


##### Реакции обнаружения ионов свинца $Pb^{2+}$

**Действие группового реагента HCl.** При действии соляной кислоты на ионы  $Pb^{2+}$  образуется белый осадок хлорида свинца, растворяющийся при нагревании в воде и не растворяющийся в растворе гидрата аммиака  $NH_4OH$ .

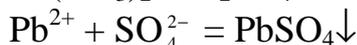
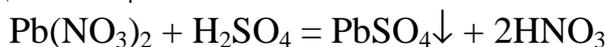


**Действие йодида калия KI.** Йодид калия KI образует с раствором солей свинца желтый осадок  $PbI_2$ :



Осадок растворяется при нагревании в воде и 2 М растворе уксусной кислоты. При медленном охлаждении раствора выпадают характерные золотистые чешуйки кристаллов  $PbI_2$ . Медленное охлаждение благоприятствует росту крупных кристаллов.

**Действие  $H_2SO_4$  и растворимых сульфатов.** Серная кислота и ее растворимые соли дают с растворами солей свинца белый осадок сульфата свинца  $PbSO_4$ :

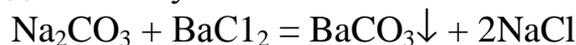


При нагревании в растворах щелочей осадок растворяется:

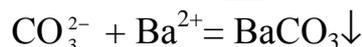


### Реакции обнаружения карбонат-ионов $CO_3^{2-}$

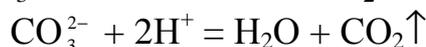
**Действие группового реагента  $BaCl_2$ .** При действии хлорида бария на ионы  $CO_3^{2-}$  образуется белый осадок карбоната бария, растворяющийся в кислотах с бурным выделением углекислого газа:



белый



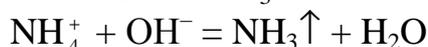
**Действие соляной кислоты  $HCl$ .** Важнейшей реакцией на карбонат-ион является реакция разложения карбонатов сильными кислотами. При этом с шипением выделяются пузырьки диоксида углерода:



## 14.2. Ионы р-элементов VA группы

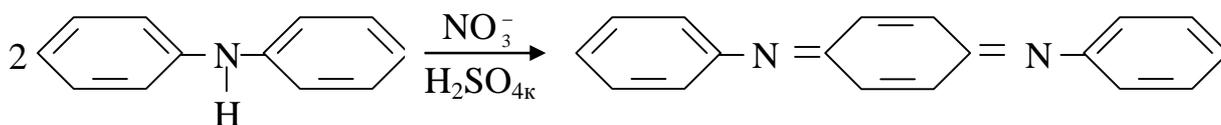
### Реакция обнаружения ионов аммония $NH_4^+$

Гидроксиды щелочных металлов выделяют из растворов солей аммония газообразный аммиак, который окрашивает влажную красную лакмусовую бумагу в синий цвет:



### Реакция обнаружения нитрат-ионов $NO_3^-$

Раствор дифениламина  $(C_6H_5)_2NH$  в концентрированной серной кислоте дает с нитрат-ионом интенсивно-синее окрашивание вследствие окисления дифениламина образующейся азотной кислотой.



### Реакции обнаружения нитрит-ионов $NO_2^-$

**Действие серной кислоты  $H_2SO_4$ .** Сильные кислоты вытесняют из нитритов слабую азотистую кислоту, которая из-за своей неустойчивости сразу разлагается на воду и оксиды азота ( $NO_2$  — бурого цвета):



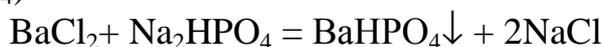
**Действие окислителей.** Перманганат калия  $KMnO_4$  в присутствии разбавленной серной кислоты обесцвечивается солями азотистой кислоты:



**Дифениламин** (уравнение реакции см. выше.) В отличие от нитрат-ионов нитрит-ионы взаимодействуют в среде с менее концентрированной серной кислотой с образованием такого же внешнего эффекта как и в случае нитрат-иона.

### Реакции обнаружения фосфат-ионов $PO_4^{3-}$

**Действие группового реагента  $BaCl_2$ .** Хлорид бария  $BaCl_2$  образует с раствором  $Na_2HPO_4$  белый осадок  $BaHPO_4$  растворимый в кислотах (кроме  $H_2SO_4$ ):



Если проводить реакцию в присутствии щелочей или аммиака, то ионы  $HPO_4^{2-}$  превращаются в  $PO_4^{3-}$  и осаждается средняя соль.

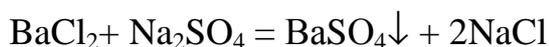
**Действие нитрата серебра  $AgNO_3$ .** Раствор нитрата серебра  $AgNO_3$  образует с растворами солей фосфорной кислоты желтый осадок фосфата серебра, растворимый в азотной кислоте:



### 14.3. Ионы р-элементов VIA группы

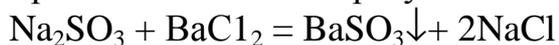
#### Реакция обнаружения сульфат-ионов $SO_4^{2-}$

Групповой реагент хлорид бария  $BaCl_2$  образует с растворами, содержащими сульфат-ионы, белый осадок  $BaSO_4$ , практически нерастворимый в кислотах:



#### Реакции обнаружения сульфит-ионов $SO_3^{2-}$

**Действие группового реагента  $BaCl_2$ .** При действии хлорида бария на соли сернистой кислоты образуется белый осадок, растворимый в кислотах:



**Действие соляной кислоты  $HCl$ .** Кислоты разлагают соли сернистой кислоты с выделением оксида серы (IV), имеющего характерный запах жженой серы:

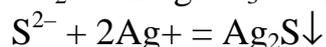
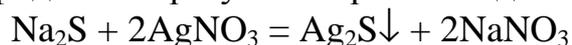


**Действие окислителей.** Окислители ( $I_2$ ,  $KMnO_4$ ) в кислой среде обесцвечиваются растворами солей сернистой кислоты вследствие восстановления:

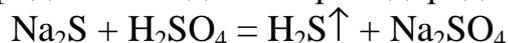


#### Реакции обнаружения сульфид-ионов $S^{2-}$

**Действие группового реагента  $\text{AgNO}_3$ .** При действии нитрата серебра на сульфид-ион образуется черный осадок сульфида серебра:



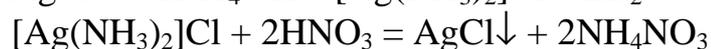
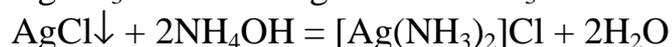
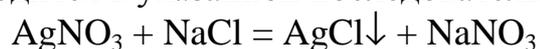
**Действие кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).** Кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) выделяют из сульфидов свободный сероводород с характерным запахом тухлых яиц:



#### 14.4. Ионы р-элементов VIIA группы

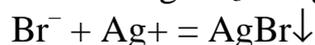
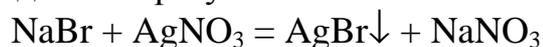
**Реакции обнаружения хлорид-ионов  $\text{Cl}^-$  групповым реагентом  $\text{AgNO}_3$  (рН 7)**

Хлорид-ионы образуют с групповым реагентом  $\text{AgNO}_3$  (рН 7) практически нерастворимый в воде осадок  $\text{AgCl}$ , который хорошо растворяется в избытке раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; при этом образуется растворимая в воде комплексная соль серебра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ . При последующем действии азотной кислоты комплексный ион разрушается и хлорид серебра снова выпадает в осадок. Это свойство солей серебра используется для его обнаружения. Реакция проводится в указанной последовательности в одной и той же пробирке:

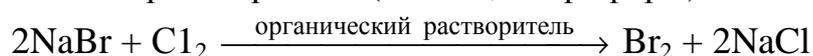


#### Реакции обнаружения бромид-ионов $\text{Br}^-$

**Действие группового реагента  $\text{AgNO}_3$ .** При действии нитрата серебра на бромид-ион образуется желтоватый осадок бромида серебра:

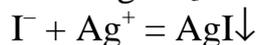
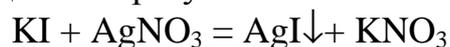


**Действие хлорной воды.** Хлорная вода при взаимодействии с растворами бромидов окисляет бромид-ион в молекулярный бром, который окрашивает органический растворитель (бензол, хлороформ) в желто-оранжевый цвет:

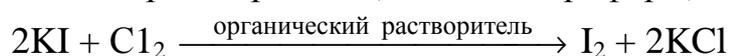


#### Реакции обнаружения йодид-ионов

**Действие группового реагента  $\text{AgNO}_3$ .** При действии нитрата серебра на йодид-ион образуется светло-желтый осадок йодида серебра:



**Действие хлорной воды.** Хлорная вода при взаимодействии с растворами йодидов окисляет йодид-ион в молекулярный йод, который окрашивает органический растворитель (бензол, хлороформ) в розово-фиолетовый цвет:



#### 14.5. Анализ растворов на содержание анионов, образованных р-элементами

В качестве учебно-исследовательской работы по химии р-элементов следует определить, какой анион содержится в растворе, предложенном

преподавателем. Анализируемый раствор может содержать один из изученных анионов, образованных р-элементами (см. табл. 11.6).

Анализ проводится по следующему плану.

1. Проба на анионы I группы групповым реагентом  $BaCl_2$  (в нейтральной или слабощелочной среде).

2. Проба на анионы II группы групповым реагентом  $AgNO_3$  (в присутствии  $HNO_3$ ). Проба выполняется, если в растворе нет анионов I группы.

3. Если две предыдущие пробы дали отрицательный результат, то анион исследуемого раствора относится к III аналитической группе.

4. Доказав принадлежность аниона к определенной аналитической группе, определите с помощью характерных реакций, какой это анион внутри группы.

В отчете о результатах анализа каждого раствора следует:

1) описать внешний эффект каждой пробы и сделать вывод на основании этого внешнего эффекта;

2) для найденного в растворе аниона в ионной форме записать уравнение реакции с групповым реагентом и уравнения аналитических реакций открытия иона.

Ситуационные задачи по химико-аналитическим свойствам р-элементов даны в табл. 14.1 и 14.2.

**Табл. 14.1. Результаты качественного анализа растворов, содержащих катионы р – элементов III–V групп периодической системы**

Номер реагента	Реагент	Раствор № 1 бесцветный	Раствор № 2 бесцветный	Раствор № 3 бесцветный
1	NaOH	На предметном стекле – белый осадок, растворимый в избытке щелочи	На предметном стекле осадка нет, лакмус синее	На предметном стекле – белый осадок, почти не растворимый в избытке щелочи
2	HCl	Осадка нет	Осадка нет	Белый осадок, не изменяется при добавлении $NH_4OH$
3	$H_2SO_4$	Осадка нет	Осадка нет	Белый осадок, не растворим в разбавленных кислотах, растворим в щелочах при нагревании
4	Раствор аммиака (избыток)	Белый осадок, растворимый частично в избытке реагента	—	Белый осадок
5	Характерная реакция открытия иона	NaOH (избыток), $NH_4Cl$ ; из раствора гидроксиокомплекса выпадает белый	См. реагент 1	С KI – ярко-желтый осадок

		осадок		
--	--	--------	--	--

Приведем эталон решения ситуационной задачи.

**Задача.** Необходимо определить анион натриевой соли, если при качественном анализе получены следующие внешние эффекты аналитических проб:

- 1) в водном растворе соли лакмус синееет;
- 2)  $BaCl_2$  – белый осадок, который частично растворяется в  $HCl$ ; при этом бурного выделения газа нет, но ощущается удушливый запах;
- 3) кислоты ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) - ощущается специфический удушливый запах выделяющегося газа;
- 4) растворы  $KMnO_4$  и йода (в присутствии  $H_2SO_4$ ) обесцвечиваются.

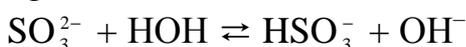
**Решение.** Определяемый анион принадлежит слабой кислоте, так как водный раствор натриевой соли этой кислоты вследствие гидролиза имеет щелочную реакцию и окрашивает лакмус в синий цвет (*проба 1*)

Согласно результатам пробы 2, это анион I группы, в которой только  $SO_3^{2-}$  обладает способностью обесцвечивать  $KMnO_4$  и  $I_2$  в кислой среде. Значит, исследуемая соль —  $Na_2SO_3$  (сульфит натрия).

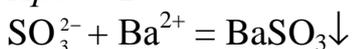
**Замечание.**  $BaSO_3$  как соль слабой кислоты растворяется в сильных кислотах. Частичное растворение осадка в пробе 2 вызвано окислением сульфит-иона до сульфата, который с  $BaCl_2$  образует нерастворимый в кислотах осадок  $BaSO_4$ .

Запишем уравнения реакций.

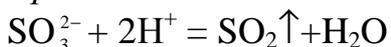
*Проба 1:*



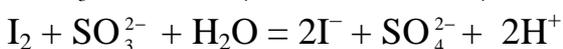
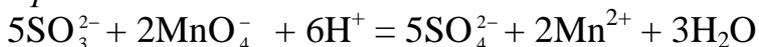
*Проба 2:*



*Проба 3:*



*Проба 4:*



### Основные вопросы темы

1. Положение p-элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.
2. Электронные и электронно-структурные формулы строения нейтральных атомов и ионов p-элементов.
3. Валентность и степень окисления p-элементов.
4. Закономерность изменения атомных, ионных радиусов и относительной электроотрицательности атомов p-элементов IIIA и IVA групп.

5. Химические свойства р-элементов (кислотно-основные, амфотерные, окислительно-восстановительные, способность к комплексообразованию, гидролиз).

6. Важнейшие соединения р-элементов (оксиды, гидратные соединения, соли и их свойства).

7. Биологическая роль ионов р-элементов в организме человека. Применение соединений р-элементов в медицине.

8. Аналитические реакции на ионы р-элементов.

Табл. 14.2. Результаты качественного анализа растворов, содержащих анионы, образованные *p* – элементами IV – VII групп периодической системы

Номер реагента	Реагент	Раствор № 1 бесцветный	Раствор № 2 бесцветный	Раствор № 3 бесцветный	Раствор № 4 бесцветный	Раствор № 5 бесцветный	Раствор № 6 бесцветный	Раствор № 7 бесцветный	Раствор № 8 бесцветный	Раствор № 9 бесцветный
1	BaCl <sub>2</sub> в нейтральной или слабощелочной среде	Осадка нет	Осадка нет	Осадка нет	Осадка нет	Белый осадок, растворимый в HCl с бурным выделением газа	Белый осадок, не растворимый в кислотах	Белый осадок, растворимый в кислотах без выделения газа	Осадка нет	Осадка нет
2	AgNO <sub>3</sub> в присутствии HNO <sub>3</sub>	Белый осадок, растворимый в NH <sub>4</sub> OH	Желтовато-белый осадок, плохо растворимый в NH <sub>4</sub> OH	Желтый осадок, не растворимый в NH <sub>4</sub> OH	Черный осадок	В среде HNO <sub>3</sub> осадок не выпадает	Осадка нет	В среде HNO <sub>3</sub> осадка нет	То же	То же
3	KMnO <sub>4</sub> в присутствии H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub> частично обесцвечивается при нагревании	KMnO <sub>4</sub> обесцвечивается	Окраска KMnO <sub>4</sub> исчезает, раствор становится коричневым	KMnO <sub>4</sub> обесцвечивается, в растворе белая муть	KMnO <sub>4</sub> не обесцвечивается	KMnO <sub>4</sub> не обесцвечивается	KMnO <sub>4</sub> не обесцвечивается	KMnO <sub>4</sub> не обесцвечивается	KMnO <sub>4</sub> обесцвечивается
4	Характерная реакция открытия иона	При обработке аммиачного раствора серебряной соли (см. реагент 2) азотной кислотой –	С хлорной водой – слой органического розово-фиолетовый	С хлорной водой – слой органического растворителя розово-фиолетовый	С H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> выделение бесцветного газа с запахом тухлых яиц	С H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> бурное выделение бесцветного газа без запаха	См. реагент 1	С AgNO <sub>3</sub> желтый осадок, растворяется в HNO <sub>3</sub> и NH <sub>4</sub> OH	С дефинил-амином – интенсивно-синее окрашивание	С H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> выделение бурого газа

		белый осадок								
--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--

## Глава 15

### Анализ неорганического соединения (соли)

Изучение качественного анализа и выполнение будущим медиком самостоятельного исследования состава неизвестного вещества не только закладывает теоретические основы изучения специальных дисциплин, связанных с выполнением анализов (например, токсикологическая химия, биохимия, клиническая химия, практически все дисциплины санитарно-гигиенического профиля), но и способствует развитию клинического мышления, так как постановка диагноза обязательно подразумевает этап дифференциального различения, т. е. выделения данного заболевания из совокупности заболеваний, близких по своей симптоматике.

Анализ соли сводится к обнаружению катиона и аниона. Для анализа дается соль, растворимая в воде и состоящая из одного катиона и одного аниона. Соль для анализа может быть дана в растворе или в сухом виде. Сухую соль растворяют в небольшом количестве воды при слабом нагревании.

По цвету раствора или внешнему виду соли можно ориентировочно установить присутствие ионов:  $\text{Cr}^{3+}$  – сине-зеленый;  $\text{Fe}^{2+}$  – бледно-зеленый;  $\text{Fe}^{3+}$  – желтоватый;  $\text{Cu}^{2+}$  – голубой;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – оранжевый и  $\text{CrO}_4^{2-}$  – желтый,  $\text{Co}^{2+}$  – розовый и  $\text{Ni}^{2+}$  – зеленый.

Анализ соли можно условно разделить на два этапа: 1) установление аналитической группы катиона и его обнаружение; 2) установление аналитической группы аниона и его обнаружение.

#### 1. Установление аналитической группы катиона.

##### Обнаружение катиона.

К анализируемому раствору добавляют несколько капель хлороводородной кислоты. Появление осадка указывает на присутствие катиона второй группы.

К отдельной порции анализируемого раствора добавляют несколько капель серной кислоты. Появление осадка свидетельствует о присутствии катиона третьей группы.

К анализируемому раствору добавляют по каплям раствор гидроксида натрия. При образовании осадка добавляют еще несколько капель и перемешивают стеклянной палочкой. Если осадок растворился, то катион относится к четвертой группе.

Если в избытке раствора гидроксида натрия осадок не растворился, то к отдельной порции анализируемого раствора приливают несколько капель концентрированного раствора аммиака. Если выпавший вначале осадок сразу же растворился, то катион принадлежит к шестой группе. Если же осадок не растворился, то катион принадлежит к пятой группе.

Отсутствие осадков с групповыми реактивами указывает на принадлежность катиона к первой группе.

После доказательства принадлежности катиона анализируемой соли определенной аналитической группе следует открыть этот катион с помощью

характерных реакций. При этом проводить систематический анализ нет необходимости, поскольку катион один и никакого разделения катионов проводить не надо.

## 2. Установление аналитической группы аниона.

### Обнаружение аниона.

Для открытия аниона большое значение имеет принадлежность к той или иной аналитической группе обнаруженного катиона. Например, если исследуемая соль растворима в воде и в ней открыт ион  $\text{Ag}^+$ , можно сделать вывод об отсутствии в составе соли всех анионов II группы и некоторых I группы ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ). В присутствии иона  $\text{Ba}^{2+}$  в растворе не могут находиться ионы  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

К определенным порциям анализируемого раствора добавляют несколько капель раствора хлорида бария  $\text{BaCl}_2$  и раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ . Если осадок в обоих случаях не образуется, то определяемый анион относится к третьей группе, которая не имеет группового реагента.

После определения группы аниона устанавливают с помощью характерных реакций, какой анион входит в состав определяемой соли.

По окончании анализа следует еще раз проверить соответствие обнаруженных вами катиона и аниона анализируемой соли тем внешним эффектам, которые вы наблюдали в каждой пробе.

## Глава 16

### Основы количественного анализа

В количественном анализе (как и в качественном) широко используются химические, физико-химические и физические методы анализа. Среди химических методов применяются гравиметрический (весовой), титриметрический (объемный) и газовый анализы. Из физико-химических методов анализа наибольшее практическое значение имеют оптические методы (фотометрия, турбидиметрия, нефелометрия и др.); электрохимические и хроматографические, а из физических — фотометрия пламени, эмиссионный спектральный и люминесцентный анализы.

В основе количественного анализа часто лежат те же химические реакции, которых применяются в качественном анализе. Однако не каждая реакция применима для количественного определения, несмотря на то, что она может являться очень чувствительной и специфической для данного иона в качественном анализе.

#### *16.1. Основные понятия в титриметрическом анализе и условия его проведения.*

Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реагента  $R$ , израсходованного на взаимодействие с определяемым веществом  $X$ :  $X + R \rightarrow P$ , где  $P$  – продукт реакции.

Ранее этот вид анализа называли объемным в связи с тем, что наиболее распространенным в практике способом количественных определений является точное измерение объема раствора известной концентрации, израсходованного

на реакцию с определяемым веществом X. Сейчас термин «объемный» не используют, так как понятие «титрование» имеет более широкий смысл: реагент, в принципе, можно добавлять не только в виде раствора, но и в виде порошка, таблеток или бумаги, пропитанной раствором реагента.

В основе титриметрического определения вещества лежит химическая реакция, которая происходит в результате смешивания двух растворов. К точно измеренному объему раствора вещества неизвестной концентрации или к точно взвешенной навеске определяемого вещества, растворенной в произвольном объеме воды, приливается раствор точно известной концентрации. Этот процесс называется *титрованием*. Раствор, который содержит вещество с неизвестной концентрацией, называется *анализируемым раствором*. Раствор точно известной концентрации называется *титрантом* или *рабочим раствором*. Химическая реакция заканчивается тогда, когда количество вещества эквивалента в добавленном растворе титранта равно количеству вещества эквивалента анализируемого вещества в растворе. Конец реакции называется точкой *стехиометричности* или *точкой эквивалентности*. Эта точка, называемая также конечной точкой титрования, в общем случае не совпадает с теоретически рассчитанной точкой эквивалентности.

Экспериментально конец титрования определяют по появлению или исчезновению окраски раствора, прекращению выделения осадка или же с помощью индикаторов.

**Индикаторы** – это вещества, которые способны изменять свою окраску в точке эквивалентности. Для определения точки эквивалентности можно использовать изменение различных физических свойств раствора: температуры, электрической проводимости, потенциала индикаторного электрода. Для применения таких методов необходима специальная аппаратура. При проведении титриметрического анализа надо прежде всего знать точную концентрацию титранта (понятие «точная концентрация» здесь условно, так как приходится иметь дело с приблизительными экспериментальными данными); точной будем называть такую концентрацию, которая в числовом выражении имеет 4 значащие цифры (например: 1,523; 0,01264; 0,3000).

Объемы титранта и анализируемого раствора должны быть точно известны. Для измерения объемов жидкостей с точностью до 0,01-0,03 мл необходимо пользоваться специальной мерной посудой – мерными колбами, пипетками, бюретками. Важно также правильно выбрать реакцию для определения и надежно фиксировать точку эквивалентности.

Рабочие растворы, или титранты, получают растворением хорошо очищенного исходного вещества в определенном объеме воды в мерной колбе и доводят водой до метки. Такие растворы можно приготовить только в том случае, если первичный стандарт, т. е. вещество, из которого готовят такой раствор, отвечает целому ряду требований: имеет хорошо известный состав, точно отвечающий химической формуле; устойчиво при хранении; легко растворяется в воде; обладает большой молярной массой (чем больше молярная масса данного исходного вещества, тем меньше ошибка при

взвешивании). Лишь немногие вещества удовлетворяют или почти удовлетворяют этим требованиям, и поэтому число веществ, пригодных в качестве первичных стандартов, ограничено.

Например, нельзя приготовить из точных навесок растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , так как эти исходные вещества могут содержать некоторое количество воды. Растворы  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$  поглощают  $\text{CO}_2$  и воду из воздуха, и их растворы также нельзя приготовить из точных навесок. Растворы этих веществ готовят с приблизительной концентрацией, а затем приготовленные растворы стандартизируют, т.е. устанавливают концентрацию точно. Эти растворы называются *вторичными стандартами*. Для их стандартизации применяют первичные стандарты. В качестве первичных стандартов используются декагидрат тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , оксалат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др.

Значительно сокращает затраты времени на приготовление стандартных растворов применение специальных ампул (фиксаналов), выпускаемых промышленностью. Фиксаналы содержат точно известное количество вещества. Растворение или разбавление содержимого фиксанала в мерной колбе позволяет сразу получить стандартный раствор.

В титриметрическом анализе химическая реакция между рабочим и анализируемым раствором должна отвечать следующим требованиям.

1. Практическое отсутствие обратимости. Если реакция обратима, то в точке эквивалентности смесь содержит и исходные вещества, и продукты.

2. Химическая реакция соответствует ее стехиометрическому уравнению и не образуются побочные продукты.

Химическая реакция протекает с большой скоростью. Капля добавленного рабочего раствора должна вступать в реакцию с анализируемым веществом за 1-3 с.

4. Возможность определения точки эквивалентности при анализе. В титриметрическом анализе чаще всего используют реакции, в которых при добавлении титранта к раствору анализируемого вещества точка эквивалентности легко обнаруживается. Проблема выбора способа фиксирования точки эквивалентности всегда решается применительно к конкретной методике.

Если реакция не удовлетворяет, хотя бы одному из перечисленных требований, она не может быть использована в титриметрическом анализе.

### ***16.2. Моль. Молярная масса. Химический эквивалент. Молярная масса эквивалента. Фактор эквивалентности.***

Единицей измерения количества вещества в СИ (система интернациональной) является моль. Моль ( $n$ ) – это такое количество вещества, которое содержит столько же частиц (атомов, молекул, ионов или других), сколько содержится атомов углерода в 0,012 кг (12 г) изотопа углерода –  $^{12}\text{C}$ . Количество вещества записывается как  $n(x)$ . Например,  $n(\text{KMnO}_4) = 0,2$  моль,  $n(\text{Ca}^{2+}) = 2$  моль. 1 моль  $\text{CaCl}_2$  содержит 1 моль  $\text{Ca}^{2+}$  ( $6,02 \cdot 10^{23}$  ионов кальция) и 2 моль  $\text{Cl}^-$  – ионов ( $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$  ионов хлора).

Масса порции вещества химическим количеством 1 моль получила название молярной массы. Молярная масса вещества X обозначается как M(X) и представляет собой отношение массы (m) вещества к его количеству n(x):

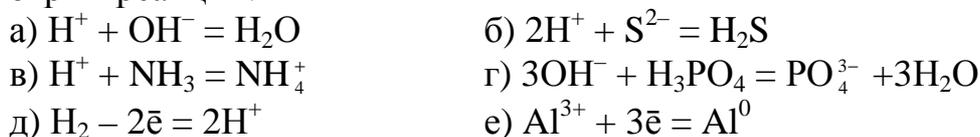
$$M(X) = \frac{m(x)}{n(x)} \quad (16.1)$$

Единицей молярной массы в СИ является кг/моль, но чаще используется г/моль. Например, M(Fe) = 56 г/моль, M(N<sub>2</sub>) = 28 г/моль.

В химических реакциях молярное соотношение реагирующих веществ не всегда соответствует 1:1. Оно определяется стехиометрическими коэффициентами. Например, в реакции 2NaOH + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O молярное соотношение будет 2:1.

При рассмотрении большинства химических реакций удобно пользоваться понятиями эквивалента и фактора эквивалентности. Однако, эти понятия химики избегают применять в реакциях комплексообразования и пользуются исключительно молярными массами. Поэтому в данном пособии понятие эквивалента используется только для веществ, участвующих в кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакциях.

Согласно IUPAC, эквивалент — это реальная или условная частица, которая эквивалентна одному иону водорода в конкретной кислотно-основной реакции или одному электрону в конкретной окислительно-восстановительной реакции. Реальная частица — это молекула, атом или ион, условная частица — определенная часть (половина, треть и т.д.) молекулы, атома или иона. Рассмотрим реакции:



В кислотно-основных реакциях (а—г) одному иону H<sup>+</sup> эквивалентны 1 ион OH<sup>-</sup>, 1/2 иона S<sup>2-</sup>, 1 молекула NH<sub>3</sub>, 1/3 молекулы H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. В окислительно-восстановительных реакциях (д, е) одному электрону эквивалентны 1/2 молекулы H<sub>2</sub>, 1/3 иона Al<sup>3+</sup>. Перечисленные частицы рассматриваются как эквиваленты веществ, участвующих в этих реакциях.

В другой формулировке эквивалент — это реальная или условная частица, которая в реакции обмена или окисления-восстановления взаимодействует с носителем одного элементарного заряда. Например, в реакции H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + OH<sup>-</sup> = H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O молекула H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> равна эквиваленту, так как она реагирует с одним ионом OH<sup>-</sup>. А в реакции H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 2OH<sup>-</sup> = HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 2H<sub>2</sub>O молекула H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> реагирует с двумя ионами OH<sup>-</sup>, значит, здесь эквивалент фосфорной кислоты равен 1/2 молекулы H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Молярная масса эквивалента вещества X — это масса одного моля эквивалента этого вещества, M<sub>3</sub>(X).

Между молярной массой M(X) и молярной массой эквивалента имеется соотношение:

$$M_3(X) = \frac{M(x)}{z} \quad (16.2)$$

где  $z$  – суммарный заряд обменивающихся в молекуле ионов для обменных реакций или число электронов, принятых либо отданных молекулой (атомом) вещества, для окислительно-восстановительных реакций. Величина  $1/z$  называется *фактором эквивалентности*.

**Фактор эквивалентности  $f_{\text{эКВ}}(X)$**  — это число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества  $X$  эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции. Это величина безразмерная, которую рассчитывают на основании стехиометрических коэффициентов конкретной реакции.

Фактор эквивалентности — меньше или равен единице, а  $z$  — всегда целое положительное число:

$$f_{\text{эКВ}}(X) = 1/z \leq 1 \quad (16.3)$$

С введением фактора эквивалентности молярная масса эквивалента вещества ( $X$ ) обозначается  $M(1/zX)$ . С учетом формул (16.2) и (16.3) молярная масса эквивалента вещества ( $X$ ) равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества ( $X$ ):

$$M(1/zX) = 1/z \cdot M(X) \quad (16.4)$$

Единица измерения молярной массы эквивалента вещества – кг/моль. Чаще используется г/моль. Например, молярная масса эквивалента  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в реакции:



равна:  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \cdot 106,0 \text{ г/моль} = 106,0 \text{ г/моль}$ . В реакции



молярная масса эквивалента равна:  $M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 \cdot 106,0 \text{ г/моль} = 53,0 \text{ г/моль}$ .

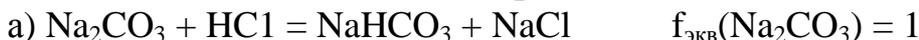
Количество вещества (в молях), в котором частицами являются эквиваленты, называется количеством вещества эквивалента  $n(1/z \cdot X)$ :

$$n(1/zX) = \frac{m(X)}{M(1/zX)} \quad (16.5)$$

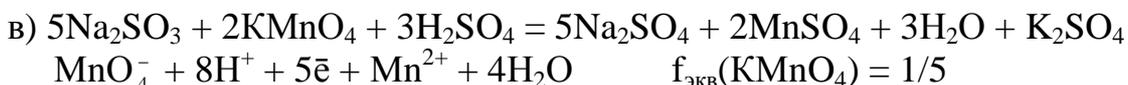
Фактор эквивалентности одного и того же вещества может иметь разные значения в разных реакциях.

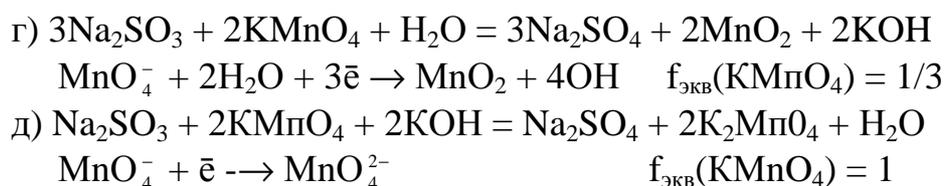
Разберем это на следующих примерах.

В кислотно-основных реакциях  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  можно нейтрализовать кислотой до кислой соли или до выделения  $\text{CO}_2$ :



В окислительно-восстановительных реакциях  $\text{KMnO}_4$  всегда является окислителем:





Продукт восстановления перманганата калия в реакциях (в—д) определяется кислотностью среды: чем ниже кислотность (выше pH) среды, тем слабее окислительная способность перманганата.

Из рассмотренных примеров следует, что при использовании терминов «эквивалент» и «фактор эквивалентности» вещества всегда необходимо указывать, к какой конкретной реакции они относятся.

Если требуется рассчитать количество вещества эквивалента безводной соды в ее навеске массой 5,3 г при проведении реакции с соляной кислотой до  $\text{CO}_2$  (см. уравнение реакции б), то пользуются уравнением (16.5):

$$n(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{5,3}{53} = 0,1 \text{ моль}$$

### 16.3. Способы выражения состава раствора

В титриметрическом анализе для выражения состава раствора используют молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента.

Молярная концентрация вещества  $C(X)$  – это количество вещества (моль), которое содержится в 1 л раствора. Рассчитывается как отношение количества вещества  $n(X)$ , содержащегося в растворе, к объему этого раствора  $V$ :

$$C(X) = \frac{n(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V} \quad (16.6)$$

где  $m(X)$  – масса растворенного вещества, г;  $M(X)$  – молярная масса растворенного вещества, г/моль. Молярную концентрацию выражают в моль/дм<sup>3</sup> (моль/л). Чаще всего применяется единица измерения моль/л. Если в 1 л раствора содержится 1 моль растворенного вещества, то раствор называется *молярным* (1М). Если в 1 л раствора содержится 0,1 моль или 0,01 моль растворенного вещества, то раствор соответственно называется *децимолярным* (0,1М), *сантимолярным* (0,01М).

Молярную концентрацию часто называют молярностью, хотя такой термин употреблять не рекомендуется, т.к. его можно перепутать с моляльностью.

**Молярная концентрация эквивалента** (ранее называлась нормальной концентрацией или нормальностью). Это количество вещества эквивалента, которое содержится в одном литре раствора. Она обозначается  $C(1/z \cdot X)$  или  $C_N$  и рассчитывается как отношение количества вещества эквивалента  $n(1/zX)$  в растворе к объему этого раствора ( $V$ ):

$$C(1/zX) = \frac{n(1/zX)}{V} = \frac{m(X)}{M(1/zX) \cdot V} = \frac{m(X)}{f_{\text{ЭКВ}}(X)M(X) \cdot V} \quad (16.7)$$

Единицы измерения молярной концентрации эквивалента такие же, как и для молярной концентрации. Чаще всего применяется единица измерения

моль/л. При одинаковой молярной концентрации эквивалента равные объемы растворов различных веществ содержат одинаковое число эквивалентов этих веществ.

При записи молярной концентрации эквивалента, например для  $\text{KMnO}_4$  в полуреакции  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ , используют такие формы:  $C(1/5\text{KMnO}_4) = 0,1$  моль/л, 0,1 н или 0,1 N раствор  $\text{KMnO}_4$  (децинормальный раствор  $\text{KMnO}_4$ ). Применять буквы «М», «н» и «N» для обозначения единиц концентрации растворов неправильно. Например, нельзя писать:  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$  М или  $C(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$  н.

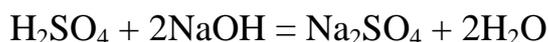
Если численные значения молярной концентрации и молярной концентрации эквивалента совпадают (это наблюдается в тех случаях, когда  $f_{\text{эКВ}}(\text{X}) = 1$ ), то употребляют слово «молярный». Например, для 1 М раствора КОН не следует применять выражение 1 н. КОН, а нужно использовать выражение 1 М КОН.

Количественная связь между молярной концентрацией вещества и его молярной концентрацией эквивалента выводится на основании уравнений (16.6) и (16.7). Разделив уравнение (16.6) на уравнение (16.7), получим:

$$f_{\text{эКВ}}(\text{X}) = \frac{C(\text{X})}{C(1/z\text{X})} \quad (16.8)$$

Количество вещества X, а следовательно, и его масса в объеме (л) раствора могут быть рассчитаны как из молярной концентрации, так и из его молярной концентрации эквивалента, исходя из уравнений (16.6, 16.7, 16.8).

К реакциям, протекающим в стехиометрических отношениях, применим закон эквивалентов. Поэтому, если реакция проведена до конца, число эквивалентов определяемого компонента равно числу эквивалентов реагента. Иными словами, моль эквивалента любой кислоты способен нейтрализовать моль эквивалента любого основания. Например, если реакция между серной кислотой и гидроксидом натрия идет по уравнению:



и концентрация реагирующих растворов выражается молярной концентрацией эквивалента, то для расчетов пользуются соотношением:

$$C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \quad (16.9)$$

где  $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$  и  $C(\text{NaOH})$  – концентрации растворов (моль/л),  $V(\text{H}_2\text{SO}_4)$  и  $V(\text{NaOH})$  – объемы растворов (л). Соотношение (16.9) представляет собой математическую запись закона эквивалентов и позволяет рассчитывать концентрации и объемы реагирующих веществ.

Одним из способов выражения состава раствора является массовая концентрация. Массовая концентрация имеющая размерность г/мл, называется *титром раствора*. Иными словами, титр  $T(\text{X})$  – это масса вещества, которая содержится в 1 мл раствора. Титр рассчитывается как отношение массы вещества X к объему V его раствора в миллилитрах:

$$T(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{V} \quad (16.10)$$

Вычислениями с помощью титра удобно пользоваться в лабораториях, где проводятся серийные анализы, что очень часто встречается в фармацевтической практике.

Связь между молярной концентрацией  $C(X)$ , молярной концентрацией эквивалента  $C(1/zX)$  и титром  $T(X)$  устанавливается с помощью уравнений (16.11, 16.12):

$$T(X) = \frac{C(X) \cdot M(X)}{1000} \quad (16.11)$$

$$T(X) = \frac{C(1/z \cdot X) \cdot M(1/z \cdot X)}{1000} \quad (16.12)$$

Для приготовления растворов определенной концентрации навеску рассчитывают по формуле:

$$m = \frac{C(1/z \cdot X) \cdot M(1/z \cdot X) \cdot V}{1000} \quad (16.13)$$

где  $C(1/zX)$  – молярная концентрация эквивалента;  $M(1/zX)$  – молярная масса эквивалента;  $V$  – объем раствора, мл.

В тех случаях, когда речь идет об отношении массы (или объема, или количества вещества) компонента к массе (или объему, или количеству вещества) всей системы, термин «концентрация» не употребляют, а говорят о «доле» — массовой, объемной или молярной. И выражают эту долю либо дробью, либо в процентах, принимая систему за единицу или за 100 %. Заметим, что все виды долей в отличие от видов концентрации представляют собой безразмерные величины.

Для обозначения доли компонента приняты следующие греческие буквы: массовая доля  $w$  (омега), объемная доля  $j$  (фи), молярная доля  $c$  (хи), причем

$$\omega(X) = m(X)/m; \quad (16.14)$$

$$\phi(X) = V(X)/V; \quad (16.15)$$

$$\chi(X) = n(X)/\sum n, \quad (16.16)$$

где  $m(X)$ ,  $m$  – массы компонента и всей системы соответственной  $V(X)$ ,  $V$  – объемы компонента и всей системы;  $n(X)$ ,  $\sum n$  – количество вещества компонента и всей системы. Обратим внимание на некоторые терминологически неправильные выражения. Например, мы говорим: «Раствор 20-процентной концентрации». Это выражение неверно, поскольку концентрация не выражается в процентах. Уберем слово «концентрация» и получим: «20 – процентный раствор». Это выражение грешит неоднозначностью (массовый процент, объемный процент, молярный процент). Остается одно: «Раствор с массовой долей растворенного вещества 20%».

Согласно современной терминологии моляльность также не является концентрацией. Моляльность раствора – это количество вещества ( в молях), растворенного в 1 кг растворителя. Она обозначается  $C_m(X)$  и рассчитывается

как отношение количества вещества X к массе растворителя ( $m_s$ ) в килограммах:

$$C_m(X) = \frac{n(X)}{m_s} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m_s} \quad (16.17)$$

Изменение температуры влияет на объем раствора и приводит к изменению концентрации, а моляльность не зависит от температуры. В аналитической химии моляльность используют редко.

#### 16.4. Способы титрования

По способу выполнения титрования различают прямое, обратное или косвенное титрование (метод замещения).

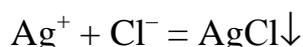
При *прямом* титровании к раствору определяемого вещества непосредственно добавляют титрант. Для проведения анализа по этому методу достаточно одного рабочего раствора. Например, для определения кислоты необходим рабочий раствор щелочи, для определения окислителя – раствор восстановителя.

При *обратном* титровании к раствору анализируемого вещества приливают известный объем первого титранта, взятого в заведомом избытке. После окончания реакции непрореагировавший первый титрант титруют вторым титрантом. Принцип эквивалентности устанавливает соотношение между количествами эквивалентов трех веществ и записывается в форме:

$$C_H(T_1) \cdot V(T_1) = C_H(X) \cdot V(X) + C_H(T_2) \cdot V(T_2)$$

Первый (добавленный в избытке) и второй титранты обозначены соответственно индексами 1 и 2.

Метод обратного титрования может применяться для определения хлорид-ионов. Известный объем рабочего раствора  $AgNO_3$ , взятого в избытке, добавляется к анализируемому раствору. Происходит реакция:

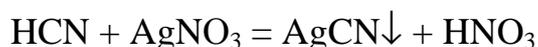


Избыток раствора  $AgNO_3$  определяют с помощью другого рабочего раствора — тиоцианата аммония  $NH_4SCN$ :

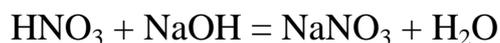


При *косвенном* титровании к анализируемому раствору приливается в избытке реагент, который реагирует с определяемым веществом. Затем один из продуктов реакции определяется титрованием.

Например, для определения циановодородной кислоты добавляют раствор  $AgNO_3$  в избытке. Происходит реакция:



Затем азотная кислота легко определяется с помощью рабочего раствора щелочи  $NaOH$ :

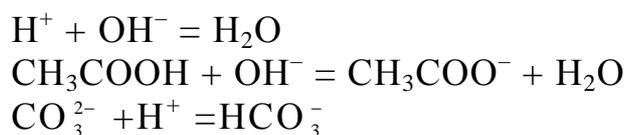


В этом случае слабая циановодородная кислота замещается в эквивалентных количествах сильной и принцип эквивалентности в этом случае записывается так же, как и для прямого титрования.

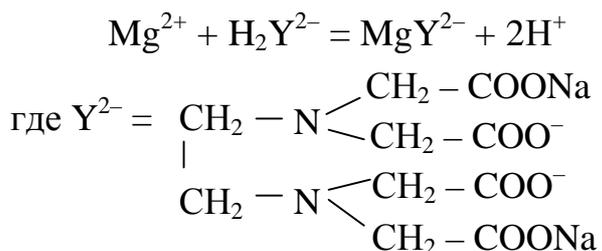
### 16.5. Классификация методов титриметрического анализа

В титриметрическом анализе используют реакции различного типа (кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования и т. д.), удовлетворяющие тем требованиям, которые предъявляются к титриметрическим реакциям. Отдельные титриметрические методы получили название по типу основной реакции, протекающей при титровании, или по названию титранта (например, в аргентометрических методах титрантом является раствор  $\text{AgNO}_3$ , в перманганатометрических — раствор  $\text{KMnO}_4$  и т. д.). По способу фиксирования точки эквивалентности выделяют методы титрования с цветными индикаторами, методы потенциометрического титрования, кондуктометрического, фотометрического и т. д. По классификации по типу основной реакции, протекающей при титровании, обычно выделяют следующие методы титриметрического анализа:

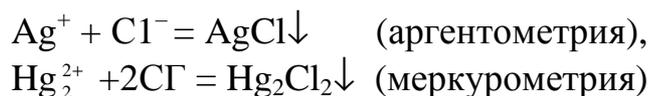
1) *методы кислотно-основного титрования*, основанные на реакциях, связанных с процессом передачи протона:



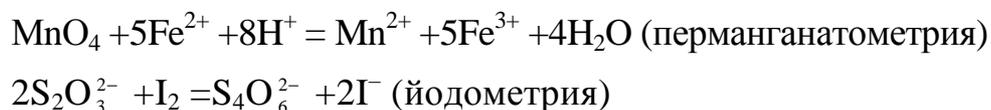
2) *методы комплексообразования*, использующие реакции образования координационных соединений (комплексометрия):

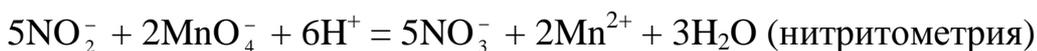


3) *методы осаждения*, основанные на реакциях образования малорастворимых соединений:



4) *методы окислительно-восстановительного титрования*, основанные на окислительно-восстановительных реакциях (оксидиметрия):





### 16.6. Измерение объемов растворов и посуда в титриметрическом анализе

Для точного измерения объемов в титриметрическом анализе

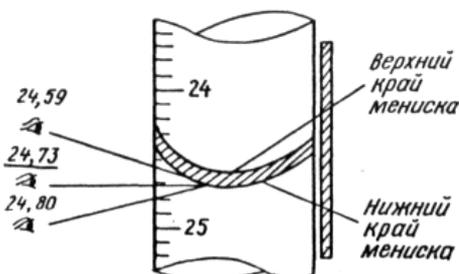


Рис.16.1. Отсчеты по бюретке при различных положениях глаза (правильный результат подчеркнут)

используются пипетки, бюретки и мерные колбы (рис. 16.2 – 16.4). Для не очень точных объемных измерений применяют цилиндры, мензурки и мерные пробирки. При измерении объемов глаз экспериментатора должен находиться на одном уровне с мениском отмериваемой жидкости. Прозрачные жидкости отмеривают по нижнему краю мениска, а окрашенные, например, раствор  $\text{KMnO}_4$  – по верхнему (рис.16.1.).

**Мерные пипетки** (рис.16.2.) применяются для отмеривания и переноса

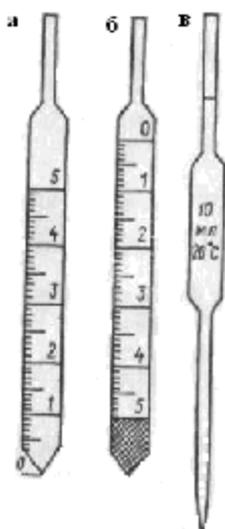


Рис.16.2. Пипетки:  
а, б – градуированные;  
в – пипетка Мора

заданного объема раствора из одного сосуда в другой. Они бывают двух типов: градуированные (емкостью 1,2,5,10 и 25 мл) и пипетки Мора с одной меткой (емкостью от 1 до 100 мл). Пипетки Мора имеет в средней части расширение, на котором указаны объем и температура калибровки пипетки. Выше расширения имеется круговая метка. Наполнение пипетки производится всасыванием раствора с помощью резиновой груши, плотно насаженной на верхний конец пипетки. Хранят пипетки в специальных штативах в вертикальном положении.

В биохимических исследованиях и клиническом анализе часто применяют градуированные и неградуированные микропипетки на 0,1 и 0,2 мл.

**Бюретки** – это градуированные стеклянные трубки. Они применяются, как и пипетки, для измерения объемов растворов. В нижней части трубки имеется стеклянный кран (см. рис. 16.3, а) или резиновая трубка с Шарповым затвором (см. рис. 16.3 в) или с зажимом (см. рис. 16.3 б). В резиновую трубку вставляют стеклянную трубку, которая заканчивается узким капилляром. Бюретку укрепляют вертикально в штативе и отсчет делений ведут сверху вниз. Объем бюреток составляет от 10 до 100 мл (макробюретки) и от 1 до 5 мл (микробюретки). В зависимости от объема и диаметра бюретки цена делений составляет от 0,01 до 0,1 мл. Бюретку наполняют раствором сверху через воронку.



Рис.16.3. Бюретки:  
а – с краном;  
б – с зажимом;  
в – с шариковым затвором

Имеются также различные устройства для наполнения бюреток.

**Мерные колбы** (см. рис. 16.4.) применяются для приготовления растворов точных концентраций. Это плоскодонные колбы с длинным узким горлышком, на котором имеется круговая метка. На широкой части колбы указан объем (25,50,100,200,250,500,1000,2000 мл) раствора, который можно приготовить при определенной температуре.

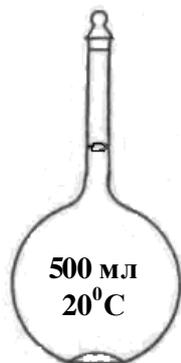


Рис. 16.4. Мерная колба

Сухие навески (в том числе содержимое фиксаля) вносят в мерную колбу через воронку, смывая затем остаток вещества с воронки (и ополаскивая ампулу фиксаля) дистиллированной водой. Доведение объема раствора до метки производят осторожно, а последние капли жидкости вблизи метки добавляют с помощью глазной пипетки. Если жидкость оказалась налита выше метки, то раствор первичного стандарта или приготовленный из фиксаля, считается испорченным.

После доведения объема жидкости в колбе до метки (по нижнему краю мениска) колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор в колбе, несколько раз перевертывая ее вверх дном.

Посуда, используемая в химическом анализе должна быть химически чистой. Перед работой химическую посуду тщательно моют моющими смесями, например, хромовой смесью (раствор  $K_2Cr_2O_7$  в концентрированной  $H_2SO_4$ ), спиртовым раствором щелочи или водным содовым раствором. Затем посуду многократно ополаскивают сначала водопроводной водой, а затем дистиллированной. Убедившись в том, что вода смачивает внутренние стенки ровным слоем (если же на стенках собираются капли, то мытье повторяют), затем химическую посуду 2—3 раза ополаскивают тем раствором (особенно пипетки, бюретки), с которым собираются работать.

### **Основные вопросы темы**

1. Титриметрический анализ, его методы и задачи.
2. Классификация методов титриметрического анализа.
3. Требования к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе.
4. Стандартные растворы. Первичные стандарты и требования, предъявляемые к ним. Вторичные стандарты.
5. Расчеты в титриметрическом анализе.

### **16.7. Экспериментальные работы**

**Работа 1.** Измерение объемов растворов в титриметрическом анализе.

**Цель работы:** ознакомиться с мерной посудой, используемой в титриметрическом анализе, и приобрести навыки работы с ней.

**Посуда:** мерные колбы, пипетки Мора и градуированные, резиновые груши, бюретки, воронки; на столе преподавателя — мензурка, цилиндры и мерные пробирки, микробюретка.

### Ход работы

**Задание 1.** Зарисовать образцы мерной посуды в лабораторном журнале (см. рис. 16.2 – 16.4.)

**Задание 2.** Наполнить мерную колбу (см. рис. 16.4) водой до метки.

В мерную колбу наливают воду с помощью воронки, причем вода в узком горлышке колбы должна быть налита ниже круглой метки или быть вблизи метки. До метки воду добавляют осторожно с помощью глазной пипетки.

**Задание 3.** Отмерить 10,00 мл воды пипеткой Мора.

Для отбора воды пипеткой Мора поступают следующим образом:

1. Опускают пипетку до дна емкости в содой и с помощью резиновой груши заполняют пипетку водой на 3 – 4 см выше метки.

2. Снимают грушу и быстро закрывают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем. Подняв пипетку из воды, удаляют капли раствора с внешней ее стороны фильтровальной бумагой.

3. Чуть-чуть ослабив давление указательного пальца и приподняв его дают возможность жидкости медленно стекать в склянку с водой до тех пор, пока нижний мениск воды не коснется метки пипетки. Вновь плотно закрывают отверстие пипетки и осторожно переносят ее в заранее приготовленный сосуд (например, в колбу для титрования).

4. Держат пипетку вертикально, отнимают от ее отверстия указательный палец, дают возможность воде свободно вытекать. Когда вся жидкость из пипетки Мора вытечет, касаются кончиком пипетки стенки колбы и ждут, пока остатки жидкости стекут в колбу.

**Замечание.** Выдувание оставшейся в кончике пипетки капли жидкости недопустимо, так как ее объем учтен при калибровке пипеток и не входит в номинальный объем жидкости, измеряемый пипеткой !

**Задание 4.** Отмерить 6,2 мл и 3,7 мл воды градуированными пипетками на 10 мл и 5 мл.

При работе с градуированными пипетками для предотвращения ошибок прежде всего внимательно рассматривают тип пипетки (см. рис. 16.2, а и б) и определяют цену деления на ее шкале. С помощью пипетки первого типа (рис.16.2, а) максимальный объем жидкости, на который рассчитана пипетка, отмеряют таким же способом, как и пипеткой Мора (см. рис. 16.2, в). Пипетка второго типа (рис. 16.2, б) в нижней части имеет неградуированный нерабочий объем и работают с ней только в области градуированной шкалы.

Для отбора требуемого объема воды с помощью градуированных пипеток поступают также, как и в случае пипетки Мора (см. задание 3)

**Задание 5.** Измерить объем одной капли, вытекающей из бюретки.

Для достижения высокой точности титрования нужно уметь делать отсчеты по бюретке и знать объем одной капли титранта, вытекающей из бюретки. Чтобы не допустить ошибки, каждое титрование начинают от нулевого отсчета шкалы бюретки и следят, чтобы в бюретке (особенно ниже шарика или зажима) не было пузырьков воздуха.

Задание выполняют по следующему плану.

1. Заливают в бюретку воду через воронку, слегка приподнимая ее, чтобы ускорить заполнение.

2. Удаляют пузырьки воздуха из нижней части бюретки; для этого перегибают резиновую трубку так, чтобы получился U-образный сообщающийся сосуд и, оттягивая трубку от шарика, пускают струю воды, которая вытеснит пузырьки воздуха.

3. Добавляют в бюретку воду, убирают воронку и устанавливают уровень воды на нулевой отметке шкалы (по нижнему краю мениска).

4. Выливают из бюретки 100 капель воды и определяют их объем по шкале бюретки в миллилитрах, определяют объем 100 капель еще два раза и вычисляют среднее арифметическое трех полученных результатов.

5. Вычисляют объем одной капли воды, вытекающей из бюретки разделив полученное значение  $V(100)$  на 100.

Вывод по результатам лабораторной работы может быть сформулирован следующим образом: «Освоены правила работы с мерной посудой, используемой в титриметрическом анализе. Определен объем одной капли воды, вытекающей из бюретки; он равен.....мл».

### Тестовый самоконтроль

Для каждого вопроса или незаконченного утверждения дается 5 ответов, обозначенных буквами а, б, в, г, д. Необходимо выбрать один правильный ответ или утверждение.

- 1. Укажите единицу количества вещества.**  
а) килограмм б) молярная масса в) кубический сантиметр  
г) моль д) литр.
- 2. В 100 мл крови человека содержится примерно 55,8 мг железа. Сколько это составляет атомов железа?**  
а)  $6 \cdot 10^{26}$  б) 1 в)  $6 \cdot 10^{17}$  г)  $10^{-3}$  д)  $6 \cdot 10^{20}$
- 3. Какое значение может принимать фактор эквивалентности  $\text{HNO}_3$  в кислотно-основных реакциях ионного обмена?**  
а) 1/2 б) 1/5 в) 1 г) 1/3 д) 1/8
- 4. Какое количество эквивалентов составляют 98 г фосфорной кислоты в реакции образования средней соли?**  
а) 3 б) 2 в) 1/2 г) 1 д) 1/3
- 5. В какой из приведенных ниже реакций фактор эквивалентности  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равен 1/8?**  
а)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   
б)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
в)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- г)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$   
 д)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
6. Массовая доля  $\text{NaCl}$  в физиологическом растворе равна 0,85%. Какую массу  $\text{NaCl}$  нужно взять для приготовления 1 кг физиологического раствора?  
 а) 85 г    б) 8,5 г    в) 0,85 г    г) 85 мг    д) 850 мг
7. В качестве первичного стандарта в титриметрическом анализе может быть использовано следующее вещество:  
 а)  $\text{KMnO}_4$     б)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$     в)  $\text{I}_2$     г)  $\text{H}_2\text{SO}_4$     д)  $\text{NaOH}$
8. Сколько миллилитров 0,1 М раствора  $\text{AgNO}_3$  израсходуется на титрование 5 мл 0,2 М раствора  $\text{NaCl}$ ?  
 а) 5 мл    б) 1 мл    в) 2,5 мл    г) 10 мл    д) 100 мл

### ЗАДАЧИ

1. Сколько граммов йода и миллилитров этилового спирта (пл. 0,80 г/мл) нужно взять для приготовления 200 г йодной настойки с массовой долей йода 5%?

*Ответ:* 10 г; 238 мл.

2. Сколько граммов  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и миллилитров воды нужно взять для приготовления 400 мл раствора с массовой долей  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , равной 10% (пл. 1,065 г/мл)?

*Ответ:* 96,6 г; 329,4 мл.

3. Имеется раствор с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , равной 10% (пл. 1,07 г/мл). Вычислите: а) молярную концентрацию; б) молярную концентрацию эквивалента, если  $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ ; в) мольную долю  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в этом растворе.

*Ответ:* а) 1,09 моль/л; б) 2,18 моль/л; в) 0,02.

4. В 1 кг воды растворили 250 г  $\text{NaOH}$ . Плотность полученного раствора равна 1,219 г/мл. Вычислите: а) массовую долю  $\text{NaOH}$ ; б) молярную концентрацию; в) молярную концентрацию эквивалента; г) моляльность раствора щелочи.

*Ответ:* а) 20%; б), в) 6,10 моль/л; г) 6,25 моль/кг.

5. Из 1,59 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  приготовлено 500 мл раствора для проведения реакции  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ . Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

*Ответ:* 0,03 моль/л.

6. Какой объем раствора с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , равной 80% (пл. 1,75 г/мл), необходимо взять для приготовления 500 мл 0,1 н. раствора? ( $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ .)

*Ответ:* 1,75 мл.

7. На титрование 20,00 мл 0,1985 М раствора  $\text{HCl}$  идет 16,33 мл раствора  $\text{KOH}$ . Вычислите молярную концентрацию раствора щелочи.

*Ответ:* 0,2431 моль/л.

8. На титрование 0,2156 г химически чистого карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  израсходовано 22,35 мл раствора серной кислоты. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора кислоты, учитывая, что  $f_{\text{эkv}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{эkv}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ .

*Ответ:* 0,1820 моль/л.

9. Какую массу  $\text{KMnO}_4$  следует взять для приготовления 2 л раствора с  $C(1/5\text{KMnO}_4) = 0,02$  моль/л?

*Ответ:* 1,264 г.

### Примеры решения задач

**Задача 1.** Имеется раствор с массовой долей  $\text{H}_3\text{PO}_4$  40% (пл. 1,254 г/мл). Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента этого раствора в реакции нейтрализации до гидрофосфата натрия.

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 40\%$	Напишем уравнение реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
$\rho(\text{раствора } \text{H}_3\text{PO}_4) = 1,254 \text{ г/мл}$	
$C_M = (\text{H}_3\text{PO}_4) - ?$	
$C_H = (\text{H}_3\text{PO}_4) - ?$	

Найдем массу растворенного вещества  $m(\text{H}_3\text{PO}_4)$  в определенном объеме растворов ( $V(\text{р-ра})$ ). Массовая доля ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) в растворе равна 40%. Это значит, что в 100 г раствора содержится 40 г ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Зная плотность ( $\rho$ ), можно найти объем 100 г раствора в литрах:

$$V(\text{раствора}) = \frac{100}{\rho \cdot 1000} = \frac{1}{10\rho} = \frac{1}{10 \cdot 1,254} = 0,080 \text{ (л)}$$

Молярную концентрацию ( $C_M$ ) и молярную концентрацию эквивалента ( $C_H$ ) раствора фосфорной кислоты можно вычислить по формулам 16.6 и 16.7:

$$C_M = (\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{40}{98 \cdot 0,080} = 5,10 \text{ (моль/л)}$$

$$C_H = (\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{40}{1/2 \cdot 98 \cdot 0,080} = 10,20 \text{ (моль/л)}$$

*Ответ:* 5,10 моль/л; 10,20 моль/л

**Задача 2.** Массовая доля уксусной кислоты в водном растворе равна 60%. Определите моляльность и мольную долю кислоты в растворе.

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60\%$	Зная массовую долю $\text{CH}_3\text{COOH}$ в растворе, определяем, что в 100 г раствора содержится 60 г $\text{CH}_3\text{COOH}$ и 40 г воды. Найдем количества растворенной кислоты и растворителя:
$C_M - ? \quad \chi - ?$	

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COOH})}{M(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{60}{60} = 1 \text{ (моль)}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{40}{18} = 2,22 \text{ (моль)}$$

Найдем моляльность уксусной кислоты в растворе по формуле (16.17):

$$C_m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{1}{0,04} = 25 \text{ (моль/кг)}$$

Молярную долю  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в растворе определим по формуле (16.16):

$$\chi(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{1}{1 + 2,22} = 0,31$$

*Ответ:* 25 моль/кг; 0,31

**Задача 3.** В 200 мл раствора содержится 0,5884 г дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Рассчитайте молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента этого раствора. Фактор эквивалентности  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  равен 1/6.

<b>Дано:</b>	
$V$ (раствора) = 200 мл	
$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,5884$ г	
$C_M - ?$	$C_H - ?$

<b>Решение</b>
$C_M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{p-pa}} = \frac{0,5884}{294,2 \cdot 0,2}$ $= 0,01 \text{ (моль/л)}$

$$C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot f_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{p-pa}} =$$

$$= \frac{0,5884}{294,2 \cdot 1/6 \cdot 0,2} = 0,06 \text{ (моль/л)}$$

*Ответ:* 0,01 моль/л; 0,06 моль/л

**Задача 4.** Сколько миллилитров раствора с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равной 40% (пл. 1,30 г/мл), следует взять для приготовления 500 мл 0,1 н раствора? Фактор эквивалентности  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равен 1/2.

<b>Дано:</b>	
$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40\%$	
$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,30$ г/мл	
$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 500$ мл	
$C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/л	
$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$	
$C_M = (\text{H}_3\text{PO}_4) - ?$	$C_H = (\text{H}_3\text{PO}_4) - ?$

<b>Решение</b>
1. Определяем массу серной кислоты в 500 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M}{1000} = \frac{0,1 \cdot 98 \cdot 1/2 \cdot 500}{1000} = 2,45(\text{г})$$

2. Рассчитаем, в какой массе раствора серной кислоты с  $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40\%$  содержится 2,45 г кислоты. Известно, что  $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{m(\text{раствора})}$ , откуда

$$m(\text{раствора}) = \frac{m}{\omega} = \frac{2,45}{0,4} = 6,125(\text{г}).$$

3. Рассчитаем объем исходного раствора серной кислоты, необходимого для приготовления 500 мл с  $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$  моль/л

$$m = V \cdot \rho; \quad V = \frac{m}{\rho} = \frac{6,125}{1,30} = 4,71 \text{ мл.}$$

*Ответ:* 4,71 мл

## Глава 17

### Кислотно-основное титрование

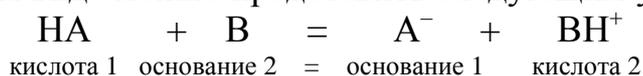
Область практического применения кислотно-основного титрования в медико-биологических исследованиях весьма обширна. В биохимических исследованиях метод кислотно-основного титрования применяется для определения кислотности желудочного содержимого, щелочного резерва крови и плазмы. В токсикологии этот метод используется при определении аммиака, уксусной, синильной и других кислот. В санитарно-гигиенической практике метод кислотно-основного титрования позволяет оценивать кислотность различных пищевых продуктов (молока, творога, хлеба, воды и т.д.). В фармации для определения ряда лекарственных препаратов кислотного и основного характера используется кислотно-основное титрование как в воде, так и в смешанных водно-органических и неводных растворителях.

#### 17.1. Сущность и методы кислотно-основного титрования

Методы кислотно-основного титрования основаны на использовании реакции нейтрализации между кислотами и основаниями:



Согласно протолитической теории кислот и оснований, эту реакцию в общем виде можно представить следующим уравнением:



в котором  $\text{A}^-$  и  $\text{BH}^+$  — соответственно основание и кислота, сопряженные исходным.

В зависимости от титранта различают методы ацидиметрического и алкалиметрического титрования. В ацидиметрии (*acidum* — кислота) в качестве титрантов применяют 0,01—0,1 н. растворы сильных кислот, обычно  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В алкалиметрии (*alcalis* — щелочь) титрантами служат 0,01-0,1 н. растворы щелочей, обычно  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

Методы кислотно-основного титрования позволяют определять концентрации растворов (и, следовательно, количество в смесях) неорганических и органических кислот и оснований и некоторых солей, подвергающихся гидролизу или реагирующих с кислотами и основаниями.

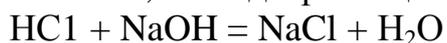
Ацидиметрическое титрование применяют для определения сильных и слабых оснований и некоторых солей слабых кислот, например NaOH, NH<sub>4</sub>OH, аминов, анилина, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> и т. д.

Алкалиметрическое титрование применяют для определения сильных и слабых кислот и некоторых солей слабых оснований, например, HCl, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, фенолов, солянокислых солей очень слабых органических оснований, используемых в качестве лекарственных препаратов, и т.д.

### ***17.2. Точка эквивалентности при кислотно-основном титровании***

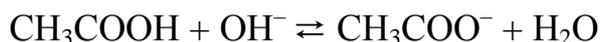
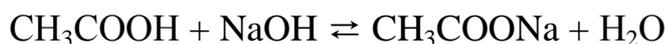
При кислотно-основном титровании реакция среды в момент эквивалентности может быть нейтральной, кислой или щелочной в зависимости от природы вступающих в реакцию нейтрализации кислоты и основания. Рассмотрим это на конкретных примерах.

Продуктами реакции между сильной кислотой и сильным основанием являются соль, не подвергающаяся гидролизу, и вода:



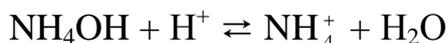
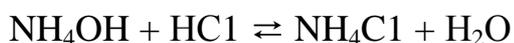
В этом случае раствор в точке эквивалентности имеет нейтральную реакцию, т. е.  $\text{pH}_{\text{т.э}} = 7$ .

При нейтрализации слабой кислоты сильным основанием образуется соль, подвергающаяся гидролизу в водном растворе, т. е. в данном случае реакция обратима:



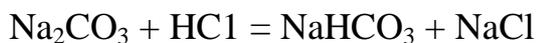
Вследствие гидролиза соли по аниону реакция среды в точке эквивалентности становится слабощелочной, т. е.  $\text{pH}_{\text{т.э}} > 7$ .

Если титруется слабое основание сильной кислотой, то образуется соль, подвергающаяся гидролизу по катиону:



Обратимость этой реакции обуславливает кислую реакцию раствора в точке эквивалентности, т. е.  $\text{pH}_{\text{т.э}} < 7$ .

Если титруется многоосновная кислота или соль многоосновной кислоты, например H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, то при титровании наблюдается несколько точек эквивалентности:



Точка эквивалентности первой реакции соответствует pH 8,34 из-за гидролиза гидрокарбоната, а второй реакции — pH 4 из-за образования насыщенного солевого раствора диоксида углерода.

Фиксирование точки эквивалентности в кислотно-основном титровании проводят с помощью химических индикаторов или физико-химическими методами. Физико-химические методы основаны на анализе изменения свойств раствора в процесса титрования, например, изменение рН среды в потенциометрическом методе, электрической проводимости раствора в кондуктометрическом, оптических свойств в фотометрии и спектрофотометрии, силы тока, проходящего через раствор, в амперометрическом методе и др.

### ***17.3. Кислотно-основные индикаторы***

Индикаторы кислотно-основного титрования — это сложные органические вещества, которые способны изменять свою окраску в зависимости от рН раствора. Известно около 200 кислотно-основных индикаторов, относящихся к различным классам органических соединений. Наиболее широкое распространение получили индикаторы группы трифенилметана (фенолфталеин, тимолфталеин, феноловый красный, кристаллический фиолетовый и др.) и группы азосоединений (метилоранж, метиловый красный и др.). Кроме индивидуальных, для титрования часто применяют смешанные индикаторы, представляющие собой смеси двух, трех или более индикаторов, которые дают более четкие переходы окраски при изменении рН растворов.

При изменении рН раствора все кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску не скачкообразно, а плавно, т.е. в определенном интервале значений рН, называемом *интервалом перехода окраски индикатора*  $\Delta\text{pH}$ . Каждый индикатор имеет свой интервал перехода, который зависит от особенностей структуры индикатора и его способности к ионизации. Интервал перехода окраски индикатора определяется выражением:

$$\Delta\text{pH} = \text{pK} \pm 1, \quad (17.1)$$

где  $\text{pK}$  – показатель константы ионизации (диссоциации) слабокислотного или слабоосновного индикатора.

Для большинства кислотно-основных индикаторов интервал перехода окраски составляет примерно 2 ед. рН; от  $\text{pH}_1 = \text{pK} - 1$  до  $\text{pH}_2 = \text{pK} + 1$ .

Кроме интервала перехода окраски, индикаторы характеризуются показателем титрования  $\text{pT}$ . Показатель титрования  $\text{pT}$  – это значение рН в пределах интервала перехода окраски, при котором наблюдается наиболее резкое изменение цвета индикатора и заканчивается титрование. Показатель титрования  $\text{pT}$  обычно равен рН раствора, при котором концентрации обеих окрашенных форм индикатора равны, т.е.  $[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$  и тогда соблюдается равенство:  $\text{pT} = \text{pH} = \text{pK}$ .

В химических справочниках обычно указываются окраски кислотной и основной форм индикатора, значения интервала перехода окраски и методика приготовления раствора индикатора. Например, интервал перехода окраски индикатора метилоранжа (метиловый оранжевый) находится в пределах рН от 3,1 до 4,4. При  $\text{pH} > 4,4$  метилоранж-желтый, при  $\text{pH} < 3,1$  – розовый, в интервале от рН 3,1 до рН 4,4 окраска его постепенно изменяется из розовой в

желтую. Показатель титрования метилоранжа равен 4,0. Другой индикатор – фенолфталеин – при  $pH < 8$  бесцветный, в интервале  $pH$  от 8 до 10,0 окраска из бледно-розовой постепенно переходит в ярко-малиновую. Показатель титрования для фенолфталеина равен 9. Интервал перехода окраски индикатора метилового красного от  $pH$  4,4 до  $pH$  6,2. При  $pH < 4,4$  этот индикатор имеет красный цвет, при  $pH > 6,2$  желтый. Показатель титрования для этого индикатора равен 5.

Индикаторы применяют либо в виде растворов, несколько капель которых добавляют к испытуемому раствору, либо в виде индикаторных реактивных бумаг, представляющих собой кусочки фильтровальной бумаги, пропитанные раствором индикатора и высушенные. При определении  $pH$  на индикаторную бумагу наносят несколько капель испытуемого раствора и по окраске бумаги судят (приблизительно) о значении  $pH$ .

Различные индикаторы изменяют свой цвет при разных значениях  $pH$ , что позволяет подобрать для измерения  $pH$  во всем диапазоне шкалы  $pH$  подходящий индикатор или индикаторную бумагу. Часто применяют универсальные индикаторы — смеси индикаторов, приобретающих различный цвет при нескольких значениях  $pH$ , что позволяет ориентировочно судить о значении  $pH$  во всем диапазоне шкалы  $pH$ . На поверхности упаковки, в которой хранятся полоски универсальной индикаторной бумаги, имеется сравнительная цветная шкала значений  $pH$ .

#### 17.4. Кривые кислотно-основного титрования. Выбор индикатора

Ранее было сказано (см. главу 17.2.), что значение  $pH$  в точке эквивалентности определяется прежде всего природой реагирующих при титровании кислоты и основания. Например, титрование сильной кислоты сильным основанием следует закончить в нейтральной среде ( $pH_{т.э} = 7$ ).



Рис.17.1. Кривая титрования 0,1М раствора соляной кислоты 0,1М раствором гидроксида натрия.

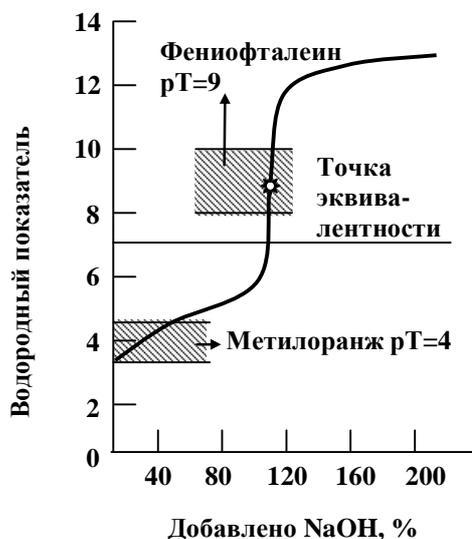
Эксперимент показывает, что все индикаторы, имеющие  $pT$  от 4,0 до 10,0 резко изменяют свою окраску в нейтральной среде. Для выбора индикатора строят кривые титрования. Кривые кислотно-основного титрования выражают зависимость изменения  $pH$  среды от объема добавленного в процессе титрования титранта.

На любой кривой титрования выделяют основной участок, называемый скачком титрования. В этот же участок включают точку

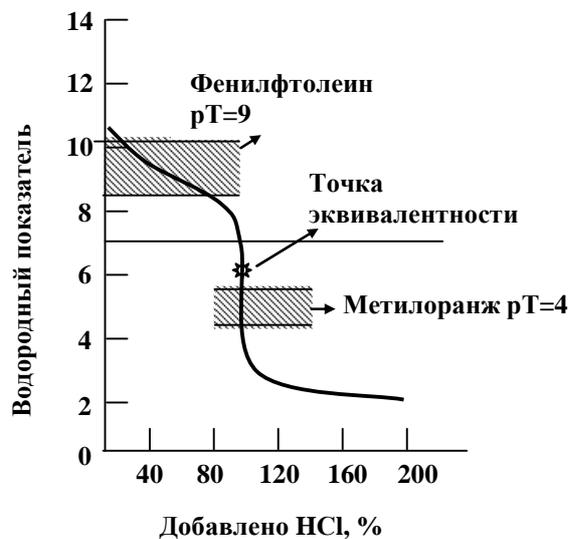
эквивалентности. Скачком титрования называется участок кривой титрования, который соответствует резкому изменению рН раствора вблизи точки эквивалентности. На рис.17.1 представлена кривая титрования сильной кислоты сильной щелочью. Для определения точки эквивалентности в этом случае пригоден любой кислотно-основной индикатор, интервал перехода окраски которого лежит в пределах скачка рН 4–10 на кривой титрования. Разница в результатах титрования в случае применения метилоранжа (рТ=4) и фенолфталеина (рТ=9) составит не более 0,02 мл или 0,2%.

При титровании слабой кислоты сильным основанием (см. рис. 17.2) точка эквивалентности смещается с линии нейтральности в щелочную область из-за гидролиза образующейся в точке эквивалентности соли. Скачок титрования сужается и будет тем уже, чем слабее титруемая кислота. В этом случае из двух упомянутых выше индикаторов может быть использован только фенолфталеин.

При титровании слабого основания сильной кислотой (см. рис. 17.3) по завершении реакции образуется соль, гидролизующаяся по катиону; точка эквивалентности смещается в кислую область. Для фиксирования точки эквивалентности можно использовать метилоранж, а фенолфталеин непригоден.



**Рис.17.2. Кривая титрования 0,1М раствора уксусной кислоты 0,1М раствором щелочи**



**Рис.17.3. Кривая титрования 0,1 М раствора аммиака 0,1М раствором соляной кислоты**

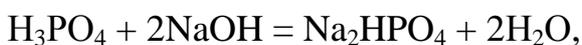
При взаимодействии слабой кислоты и слабого основания изменение рН происходит постепенно на протяжении всего процесса титрования, область скачка рН на кривой титрования отсутствует, и точно определить момент эквивалентности невозможно.

Поэтому растворы слабых кислот и оснований не используются в качестве титрантов при кислотно-основном титровании.

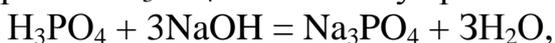
Соответственно ступенчатой ионизации многоосновных кислот их нейтрализация протекает также по ступеням. Например, при титровании раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  щелочью протекают следующие реакции:



В соответствии с этим кривая титрования  $\text{H}_3\text{PO}_4$  щелочью имеет не одну, а три точки эквивалентности и только два четких скачка рН (для реакций 1 и 2). Первая точка эквивалентности может быть определена с помощью метилоранжа (или метилового красного), вторая — с помощью фенолфталеина (более точно — тимолфталеина). Из приведенных рассуждений следует, что в присутствии метилоранжа  $\text{H}_3\text{PO}_4$  титруется как кислота одноосновная, т. е. по первому уравнению. В этом случае фактор эквивалентности ее равен 1. В отличие от этого с фенолфталеином фосфорная кислота титруется по уравнению:



т. е. ведет себя как кислота двухосновная ( $f_{\text{э.кв}} = 1/2$ ). Непосредственно оттитровать  $\text{H}_3\text{PO}_4$  как кислоту трехосновную, т. е. по уравнению:



ни с одним индикатором нельзя, так как третья константа ионизации фосфорной кислоты очень мала ( $K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13}$ ), что приводит к исчезновению третьего скачка рН на кривой титрования.

При титровании солей слабых многоосновных кислот (например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), а также смесей кислот, значительно различающихся по силе (например, сильной — соляной и слабой — уксусной), на кривой титрования также фиксируется несколько точек эквивалентности. Правильный выбор индикаторов в каждом конкретном случае позволяет получать точные результаты анализа.

При применении индикатора следует иметь в виду, что переход индикатора из кислотной формы в основную или наоборот требует расхода реагента. В связи с этим при титровании стараются применять минимальное количество индикатора.

С увеличением температуры меняется интервал перехода окраски индикатора. Поэтому при кислотно-основном титровании все определения проводят при комнатной температуре.

Ошибки при титровании возникают также в присутствии солей и веществ, легко переходящих в коллоидное состояние, а также в присутствии некоторых органических растворителей.

### ***17.5. Стандартизация титрантов в методе кислотно-основного титрования***

Стандартные растворы сильных кислот и щелочей нельзя приготовить сразу по точной навеске или точному объему более концентрированного раствора. Поэтому, сначала готовят растворы приблизительной концентрации, а затем их стандартизируют.

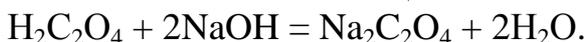
В качестве первичных стандартов для растворов кислот используют декагидрат тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (бура), карбонат натрия безводный  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или его декагидрат  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

В основе стандартизации кислот лежат следующие реакции:



При обоих титрованиях в качестве индикатора используют метилоранж, так как в точке эквивалентности получается солевой раствор слабой кислоты (среда слабокислая).

Стандартизацию растворов щелочи проводят по дигидрату щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; титруют в присутствии фенолфталеина, так как среда в точке эквивалентности слабощелочная:



По результатам титрования рассчитывают молярную концентрацию эквивалента приготовленного рабочего раствора.

Если имеются фиксаналы, содержащие 0,1 моль  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ , то титранты готовят из них. Выпускаются также фиксаналы указанных выше первичных стандартов, использование которых значительно ускоряет выполнение анализа.

### **Основные вопросы темы**

1. *Сущность и методы кислотно-основного титрования. Стандартные растворы.*
2. *Точка эквивалентности при кислотно-основном титровании.*
3. *Кислотно-основные индикаторы.*
4. *Кривые кислотно-основного титрования. Выбор индикатора.*
5. *Стандартизация титрантов в методе кислотно-основного титрования.*
6. *Применение кислотно-основного титрования в медико-биологических исследованиях.*

### **17.6. Экспериментальные работы**

**Работа 1.** Приготовление заданного объема титранта раствора соляной кислоты с заданной концентрацией – путем разбавления раствора большей концентрации.

**Цель работы:** Научиться готовить растворы путем разбавления и научиться выполнять расчеты при разбавлении растворов.

**Реактивы и приборы:** 1) соляная кислота с массовой долей хлористого водорода в интервале 10–20%; 2) набор ареометров; 3) мерные колбы, градуированные пипетки; 4) таблица «Плотность водных растворов некоторых кислот и щелочей».

### **Ход работы**

Измеряют плотность концентрированного раствора HCl ареометром и по справочной таблице «Плотность водных растворов некоторых кислот и щелочей» определяют массовую долю HCl в нем.

Вычисляют, сколько миллилитров концентрированного раствора HCl необходимо взять, чтобы путем его разбавления водой в мерной колбе получить раствор с заданной молярной концентрацией. Для выполнения расчетов см. эталон решения задачи №4 в главе 16.

В мерную колбу наливают до половины ее объема дистиллированную воду. Заполняют градуированную пипетку концентрированным раствором соляной кислоты и переносят вычисленный ранее объем концентрированного раствора кислоты в мерную колбу.

Раствор в колбе перемешивают. Осторожно доливают воду до метки (по нижнему краю мениска), добавляя последние капли глазной пипеткой. Закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают раствор, несколько раз перевернув колбу вверх дном.

**Вывод.** В данной работе вывод может быть сформулирован так: «Путем разбавления концентрированного раствора приготовлен раствор HCl объемом ... мл с концентрацией приблизительно ... моль/л».

**Работа 2.** Стандартизация титранта по раствору первичного стандарта.

**Цель работы:** Стандартизировать титрант-раствор соляной кислоты – по раствору тетрабората натрия.

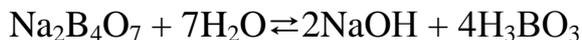
**Посуда.** Бюретка вместимостью 25 мл, пипетка Мора, колбы для титрования (3 штуки), воронка.

**Реактивы.** Рабочий раствор соляной кислоты с приблизительным значением концентрации в интервале 0,05 – 0,2 моль/л; раствор первичного стандарта  $C(1/2 Na_2B_4O_7) = 0,1000$  моль/л; индикатор метилоранж.

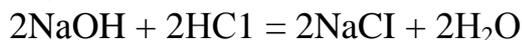
### Ход работы

Записывают уравнения реакций, лежащих в основе стандартизации титранта, вычисляют факторы эквивалентности и молярные массы эквивалентов реагирующих веществ.

При растворении в воде бура сильно гидролизуется по аниону с образованием очень слабой борной кислоты (pH 9,24):



При титровании соляной кислотой равновесие гидролиза смещается практически вправо, так как образующаяся при гидролизе щелочь расходуется на реакцию с кислотой:



Суммируя два последних уравнения, получаем общее уравнение реакции, протекающей при титровании:



где  $f_{\text{эKB}}(Na_2B_4O_7) = 1/2$ ,  $f_{\text{эKB}}(HCl) = 1$ ,  $M(HCl) = 36,5$  г/моль

Заполняют бюретку раствором соляной кислоты. В три конические колбы для титрования вносят пипеткой Мора по 10,0 мл. раствора тетрабората натрия

и 1 каплю метилоранжа. Раствор становится желтым. Из бюретки добавляют по каплям раствор соляной кислоты и постоянно перемешивают раствор в колбе. Титрование заканчивают, когда желтая окраска индикатора переходит в оранжевую. Результат титрования сразу записывают в таблицу с точностью до 0,03-0,05 мл. Второе и третье титрование проводят более точно. Сначала в колбу для титрования добавляют объем титранта на 0,5 мл меньше, чем при первом титровании. Затем титрант добавляют по каплям и внимательно следят за изменением окраски раствора. Титрование прекращают, когда заметное изменение окраски происходит при добавлении всего одной капли титранта. Титрование повторяют до тех пор, пока не получают не менее трех результатов, которые отличаются друг от друга не более, чем на 0,1 мл.

Все результаты записывают в таблицу

Номер титрования	Первичный стандарт $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$		Титрант $\text{HCl}$
	$C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ , моль/л	$V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ , мл	$V(\text{HCl})$ , мл
1	0,1000	10,0	
2	0,1000	10,0	
3	0,1000	10,0	

#### *Обработка результатов эксперимента*

Объем  $\text{HCl}$ , пошедшей на титрование, находят как среднее арифметическое трех сходящихся результатов:

$$V_{\text{cp.}}(\text{HCl}) = (V_1 + V_2 + V_3)/3$$

( $V_{\text{cp.}}(\text{HCl})$ ) вычисляют с точностью до 0,01 мл).

По результатам титрования, используя принцип эквивалентности, вычисляют концентрацию раствора соляной кислоты:

$$C(\text{HCl}) \cdot V_{\text{cp.}}(\text{HCl}) = C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7).$$

Отсюда

$$C(\text{HCl}) = C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) / V_{\text{cp.}}(\text{HCl})$$

Значение  $C(\text{HCl})$  рассчитывают с точностью до четвертой значащей цифры (например,  $C(\text{HCl}) = 0,1036$  моль/л).

**Вывод.** Вывод в данной работе может быть сформулирован так: «Методом кислотно-основного титрования путем прямого титрования с использованием в качестве первичного стандарта  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  установлена молярная концентрация титранта — раствора  $\text{HCl}$ :

$$C(\text{HCl}) = \dots\dots\dots \text{моль/л} \gg.$$

**Замечание:** Стандартизированный раствор  $\text{HCl}$  может быть использован в свою очередь как вторичный стандартный раствор для стандартизации раствора щелочи.

**Работа 3.** Стандартизация раствора  $\text{NaOH}$  по вторичному стандартному раствору  $\text{HCl}$ .

**Цель работы:** Научиться стандартизировать титранты по раствору – вторичному стандарту.

**Реактивы.** Раствор титранта NaOH (приблизительная концентрация 0,1 моль/л); стандартизированный в работе 2 титрант – раствор HCl; индикатор – раствор фенолфталеина или метилоранжа.

**Посуда:** см. работу 2.

### Ход работы

В бюретку наливают раствор NaOH, концентрацию которого следует установить, и закрывают бюретку трубкой с натронной известью (смесь NaOH и CaO, используется для поглощения CO<sub>2</sub>).

В колбы для титрования пипеткой Мора вносят по 10,0 мл стандартизированного раствора HCl, добавляют 3—5 капель фенолфталеина и титруют до получения бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Протокол этой работы оформляют по образцу работы 2.

**Работа 4.** Определение активной и общей кислотности биологических жидкостей.

**Цель работы.** Научиться определять общую кислотность и содержание соляной кислоты желудочного сока.

**Реактивы:** образцы желудочного сока (модельные растворы № 1 – 4); раствор NaOH с точно известной концентрацией (моль/л); индикаторы – растворы метилоранжа и фенолфталеина.

**Посуда:** бюретки емкостью 25 мл; пипетки Мора; колбы для титрования (3 шт.); воронки.

Для биологических жидкостей различают три вида кислотности: общую, активную и потенциальную. Общая кислотность, определяется суммарным содержанием веществ кислотного характера; экспериментально ее находят методом кислотно-основного титрования щелочью в присутствии индикатора с рТ 9-10 (обычно фенолфталеин). Активная кислотность определяется содержанием сильных кислот, например соляной; ее находят потенциометрически по изменению рН раствора или методом кислотно-основного титрования в присутствии индикатора с рТ 4 (обычно метилоранж). Потенциальная кислотность определяется содержанием в биологической жидкостях слабых кислот; она рассчитывается по разности между общей и активной кислотностью.

При клинических анализах желудочного сока методом кислотно-основного титрования определяют содержание соляной кислоты и общую кислотность. Кислотность желудочного сока выражают в титриметрических единицах, т. е. числом миллилитров 0,1 М NaOH, затраченных на титрование 100 мл желудочного сока в присутствии метилоранжа (содержание HCl) и в присутствии фенолфталеина (общая кислотность). Нормальное содержание HCl в желудочном соке составляет 20-40, общая кислотность – 40-60 титриметрических единиц.

### Ход работы

К 10,00 мл желудочного сока добавляют два индикатора — метилоранж и фенолфталеин. В присутствии HCl метилоранж окрашивает раствор в ярко-красный цвет. Пробу титруют рабочим раствором NaOH до перехода окраски в оранжевую. Записывают значение объема титранта  $V_1$ . Затраченное количество щелочи эквивалентно содержанию в данной пробе соляной кислоты. Продолжают титрование до перехода окраски от оранжевой через желтую до розовой, вызванной присутствием фенолфталеина. Записывают значение суммарного объема щелочи  $V_2$ . Количество щелочи, содержащейся в этом объеме, эквивалентно общему содержанию в анализируемой пробе сока сильных и слабых кислот.

В таблицу вносят сходящиеся результаты трех параллельных опытов:

Номер титрования	V(сока), мл	C(NaOH), моль/л	Объем титранта NaOH, мл	
			с метилоранжем	с фенолфталеином
1	10,00	0,1000		
2	10,00	0,1000		
3	10,00	0,1000		

По результатам титрования рассчитывают содержание соляной кислоты и общую кислотность образца желудочного сока в титриметрических единицах. Формулируют вывод по выполненной работе.

### Тестовый самоконтроль

Для каждого вопроса или незаконченного утверждения дается четыре пронумерованных ответа, из которых могут быть правильными один, два, три, четыре. При ответе на вопросы используйте приведенный ниже код.

*Выберите:*

а	б	в	г	д
если верно				
1,2,3	1,3	2,4	4	1,2,3,4

**1.** В методе кислотно-основного титрования стандартными растворами могут быть растворы:

- 1)  $\text{NH}_4\text{OH}$       2)  $\text{H}_2\text{SO}_4$       3)  $\text{H}_3\text{BO}_3$       4)  $\text{NaOH}$

**2.** В качестве первичных стандартов в методе кислотно-основного титрования используются следующие вещества:

- 1)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$       2)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$   
 3)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$       4)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

**3.** Из указанных ниже навесок веществ (или объема газа) приготовлено 4 водных раствора объемом 1 л. В каких случаях молярная концентрация эквивалента полученного раствора равна 0,1 моль/л?

- 1) 4,0 г  $\text{NaOH}$       2) 2,24 л HCl (н. у.)  
 3) 4,9 г  $\text{H}_2\text{SO}_4 (f_{\text{ЭКВ.}}=1/2)$       4) 5,6 г KOH

4. Концентрацию растворов или количество каких веществ в смеси можно определить методом кислотно-основного титрования?

- 1) NaCl    2) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>    3) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>    4) HCl

5. Какие факторы определяют выбор индикатора при кислотно-основном титровании?

- 1) интервал перехода окраски индикатора  
2) зона скачка pH на кривой титрования  
3) pH в точке эквивалентности  
4) объем титруемого раствора

6. С какими индикаторами можно титровать раствор аммиака стандартным раствором HNO<sub>3</sub>?

- 1) бромфеноловый синий, ΔpH = 3,0...4,6  
2) нейтральный красный, ΔpH = 6,8...8,0  
3) метилоранж, ΔpH = 3,1...4,4  
4) фенолфталеин, ΔpH = 8,2...10,0

7. В водных растворах каких солей лакмус (pT = 7) окрасится в синий цвет?

- 1) CaCl<sub>2</sub>    2) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>    3) NaNO<sub>3</sub>    4) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

8. На титрование 10,0 мл раствора NaOH пошло 12,0 мл 0,1000 М раствора HCl. Какие из нижеследующих цифр соответствуют составу исследуемого раствора щелочи?

- 1) 0,004800 г/мл                      2)  $7,2 \cdot 10^{22}$  молекул NaOH/л  
3) 0,12 моль/л                        4) 12 г/л

9. На титрование 10,0 мл раствора H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в присутствии метилоранжа пошло 5,0 мл 0,2 М раствора NaOH. Каковы масса и количество H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в 1 л анализируемого раствора ?

- 1) 4,9 г    2) 9,8 г    3) 0,05 моль    4) 0,1 моль

10. В 1 л воды растворили 22,4 мл газообразного HCl (н.у.). Чему равны pH и pOH полученного раствора?

- 1) pH = 3    2) pH = 1    3) pOH = 11    4) pOH = 13

### Задачи

1. Сколько граммов KOH следует взять для приготовления 500 мл 0,05 М раствора щелочи? *Ответ:* 1,40 г.

2. Какой объем соляной кислоты с массовой долей HCl, равной 20% (пл. 1,10 г/мл), необходимо взять для приготовления 500 мл 0,1 М раствора HCl? *Ответ:* 8,3 мл.

3. Сколько граммов Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O следует взять для приготовления 250 мл 0,1000 н. раствора ( $f_{\text{эКВ}} = 1/2$ , M(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O) = 381,4 г/моль)? *Ответ:* 4,7675 г

4. Какую массу дигидрата щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  нужно взять, чтобы на ее титрование расходовалось 20 мл 0,1 М раствора NaOH ( $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,0 \text{ г/моль}$ )?

*Ответ:* 0,1260 г.

5. Рассчитайте содержание соляной кислоты и общую кислотность образца желудочного сока человека (в моль/л), если на титрование 10,00 мл сока с метилоранжем израсходовано 3,10 мл 0,09800 М раствора NaOH, а с фенолфталеином – 6,00 мл щелочи. Чему равен pH этого образца желудочного сока? (См. пояснения к лабораторной работе №4).

*Ответ:* 0,03038 моль/л;  
0,05880 моль/л;  
pH 1,52.

6. 9,770 г концентрированного раствора  $\text{HNO}_3$  разбавили водой до 1 л в мерной колбе. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 23,40 мл 0,1040 М раствора NaOH. Определите массовую долю азотной кислоты в ее концентрированном растворе.

*Ответ:* 62,73%.

7. На титрование 5,00 мл раствора серной кислоты израсходовано 4,12 мл 0,1020 М раствора NaOH. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и pH раствора кислоты.

*Ответ:* 0,08405 моль/л; pH 1,08.

8. На титрование 0,2860 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в присутствии метилоранжа израсходовано 24,10 мл раствора HCl. Рассчитайте молярную концентрацию раствора соляной кислоты.

*Ответ:* 0,08299 моль/л.

### **Примеры решения задач**

**Задача 1.** На титрование 10,00 мл 0,1000н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  израсходовано в среднем 9,72 мл раствора NaOH. Вычислите молярную концентрацию раствора щелочи.

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,00 \text{ мл}$ $C(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$ $V(\text{NaOH}) = 9,72 \text{ мл}$ <hr/> $C_M = (\text{NaOH}) - ?$	Уравнение реакции при титровании $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Откуда $f_{\text{экв}}(\text{NaOH})$ равен 1,
поэтому $M(1/z\text{NaOH}) = M(\text{NaOH})$ , $C(1/z\text{NaOH}) = C(\text{NaOH})$ . По закону эквивалентов $n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH})$ и тогда $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$ . Рассчитаем молярную концентрацию раствора щелочи:	

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{NaOH})} = \frac{0,1000 \cdot 10}{9,72} = 0,1029 \text{ (моль/л)}$$

Ответ: 0,1029 моль/л

**Задача 2.** На титрование раствора, содержащего 0,2490 г  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , израсходовано 12,60 мл раствора соляной кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию раствора соляной кислоты.

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,2490 \text{ г}$ $V(\text{HCl}) = 12,60 \text{ мл}$ $C(\text{HCl}) - ?$	Уравнение реакции при титровании: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaCl} + 4\text{H}_3\text{BO}_3$
откуда $f_{\text{эKB}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 1/2$ и $M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 381,4 = 190,7 \text{ г/моль}$ ; $f_{\text{эKB}}(\text{HCl}) = 1$ , $M(1/z\text{HCl}) = M(\text{HCl})$ , т.е. $C(1/z\text{HCl}) = C(\text{HCl})$ . Согласно закону эквивалентов (16.9) $n(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n(\text{HCl})$ . Выразим количества вещества эквивалентов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HCl}$ с учетом условия задачи	

$$n(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 10\text{H}_2\text{O}}{M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000}$$

где  $V(\text{HCl})$  дан в миллилитрах. Приравнивая правые части последних двух растворов, получаем выражение закона эквивалентности для титрования анализируемого раствора стандартизируемым раствором  $\text{HCl}$ :

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 10\text{H}_2\text{O}}{M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000}$$

Из этого выражения следует, что

$$C(\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 1000}{M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{HCl})} = \frac{0,2490 \cdot 1000}{190,7 \cdot 12,6} = 0,1036 \text{ (моль/л)}$$

Ответ: 0,1036 моль/л

**Задача 3.** Сколько граммов  $\text{KOH}$  содержится в 250 мл раствора, если на титрование 20,00 мл этого раствора расходуется в среднем 18,40 мл 0,09234М раствора  $\text{HNO}_3$ ?

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$V(\text{KOH, раствор}) = 250 \text{ мл}$ $V(\text{KOH, раствор}) = 20,00 \text{ мл}$ $V(\text{HNO}_3, \text{раствор}) = 18,40 \text{ мл}$ $C(\text{HNO}_3) = 0,09234 \text{ моль/л}$ $m(\text{KOH}) - ?$	Уравнение реакции при титровании: $\text{KOH} + \text{HNO}_3 = \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , откуда $f_{\text{эKB}}(\text{KOH}) = 1$ , значит, $M(1/z \text{KOH})$ и $C(1/z\text{KOH}) = C(\text{KOH})$ . Согласно закону эквивалентов:

$$C(\text{KOH}) = \frac{C(\text{HNO}_3) \cdot V(\text{HNO}_3)}{V(\text{KOH})} = \frac{0,09234 \cdot 18,40}{20,00} = 0,08495 \text{ (моль/л)}.$$

Найдем массу KOH в 250 мл (0,25 л) раствора:

$$m(\text{KOH}) = C(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) = 0,08495 \cdot 56,1 \cdot 0,25 = 1,19 \text{ г.}$$

*Ответ:* 1,19 г

**Задача 4.** Рассчитайте массу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе, если на его титрование в присутствии метилоранжа израсходовано 22,35 мл 0,1820н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 22,35 \text{ мл}$	Уравнение реакции при титровании $\text{Na}_2\text{CO}_3$ в присутствии метилоранжа (pT=4): $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
$C(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1820 \text{ моль/л}$	
$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$	

Значит,  $f_{\text{эkv}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  равен 1/2 и  $M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 \cdot 106,0 = 53,0$  г/моль. В соответствии с законом эквивалентов  $n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = n(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$

или

$$\frac{C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000} = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)},$$

где  $V(\text{H}_2\text{SO}_4)$  выражен в миллилитрах. Следовательно, можно найти  $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ :

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000} = \frac{53,0 \cdot 0,1820 \cdot 22,35}{1000} =$$

0,2156 (г).

*Ответ:* 0,2156 г

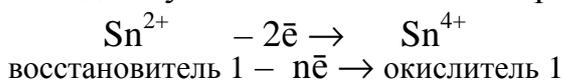
## Глава 18

### Реакции окисления-восстановления

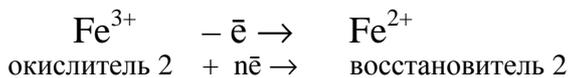
#### **18.1. Основные положения электронной теории окислительно-восстановительных процессов**

Реакции, при которых происходит частичный или полный переход электронов от одних атомов или ионов к другим, что сопровождается изменением степени окисления элементов в составе реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

Согласно электронной теории окислительно-восстановительных процессов, окисление – это процесс отдачи электронов веществом. Вещество, отдающее электроны, называется восстановителем и в ходе реакции переходит в свою окисленную форму, которая является окислителем, сопряженным исходному восстановителю. Например:



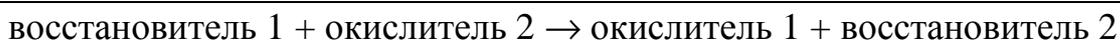
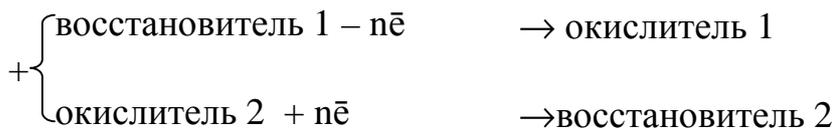
*Восстановление* – это процесс присоединения электронов веществом. Вещество, принимающее электроны в ОВ реакции, называется *окислителем* и в ходе реакции переходит в свою восстановленную форму, которая является восстановителем, сопряженным исходному окислителю. Например:



Процессы окисления и восстановления протекают одновременно, причем число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем. Например:



или в общем виде:



Таким образом, всякая ОВ реакция является совокупностью двух сопряженных процессов – полуреакций: окисления восстановителя и восстановления окислителя.

### **18.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций электронно-ионным методом или методом полуреакций**

Для составления ОВ-реакций используются два метода: метод электронного баланса и электронно-ионный метод. Метод электронного баланса рекомендуется для уравнения ОВ-реакций, протекающих в газовой или твердой фазах. Для составления ОВ-реакций, протекающих в водных растворах, применяется электронно-ионный метод.

При электронно-ионном методе составляют две полуреакции. Одна из них – это окисление восстановителя, другая – восстановление окислителя. Эти две полуреакции суммируют в общее уравнение. В этом методе степени окисления элементов в составе соединений не определяют, электронно-ионный метод характеризует процессы, которые происходят в условиях протекания реакции. В растворе нет ионов  $\text{S}^{4+}$ ,  $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ , но есть ионы  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ . Слабые электролиты, газы и практически нерастворимые вещества записываются в молекулярном виде.

При составлении ионного уравнения для каждой полуреакции надо учитывать число атомов кислорода и водорода в исходных веществах и продуктах реакции. Баланс атомов кислорода и водорода в ОВ-реакциях, протекающих в различных средах, показан в табл.18.1.

**Табл. 18.1. Баланс атомов кислорода и водорода в окислительно-восстановительных реакциях.**

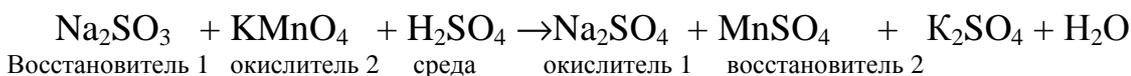
Левая часть полуреакции	Среда	В левую часть добавить на один атом кислорода	В правую часть добавить
Недостаток кислорода	pH ≤ 7	H <sub>2</sub> O	2H <sup>+</sup>
	pH > 7	2OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O

Избыток кислорода	pH < 7 pH ≥ 7	2H <sup>+</sup> H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O 2OH <sup>-</sup>

При протекании реакции в кислой среде в полуреакции могут быть только молекулы воды и H<sup>+</sup>-ионы; в щелочной среде – только молекулы воды и OH<sup>-</sup> – ионы; в нейтральной – только молекулы воды добавить в левую часть полуреакции.

Рассмотрим несколько примеров составления уравнений ОВ-реакций с помощью электронно-ионного метода.

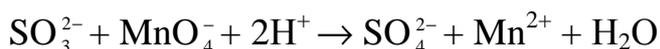
### Пример 1 (кислая среда)



В ионной форме:



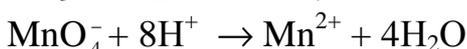
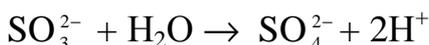
Из схемы реакции видно, что в окислении-восстановлении участвуют ионы:



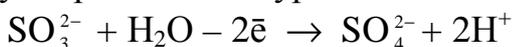
Процесс окисления:  $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

Процесс восстановления:  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

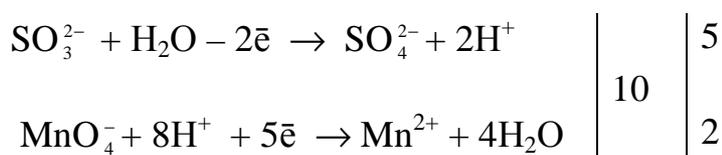
Составим ионные уравнения для каждой полуреакции, учитывая число атомов кислорода и водорода (см. табл. 18.1). Реакция протекает в кислой среде, то в полуреакции могут быть включены только молекулы воды и ионы H<sup>+</sup>. Число атомов элементов в левой и правой частях уравнения должно быть одинаково:



Составим электронные уравнения для каждой полуреакции, учитывая, что суммарный заряд в левой части уравнения должен быть равен суммарному заряду в правой части уравнения:

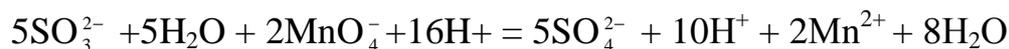


Общее число электронов, отдаваемых восстановителям, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем. Находим наименьшее общее кратное, на которое делится 2 и 5. Оно равно 10. Находим коэффициенты для восстановителя и окислителя.

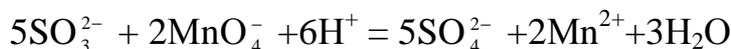


Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты: сложим левую часть первой полуреакции с левой частью

второй и соответственно правые части обеих полуреакций. В результате получим полное ионное уравнение ОВ-реакции:



Сократив подобные члены, получим сокращенное ионное уравнение:

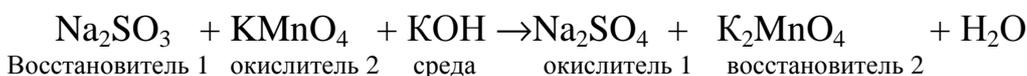


Полученное сокращенное ионное уравнение отражает суть процесса, показывает, какие именно частицы и в каком соотношении вступают в реакцию и образуются в результате ее.

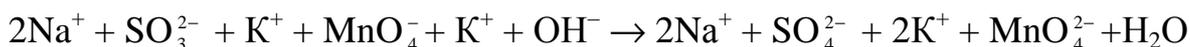
По этому ионному уравнению составляют молекулярное уравнение реакции. Для этого к каждому аниону приписывают соответствующий катион, а к каждому катиону – соответствующий анион.



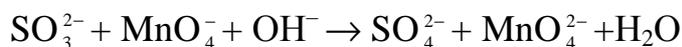
### Пример 2 (щелочная среда)



*В ионной форме:*



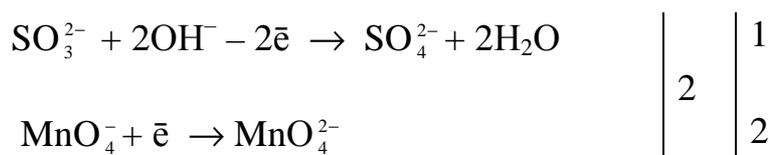
или



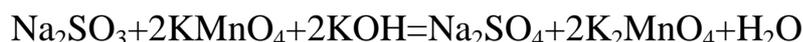
*Процесс окисления:*  $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

*Процесс восстановления:*  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$

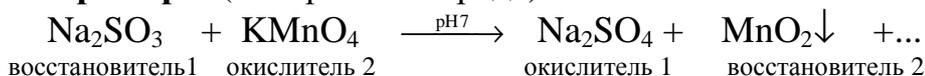
Реакция протекает в щелочной среде, то в полуреакции могут быть включены только молекулы воды и ионы  $\text{OH}^-$  (табл.18.1).



Молекулярное уравнение реакции:



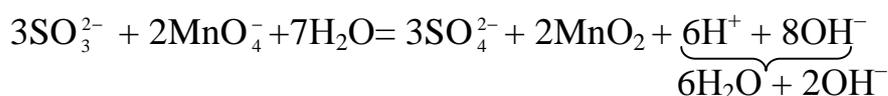
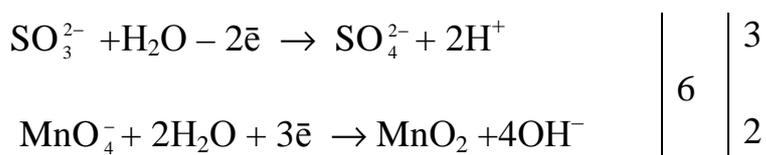
### Пример 3 (нейтральная среда)



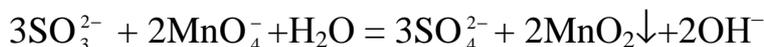
*Процесс окисления:*  $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

*Процесс восстановления:*  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$

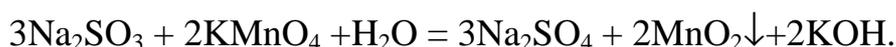
Реакция протекает в нейтральной среде, то в левую часть полуреакции можно добавить только молекулы воды (табл. 18.1).



Сокращенное ионное уравнение:



Молекулярное уравнение реакции:



### 18.3. Окислительно-восстановительные потенциалы и направление окислительно-восстановительных реакций.

Количественной характеристикой окислительной и восстановительной способностей различных веществ являются значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (ОВ-потенциалов). Они определяются экспериментально по отношению к стандартному (нормальному) водородному электроду, потенциал которого принимается за нуль при стандартных условиях (температура 25<sup>0</sup>С, давление 1 атм. или 101,325 кПа)

Каждому окислителю в данных условиях соответствует определенный восстановитель: так, перманганат-иону  $\text{MnO}_4^-$  в кислой среде соответствует восстановитель  $\text{Mn}^{2+}$ , в щелочной среде –  $\text{MnO}_2$ ; окислителю хлору  $\text{Cl}_2$  соответствует восстановитель хлорид-ион  $\text{Cl}^-$ . Следовательно, каждому окислителю соответствует его окисленная форма ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ) и восстановленная ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) т.е. окисленная и восстановленная формы вещества образуют сопряженную ОВ-пару.

В таблице 18.2 приведены стандартные ОВ-потенциалы в водных растворах некоторых ОВ-систем, которые располагаются в порядке убывания соответствующих им значений потенциалов.

При таком расположении вещество, находящееся в левой колонке вышележащей пары, может служить окислителем для вещества, расположенного в правой колонке нижележащей пары. Например, ионы  $\text{MnO}_4^-$  в кислой среде

( $e^0 = 1,51$  В) могут служить окислителями для ионов  $\text{Cl}^-$  ( $e^0 = 1,36$  В), превращая их в  $\text{Cl}_2$  и образуя сами ионы  $\text{Mn}^{2+}$ . Более сильные окислители следует искать в левой колонке верхней части таблицы, а сильные восстановители — в правой колонке нижней части таблицы. Чем больше разница ОВ-потенциалов взаимодействующих частиц, тем энергичнее протекает процесс окисления-восстановления между ними.

Для определения окислительно-восстановительной способности системы пользуются следующими правилами:

1) чем больше значение ОВ-потенциала пары, тем сильнее окисленная форма данной пары как окислитель и слабее восстановленная форма как восстановитель;

**Табл. 18.2. Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных систем по отношению к нормальному водородному электроду**

Окисленная форма	+ ne <sup>-</sup>	Восстановленная форма	e <sup>0</sup> , В
F <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup>	2F <sup>-</sup>	+2,87
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	2H <sub>2</sub> O	+1,77
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup>	+ 5e <sup>-</sup>	Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+1,51
Cl <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup>	2Cl <sup>-</sup>	+1,36
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup>	+ 6e <sup>-</sup>	2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	+1,33
Br <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup>	2Br <sup>-</sup>	+1,06
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	HNO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+0,94
O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> (pH 7)	+ 4e <sup>-</sup>	2H <sub>2</sub> O	+0,82
Fe <sup>3+</sup>	+ e <sup>-</sup>	Fe <sup>2+</sup>	+0,77
O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+0,69
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+ 3e <sup>-</sup>	MnO <sub>2</sub> + 4OH <sup>-</sup>	+0,59
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+ e <sup>-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0,57
I <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup>	2I <sup>-</sup>	+0,54
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + 4H <sup>+</sup>	+ 4e <sup>-</sup>	S + 3H <sub>2</sub> O	+0,45
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 8H <sup>+</sup>	+ 6e <sup>-</sup>	S + 4H <sub>2</sub> O	+0,36
Cu <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	Cu	+0,34
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	+0,20
S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	2S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+0,08
2H <sup>+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub>	+0,00
O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+ 2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0,076
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+ 3e <sup>-</sup>	Cr(OH) <sub>3</sub> + 5OH <sup>-</sup>	-0,13
Пируват	+ 2e <sup>-</sup>	Лактат	-0,185
Цистин	-	Цистеин	-0,33
2H <sup>+</sup> (pH 7)	+ 2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub>	-0,414
S	+ 2e <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	-0,508
Zn <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	Zn	-0,76
Al <sup>3+</sup>	+ 3e <sup>-</sup>	Al	-1,67

2) чем меньше значение ОВ-потенциала пары, тем слабее окисленная форма как окислитель и сильнее восстановленная форма как восстановитель.

Например, самый сильный восстановитель находится в паре Al<sup>3+</sup>/Al (это металлический алюминий), а самый сильный окислитель в паре F<sub>2</sub>/2F<sup>-</sup> (это фтор).

Согласно второму закону термодинамики, самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся уменьшением свободной энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ). В случае реакций обмена это наблюдается, если в результате взаимодействия образуется газ, малорастворимое вещество или слабый электролит. Для ОВ реакций  $\Delta G < 0$  будет в том случае, если из более сильных окислителя и восстановителя образуются более слабые.

Но оценку самопроизвольного протекания ОВ-реакций можно проводить и по разности ОВ-потенциалов взаимодействующих частиц. Свободная энергия Гиббса связана с разностью потенциалов ( $\Delta E$ ) ОВ-систем таким соотношением:

$$\Delta G = -nF\Delta E,$$

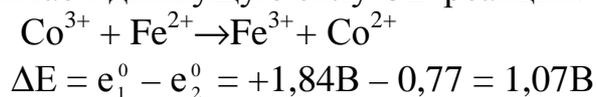
где  $n$ -число электронов, переходящих в элементарном акте реакции;  $F$ -число Фарадея, равное 96500 Кл/моль. Из этой формулы следует, что для самопроизвольного протекания процесса разность потенциалов должна быть положительной величиной ( $\Delta E > 0$ ), т.к. только в этом случае  $\Delta G < 0$ . Следовательно, оценку самопроизвольного протекания ОВ-реакции можно проводить или по  $\Delta G$  или по  $\Delta E$ .

Всякая ОВ-реакция протекает в том направлении, когда из более сильного окислителя или восстановителя образуется более слабый восстановитель и окислитель.

ОВ-система, ОВ-потенциал которой больше, всегда играет роль окислителя по отношению к ОВ-системе, потенциал которой меньше. Например:



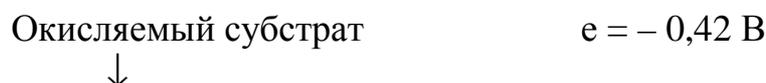
В каждой паре есть свой окислитель и восстановитель. Из приведенных значений видно, что  $\text{Co}^{3+}$  является более сильным окислителем, чем  $\text{Fe}^{3+}$ . Рассчитаем движущую силу ОВ-реакции:



В нашем случае  $\Delta E > 0$  и реакция идет самопроизвольно слева направо.

Движущая сила ОВ-реакции тем больше, чем сильнее различаются значения ОВ-потенциалов двух пар. Поэтому если в растворе содержится несколько восстановителей, например ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ , то добавляемый окислитель, например подкисленный раствор  $\text{KMnO}_4$ , будет реагировать в первую очередь с самым сильным восстановителем, т.е. с ионами  $\text{I}^-$ , окисляя их до свободного йода ( $\Delta E = 1,51\text{В} - 0,54\text{В} = 0,97\text{В}$ , см. табл.18.2) После окисления ионов  $\text{I}^-$  начнется взаимодействие  $\text{KMnO}_4$  с ионами  $\text{Br}^-$  ( $\Delta E = 1,51\text{В} - 1,06\text{В} = 0,45\text{В}$ ) и затем с ионами  $\text{Cl}^-$  ( $\Delta E = 1,51\text{В} - 1,36\text{В} = 0,15\text{В}$ ).

Отмеченное обстоятельство объясняет, почему в цепи биологического окисления в тканях перенос электронов и протонов происходит по следующей схеме:



Дегидрогеназа	$e = -0,32 \text{ В}$
↓	
Флавиновый фермент	$e = -0,06 \text{ В}$
↓	
Цитохромы	$e \text{ от } +0,04 \text{ до } +0,55 \text{ В}$
↓	
$1/2\text{O}_2$	$e = +0,82\text{В}$

Строгая последовательность ферментов в цепи окисления исключает резкую разницу между потенциалами двух взаимодействующих систем, а это обуславливает постепенное выделение энергии окисления. Такая особенность биологического окисления позволяет организму более тонко регулировать получение и использование энергии.

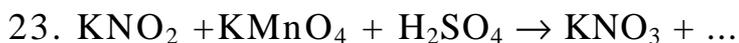
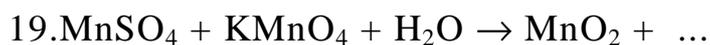
### **Основные вопросы темы**

1. Основные положения электронной теории окислительно-восстановительных процессов.
2. Электронно-ионный метод составления уравнения ОВ-реакций.
3. Количественные характеристики ОВ-способности различных веществ.
4. Критерии самопроизвольного протекания ОВ-реакций.

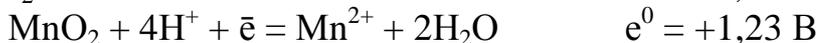
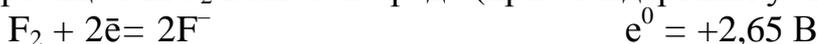
### **Упражнения**

**I.** Пользуясь электронно-ионным методом (методом полуреакций), составьте уравнения приведенных ниже ОВ реакций; в каждой реакции укажите окислитель, восстановитель и определите для них факторы эквивалентности.

1.  $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
2.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \dots$
3.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \dots$
4.  $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
5.  $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNO}_3 + \dots$
6.  $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$
7.  $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$
8.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
9.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \dots$
10.  $\text{CaOCl}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
11.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
12.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
13.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
14.  $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{pH}7} \text{KCl} + \dots$
15.  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{pH}7} \dots$
16.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} \downarrow + \dots$
17.  $\text{KBrO}_3 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \dots$
18.  $\text{KIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$

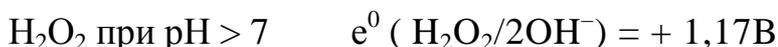


**II.** На основании приведенных ниже значений стандартных ОВ потенциалов систем определите, какие из отрицательно заряженных ионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  могут быть окислены до свободных галогенов диоксидом марганца  $\text{MnO}_2$  в кислой среде (при стандартных условиях).



По методу полуреакций составьте уравнения возможных окислительно-восстановительных процессов.

**III.** По значениям стандартных ОВ-потенциалов определите, какие окислители из перечисленных ниже способны окислить  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ , если  $e^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ В}$ .



## Глава 19

### Методы окислительно-восстановительного титрования (оксидиметрия)

#### 19.1. Общая характеристика и классификация методов окислительно-восстановительного титрования

Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе ряда методов титриметрического анализа, которые объединяются под общим названием *оксидиметрия*. В качестве рабочих растворов (титрантов) в оксидиметрии применяют растворы окислителей и восстановителей.

Все методы оксидиметрии классифицируют в зависимости от окислителя или восстановителя, применяемого в рабочем растворе, на следующие виды:

1) *перманганатометрия*: основным титрантом служит раствор  $\text{KMnO}_4$  в паре с ним обычно используются растворы сульфата железа (II)  $\text{FeSO}_4$  или щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;

2) *иодометрия*: титранты – растворы йода и тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

3) *хроматометрия*: основной титрант — раствор дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;

4) *броматометрия*: титрант — раствор калия  $\text{KBrO}_3$ ;

5) *нитритометрия*: титрант — раствор нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$  и т. д.

Методы оксидиметрии позволяют с помощью рабочих растворов окислителей количественно определять в растворах или смесях разнообразные восстановители: соединения железа (II), олова (II), сульфиты, сульфиды, арсениты, оксалаты, пероксид водорода и др. С помощью рабочих растворов восстановителей можно определить различные окислители: дихроматы, хлор, гипохлориты, хлориты, броматы, йод, йодаты, пероксид водорода и др. Особенно широко в практике клинических, санитарно-гигиенических и судебно-экспертных исследований применяют перманганатометрическое и йодометрическое титрование, о которых речь пойдет ниже.

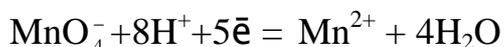
К реакциям, используемым и оксидиметрии, предъявляются уже известные нам требования, заключающиеся в том, что реакция при титровании должна протекать быстро и необратимо с образованием продуктов строго определенного состава, не должна сопровождаться побочными взаимодействиями и должен существовать способ фиксирования конца реакции. Этим требованиям удовлетворяет лишь незначительная часть из огромного числа ОВ реакций. Для оксидиметрического титрования подбирают окислительно-восстановительные пары так, чтобы разность их стандартных ОВ-потенциалов ( $E = e_{\text{ок.}} - e_{\text{вос.}}$ ) была не ниже 0,4–0,5 В. В противном случае при титровании отсутствует резкий скачок потенциала вблизи эквивалентной точки.

В оксидиметрии применяются различные методы определения точки эквивалентности. Например, в перманганатометрии она фиксируется по изменению окраски титруемого раствора, вызываемому избытком окрашенного рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$  (так называемое *безиндикаторное титрование*). В йодометрии точку эквивалентности устанавливают с помощью индикатора крахмала, специфически реагирующего с йодом. В оксидиметрии применяют и специальные *редокс-индикаторы* (например, дифениламин), которые изменяют свою окраску в зависимости от значения ОВ-потенциала, подобно тому, как кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску в зависимости от pH раствора.

## 19.2. Перманганатометрия

### Характеристика метода

Метод перманганатометрии основан на реакциях окисления различных веществ перманганатом калия. Окисление проводят в сильноокислой среде, в которой перманганат-ион проявляет наиболее сильные окислительные свойства. Стандартный ОВ-потенциал пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  составляет 1,51В, поэтому перманганат калия способен реагировать с большинством восстановителей. Продуктом восстановления  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде является почти бесцветный ион  $\text{Mn}^{2+}$ :



что очень удобно для фиксирования точки эквивалентности. При титровании розовая окраска иона  $\text{MnO}_4^-$  становится заметной от одной избыточной капли

рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ , поэтому никакого специального индикатора не требуется.

Для создания сильноокислой среды пользуются растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Применение соляной и азотной кислот недопустимо, поскольку соляная кислота, помимо кислотных свойств, проявляет и хорошо выраженные восстановительные свойства и сама способна реагировать с  $\text{KMnO}_4$  с выделением хлора. Азотная кислота, помимо кислотных свойств, проявляет окислительные свойства и может взаимодействовать с определяемыми восстановителями.

В паре с основным рабочим раствором окислителя  $\text{KMnO}_4$  используются рабочие растворы восстановителей — сульфата железа (II) или щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . В реакции с перманганатом калия в кислой среде  $\text{FeSO}_4$  переходит в сульфат железа (III), а щавелевая кислота окисляется до  $\text{CO}_2$ .

Метод перманганатометрии широко применяют на практике для определения восстановителей и окислителей, а также веществ, не проявляющих окислительных или восстановительных свойств (например, для определения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в материалах как небиологического, так и биологического происхождения). Метод также используется для контроля качества питьевой воды и определения пероксида водорода в фармацевтическом анализе.

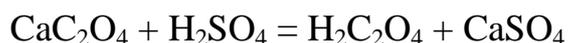
Для определения восстановителей, как правило, используют методы прямого титрования, для определения окислителей — методы обратного титрования, а для определения индифферентных веществ — методы как обратного, так и косвенного (заместительного) титрования.

Например, для определения пероксида водорода, ионов железа (II) и других восстановителей проводят прямое титрование их растворов стандартизированным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

Для определения окислителей, таких, как  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и другие, используют метод обратного титрования, суть которого заключается в том, что к раствору окислителя добавляют заведомо избыточный и точно измеренный объем рабочего раствора восстановителя, например  $\text{FeSO}_4$ . Затем остаток  $\text{FeSO}_4$ , не прореагировавший с определяемым окислителем, оттитровывают рабочим раствором  $\text{KMnO}_4$ . В других случаях для определения окислителей используется рабочий раствор восстановителя щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , которая окисляется до  $\text{CO}_2$ . Таким образом, при перманганатометрическом определении окислителей необходимы два рабочих раствора.

При определении индифферентных веществ, например ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , можно пользоваться только одним рабочим раствором  $\text{KMnO}_4$  (заместительное титрование) или двумя титрантами ( $\text{KMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) — при обратном титровании.

При использовании заместительного титрования анализируемый раствор, содержащий ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , обрабатывают каким-либо растворимым оксалатом, например  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  так, чтобы все ионы  $\text{Ca}^{2+}$  осадились в виде труднорастворимого  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в серной кислоте:





Хотя восстановительные свойства оксалат-ионов довольно хорошо выражены, реакция между ними и  $\text{MnO}_4^-$ -ионами в начальный момент (первые капли  $\text{KMnO}_4$ ) протекает очень медленно, а последующие капли раствора  $\text{KMnO}_4$  обесцвечиваются очень быстро. Это связано с тем, что рассматриваемая реакция является автокаталитической и катализируется одним из продуктов реакции, а именно ионами  $\text{Mn}^{2+}$ . Чтобы ускорить обесцвечивание первых порций  $\text{KMnO}_4$ , реакционную смесь в колбе для титрования нагревают до 80–90<sup>0</sup>С (кипятить нельзя во избежание разложения  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ !). После появления в реакционной смеси катализатора – ионов  $\text{Mn}^{2+}$  – реакция становится автокаталитической и протекает с большой скоростью, так что последующие порции раствора  $\text{KMnO}_4$  в ходе титрования обесцвечиваются сразу же.

Раствор  $\text{KMnO}_4$  с установленной концентрацией в свою очередь может служить вторичным стандартным раствором для стандартизации раствора восстановителя метода  $\text{FeSO}_4$ . Это титрование выполняется на холоду, так как нагревание раствора ускоряет побочную реакцию окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  кислородом воздуха.

### **Основные вопросы темы**

1. *Классификация методов окислительно-восстановительного титрования.*
2. *Общая характеристика метода перманганатометрии: титранты и их стандартизация, фиксирование точки эквивалентности, определение окислителей и восстановителей.*
3. *Применение перманганатометрии в медико-биологических исследованиях.*

### **19.4. Экспериментальные работы**

**Работа 1.** Стандартизация рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$  по раствору оксалата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л.

**Цель работы:** Получить навыки стандартизации рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ .

**Оборудование.** Бюретка со стеклянным краном, пипетка Мора, мерный цилиндр, конические колбы для титрования, воронки, электроплитка.

**Реактивы:** Рабочий раствор (титрант)  $\text{KMnO}_4$  (приблизительная концентрация  $\text{C}(1/5\text{KMnO}_4) \approx 0,05$  моль/л), раствор первичного стандарта  $\text{C}(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,05000$  моль/л, 1М раствор серной кислоты.

#### **Ход работы**

Заполняют бюретку рабочим раствором  $\text{KMnO}_4$ . Так как раствор  $\text{KMnO}_4$  имеет темную окраску, то нулевое деление на бюретке и отсчеты объема при титровании устанавливают и определяют по верхнему краю мениска.

В три конические колбы для титрования вносят с помощью мерного цилиндра по 10 мл раствора серной кислоты и по 10,00 мл стандартного

раствора  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  с помощью пипетки Мора. Содержимое каждой колбы нагревают, не доводя до кипения (до  $80\text{--}90^\circ\text{C}$ ), т.е. до начала запотевания внутренних стенок колбы. Горячий раствор титруют раствором  $\text{KMnO}_4$ . Сначала при титровании раствор  $\text{KMnO}_4$  прибавляют медленно: каждую каплю прибавляют только после исчезновения окраски предыдущей капли  $\text{KMnO}_4$ . Титрование заканчивают при появлении бледно-розовой окраски  $\text{KMnO}_4$ , не исчезающей в течении 1-2 мин. Титрование повторяют до тех пор, пока не получат не менее трех результатов, которые отличаются друг от друга не более чем на 0,1 мл. Результаты титрования записывают в таблицу (см. работу 2, глава 17.6). По окончании титрования дистиллированной водой промывают бюретку.

**Обработка результатов эксперимента.** Находят средний объем раствора  $\text{KMnO}_4$ , затраченного на титрование раствора ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). Используя соотношение  $V(\text{KMnO}_4) \cdot C(1/5\text{KMnO}_4) = V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot C(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , рассчитывают молярную концентрацию эквивалента рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ .

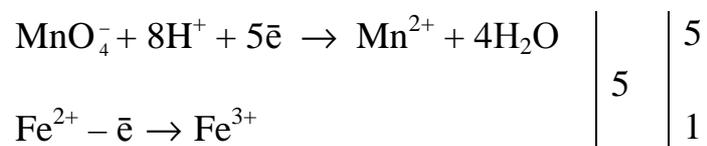
По результатам работы делают вывод о концентрации рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ .

**Работа 2.** Определение содержания железа (II) в растворе.

Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  легко окисляются ионом  $\text{MnO}_4^-$  без нагревания. В кислой среде реакция протекает по уравнению:



*Полуреакции:*



Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  окисляются и теряют один электрон.

Это означает, что молярная масса эквивалента  $\text{Fe}^{2+}$  равна молярной массе железа, т.е. 56 г/моль.

$$M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ г/моль}, \quad f_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5.$$

**Цель работы:** Установить массу  $\text{Fe}^{2+}$  в заданном объеме анализируемого раствора  $\text{FeSO}_4$ .

**Оборудование.** Бюретка со стеклянным краном, пипетка Мора, мерный цилиндр, конические колбы для титрования, воронки.

**Реактивы:** Анализируемый раствор  $\text{FeSO}_4$ , раствор  $\text{KMnO}_4$  с точно известной концентрацией, 1М раствор серной кислоты.

### Ход работы

Бюретку заполняют раствором  $\text{KMnO}_4$ . Все отсчеты объема раствора  $\text{KMnO}_4$  определяют по верхнему краю мениска. В три конические колбы для титрования вносят с помощью мерного цилиндра по 10 мл раствора серной кислоты и по 10,00 мл анализируемого раствора  $\text{FeSO}_4$  с помощью пипетки Мора. Содержимое колб титруют при комнатной температуре раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 1-2 мин. Титрование повторяют до тех пор, пока не получают не менее трех результатов,

которые отличаются друг от друга не более, чем на 0,1 мл. Результаты титрования записывают в таблицу (см. работу 2, глава 17.6).

**Обработка результатов эксперимента.** Находят средний объем раствора  $\text{KMnO}_4$ , затраченного на титрование 10 мл раствора  $\text{FeSO}_4$ . Рассчитывают сначала концентрацию раствора  $\text{C}(\text{Fe}^{2+})$  в моль/л, используя закон эквивалентов:  $V(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = V(\text{Fe}^{2+}) \cdot \text{C}(\text{Fe}^{2+})$ . Затем рассчитывают массу ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  в том объеме раствора  $V$ , который указал преподаватель, по формуле:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{\text{C}(\text{Fe}^{2+}) \cdot 56 \cdot V}{1000},$$

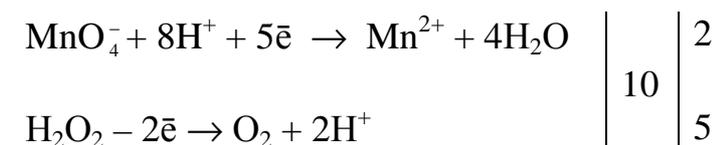
где 56 – это молярная масса эквивалента железа.

**Работа 3.** Определение содержания пероксида водорода в растворе.

Пероксид водорода окисляется перманганатом калия в кислой среде по уравнению:



*Полуреакции:*



$f_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4)=1/5$ ,  $f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{O}_2)=1/2$ ,  $M(\text{KMnO}_4)=158$  г/моль,  $M(\text{H}_2\text{O}_2)=34$  г/моль.

**Цель работы:** Закрепить навыки перманганатометрического определения веществ в растворах.

**Оборудование.** См. работу 2.

**Реактивы:** Рабочий раствор  $\text{KMnO}_4$  с точно известной концентрацией, раствор пероксида водорода, 1М раствор серной кислоты.

### Ход работы

1 мл пероксида водорода (из торговой сети) с помощью пипетки Мора вносят в мерную колбу на 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В три колбы для титрования помещают по 10 мл приготовленного раствора пероксида водорода, добавляют по 5 мл серной кислоты и титруют раствором перманганата калия до появления не исчезающей розовой окраски. Записывают результаты титрования в таблицу (см. работу 2, глава 17.6).

**Обработка результатов эксперимента.** По результатам титрования находят средний объем рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ , израсходованного на титрование 10 мл анализируемого раствора пероксида водорода. Сначала рассчитывают молярную концентрацию эквивалента пероксида водорода:

$$\text{C}(1/2\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{\text{C}(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{H}_2\text{O}_2)}$$

затем рассчитывают массу пероксида водорода в 100 мл разбавленного или в 1 мл неразбавленного (исходного) раствора:

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{M(1/2\text{H}_2\text{O}_2) \cdot C(1/2\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 100}{1000}$$

Чтобы узнать массовую долю (%) пероксида водорода в растворе, умножают найденную массу  $m(\text{H}_2\text{O}_2)$  на 100.

Делают вывод о содержании пероксида водорода в анализируемом растворе.

**Работа 4.** Определение окисляемости воды.

Качество питьевой воды постоянно контролируется органами санитарного надзора. Среди количественных показателей качества питьевой воды имеет место определение так называемой окисляемости воды. Окисляемость воды перманганатом калия – это условный показатель, характеризующий содержание в ней восстановителей (солей железа (II), солей сернистой и азотистой кислот, органических кислот). Окисляемость выражается числом миллиграммов перманганата калия, израсходованного на окисление веществ в 1 л воды.

Определение окисляемости воды основано на том, что перманганат калия реагирует с восстановителями, находящимися в воде, а избыток  $\text{KMnO}_4$  устраняют щавелевой кислотой точно известной концентрации. Не вступившая в реакцию щавелевая кислота, в свою очередь, оттитровывается раствором  $\text{KMnO}_4$  тоже точно известной концентрации.

**Цель работы.** Приобрести навыки определения окисляемости воды.

**Оборудование.** См. работу 1 в главе 19.4.

**Реактивы.** Растворы перманганата калия и щавелевой кислоты точно известной концентрации, 4М раствор серной кислоты.

### Ход работы

100 мл водопроводной воды помещают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 10 мл серной кислоты и точно 10 мл 0,01000М ( $1/5\text{KMnO}_4$ ) раствора перманганата калия. Раствор перемешивают 10 минут. К полученному раствору приливают 10 мл 0,01000М( $1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) раствора щавелевой кислоты. Содержимое колбы перемешивают и нагревают до 80–90<sup>0</sup>С (*не кипятить !*). Обесцвеченный горячий раствор титруют раствором  $\text{KMnO}_4$  точно известной концентрации до появления слабого розового окрашивания. Проводят еще два параллельных определения.

**Обработка результатов эксперимента.** Окисляемость воды (в мг/л перманганата калия):

$$\chi = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,316 \cdot 1000}{V_3}$$

где  $V_1$  – общий объем 0,01000М ( $1/5\text{KMnO}_4$ ) раствора перманганата калия, мл;  $V_2$  – объем 0,01000М ( $1/5\text{KMnO}_4$ ), идущего на окисление 10 мл 0,01000М( $1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) раствора щавелевой кислоты, мл; 0,316 – масса

перманганата калия в 1 мл 0,01000М (1/5KMnO<sub>4</sub>) его раствора, мг; V<sub>3</sub> – объем исследуемой воды, мл.

Делают вывод о содержании веществ – восстановителей в питьевой воде.

### Задачи

1. Вычислите молярные массы эквивалентов: а) Fe<sup>2+</sup>; б) Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; в) KI в реакциях с KMnO<sub>4</sub> в кислой среде.

*Ответ:* а) 55,85 г/моль; б) 67,00 г/моль; в) 166,01 г/моль.

2. На титрование 0,0244 г H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O израсходовано 19,5 мл раствора KMnO<sub>4</sub>. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора KMnO<sub>4</sub>.

*Ответ:* 0,01986 моль/л

3. На титрование 25,00 мл 0,05000М (1/5KMnO<sub>4</sub>) раствора KMnO<sub>4</sub> в кислой среде пошло 10,2 мл раствора нитрита натрия. Сколько граммов NaNO<sub>2</sub> содержится в 100 мл его раствора ?

*Ответ:* 0,4228 г

4. 2,50 г раствора пероксида водорода разбавлены водой до 200 мл. На титрование 5,0 мл полученного раствора в кислой среде пошло 20,0 мл 0,05000М (1/5KMnO<sub>4</sub>) раствора KMnO<sub>4</sub>. Какова массовая доля H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в исходном концентрированном растворе ?

*Ответ:* 27,2 %

5. К 10,0 мл анализируемого раствора K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, подкисленного серной кислотой, добавили 20,0 мл 0,1000М раствора FeSO<sub>4</sub>. На титрование избытка FeSO<sub>4</sub> пошло 28,0 мл 0,05000М (1/5KMnO<sub>4</sub>) раствора KMnO<sub>4</sub>. Вычислите сколько граммов K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> содержится в 200 мл анализируемого раствора ?

*Ответ:* 0,5884 г

6. Для определения содержания кальция в сыворотке крови его осаждают в виде CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, добавляя к 0,50 мл сыворотки оксалат аммония. Осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в серной кислоте. Полученный раствор титруют 0,01000М (1/5KMnO<sub>4</sub>) раствором KMnO<sub>4</sub> до появления розового окрашивания. Вычислите содержание кальция в миллиграммах на 100 мл сыворотки, если на титрование израсходовано 0,25 мл раствора KMnO<sub>4</sub>. ?

*Ответ:* 10,00 мг.

### Примеры решения задач по результатам обратного титрования

**Задача.** К 10 мл анализируемого раствора KClO<sub>3</sub>, подкисленного серной кислотой, добавили 20,00 мл 0,1050М раствора FeSO<sub>4</sub>. На титрование избытка FeSO<sub>4</sub> израсходовано 12,48 мл 0,07600М (1/5KMnO<sub>4</sub>) раствора KMnO<sub>4</sub>. Сколько граммов KClO<sub>3</sub> содержится в 250 мл анализируемого раствора ?

*Дано:*

V (KClO<sub>3</sub>) = 10 мл

V(FeSO<sub>4</sub>) = 20,00 мл

C(FeSO<sub>4</sub>) = 0,1050 моль/л

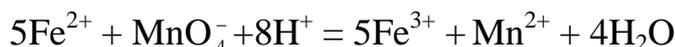
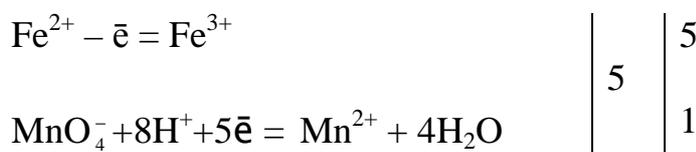
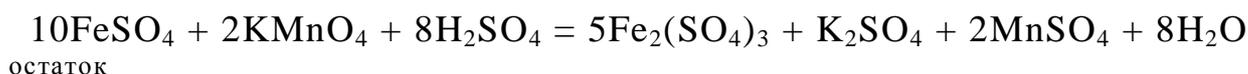
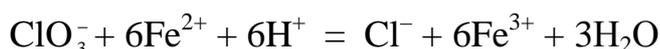
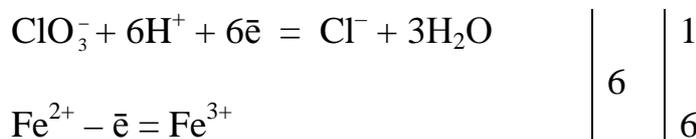
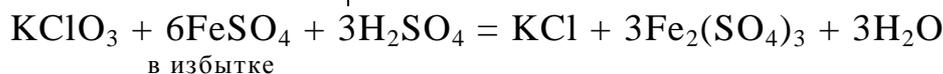
V(KMnO<sub>4</sub>) = 12,48 мл

*Решение*

В задаче использован метод обратного титрования при количественном определении окислителя KClO<sub>3</sub> в перманганатометрии. Рабочие растворы: 0,1050М FeSO<sub>4</sub> и 0,07600М

$$\frac{C(1/5\text{KMnO}_4) = 0,07600 \text{ моль/л}}{m(\text{KClO}_3) - ?} \quad \left| \quad (1/5\text{KMnO}_4). \right.$$

Уравнения реакций:



(при записи этих уравнений в молекулярной форме все члены ионного уравнения нужно умножить на 2, так как в состав  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  входят два иона  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Из уравнения  $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$  видно, что  $f_{\text{экв.}}(\text{KClO}_3) = 1/6$ , следовательно,  $M(1/6\text{KClO}_3) = 1/6M(\text{KClO}_3) = 1/6 \cdot 122,6 = 20,43 \text{ г/моль}$ . Принцип эквивалентности для данного случая обратного титрования записывается таким образом:  $n(\text{FeSO}_4) = n(1/6\text{KClO}_3) + n(1/5\text{KMnO}_4)$  или

$$C(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4) = C(1/6\text{KClO}_3) \cdot V(\text{KClO}_3) + C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4).$$

Из этого выражения вычисляют молярную концентрацию эквивалента раствора хлората калия:

$$\begin{aligned} C(1/6\text{KClO}_3) &= \frac{C(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4) - C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{KClO}_3)} = \\ &= \frac{(0,1050 \cdot 20,00 - 0,07600 \cdot 12,48)}{10,00} = 0,1152 \text{ (моль/л)} \end{aligned}$$

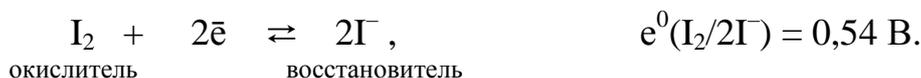
Масса  $\text{KClO}_3$  в 250 мл (0,25 л) раствора:

$$m(\text{KClO}_3) = C(1/6\text{KClO}_3) \cdot M(1/6\text{KClO}_3) \cdot V(\text{KClO}_3) = 0,1152 \cdot 20,43 \cdot 0,25 = 0,5882 \text{ (г)}$$

Ответ: 0,5882 г

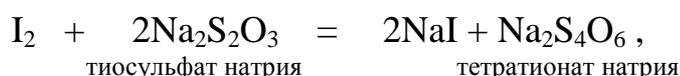
### 19.5. Йодометрия. Характеристика метода

Метод йодометрии основан на окислительно-восстановительных реакциях, связанных с превращением  $\text{I}_2$  в ионы  $\text{I}^-$  и обратно:

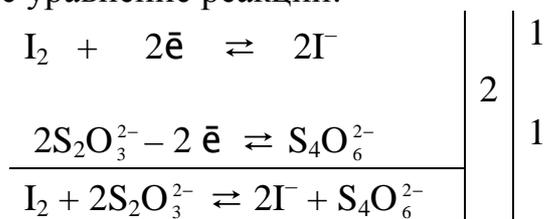


Особенности йодометрии обусловлены в первую очередь хорошей обратимостью записанной полуреакции и невысоким значением стандартного ОВ-потенциала пары  $I_2/2I^-$ . Значение ОВ-потенциала этой пары является промежуточным между значениями потенциала для типичных сильных окислителей и восстановителей и характеризует йод как окислитель средней силы, а ион  $I^-$  – как восстановитель средней силы. Поэтому йодометрические методы применяются как для определения окислителей, так и для определения восстановителей.

Рабочими растворами в йодометрии являются стандартизированные растворы йода  $I_2$  (окислитель метода) и тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$  (восстановитель метода). Основной титриметрической реакцией в методе является взаимодействие раствора йода и рабочего раствора тиосульфата натрия:



Полуреакции и ионное уравнение реакции:



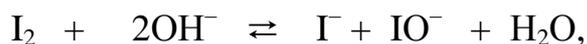
В качестве индикатора в йодометрии используется водный раствор крахмала, который образует с молекулярным йодом йодкрахмальное соединение синего цвета. При титровании восстановителей рабочим раствором йода точка эквивалентности определяется по появлению интенсивно-синего окрашивания. При титровании йода рабочим раствором тиосульфата натрия конец реакции определяется по исчезновению синей окраски от одной капли раствора тиосульфата натрия. Крахмал необходимо добавлять в самом конце титрования, когда йода в растворе становится мало и раствор приобретает соломенно-желтый цвет. Крахмал, добавленный к раствору с высокой концентрацией йода, становится черным и разрушается, что вносит ошибку в определение точки эквивалентности.

Очень высокая чувствительность крахмала к йоду и резкое изменение окраски раствора в точке эквивалентности позволяют использовать рабочие растворы меньшей концентрации, чем в других методах титриметрического анализа (от 0,01000 М(1/2 $I_2$ ) до 0,05000М(1/2 $I_2$ )).

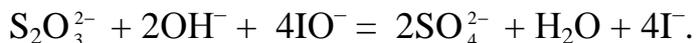
Многие йодометрические реакции обратимы и протекают до конца только при создании следующих условий:

1) титрование необходимо проводить на холоду, так как, во-первых, йод – летучее соединение и, во-вторых, при нагревании чувствительность крахмала к йоду уменьшается;

2) рН раствора не должен превышать 9, так как в щелочной среде йод реагирует по уравнению



а  $IO^-$ , являясь более сильным окислителем, чем  $I_2$ , окисляет тиосульфат-ион до сульфат-иона:

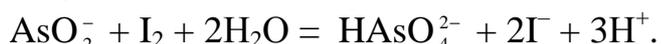
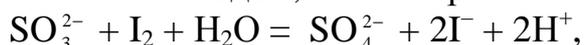


Большим преимуществом йодометрического метода является доступность чувствительного и обратимого к йоду индикатора. К недостаткам относится низкая устойчивость раствора йода и неполное протекание реакций йода со многими восстановителями.

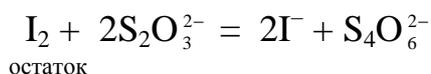
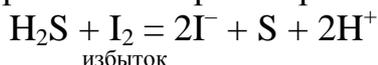
Однако по простоте и точности метод йодометрии считается одним из лучших. В клиническом анализе им пользуются при определении сахара в крови, в медико-гигиеническом анализе – для определения «активного» хлора в хлорной извести и свободного хлора в воде. В фармацевтическом анализе метод используется для определения концентрации свободного йода, количества йодидов и тиосульфата натрия. Таким образом, метод йодометрии может использоваться для определения как окислителей, так и восстановителей. Рассмотрим подробнее их определение.

Йодометрическое определение восстановителей проводят по методу прямого или обратного титрования. Окислители определяют путем заместительного (косвенного) титрования.

При определении восстановителей *методом прямого титрования* рабочим раствором является раствор йода. Этим методом определяют соединения мышьяка (III), сурьмы (III), олова (II), тиосульфаты, небольшие количества  $H_2S$  (например, в минеральных водах), сульфидов и сульфитов. В качестве примеров реакций, протекающих при прямом титровании восстановителей йодом, можно привести следующие:

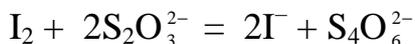
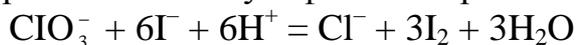


В тех случаях, когда прямое титрование осложнено (например, восстановитель летучий или реакция протекает очень медленно), для определения восстановителей используют метод обратного титрования. Для этого нужны два рабочих раствора – йода и тиосульфата натрия. К определяемому восстановителю добавляют точно отмеренный объем раствора йода, взятого в избытке по отношению к восстановителю. Между йодом и восстановителем происходит реакция, затем остаток непрореагировавшего йода оттитровывается раствором тиосульфата. Например, при определении  $H_2S$ :

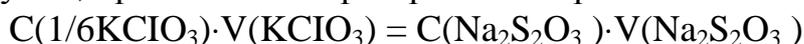


Этим методом определяют большие концентрации  $H_2S$ , сульфидов, сульфитов, ряда металлов в порошках (например, цинка), некоторых органических соединений.

Для определения окислителей методом заместительного титрования поступают следующим образом. К подкисленному серной кислотой раствору KI, взятого в избытке, прибавляют точно отмеренный пипеткой Мора объем раствора определяемого окислителя (например, KClO<sub>3</sub>) и выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия:



Число молей эквивалентов Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равно числу молей эквивалентов йода, а последнее равно числу молей эквивалентов определяемого окислителя (KClO<sub>3</sub>). Таким образом, хотя определяемый окислитель и Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> непосредственно друг с другом не реагируют, тем не менее их количества эквивалентны. Поэтому для вычисления можно пользоваться обычной формулой, применяемой при прямом титровании:

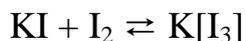


Этим методом можно определить многие окислители, например Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, KClO<sub>3</sub>, CaOCl<sub>2</sub>, нитриты, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, соли Fe(III), Cu(II), соединения мышьяка (Y).

### 19.6. Стандартизация рабочих растворов в йодометрии

Кристаллический йод обычно загрязнен соединениями хлора и брома, содержит влагу, поэтому его очищают сублимацией из смеси с KI и CaO. Из-за своей летучести кристаллический йод не является исходным веществом, и его редко используют в качестве первичного стандарта. Чаще всего сначала готовят раствор йода с концентрацией, приблизительно равной требуемой. А затем точную концентрацию раствора устанавливают с помощью стандартизованного раствора тиосульфата натрия.

Молекулярный йод плохо растворяется в воде. Для приготовления раствора пользуются хорошей растворимостью йода в растворе KI вследствие образования комплексного соединения:

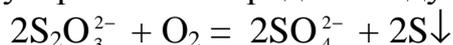


Трийодид-ион I<sub>3</sub><sup>-</sup> и молекулярный йод в ОВ реакциях ведут себя одинаково, поэтому при йодометрических определениях соответствующие уравнения реакций пишут с участием I<sub>2</sub>, не иона I<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Раствор тиосульфата натрия готовят из кристаллогидрата Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, состав которого не бывает строго постоянным. Кроме того, при растворении тиосульфата натрия происходит частичное разложение его растворенным в воде CO<sub>2</sub>:



С другой стороны, тиосульфат-ионы медленно реагируют с молекулярным кислородом воздуха:

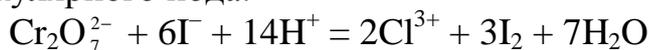


Из-за выделения серы раствор сначала мутнеет, а затем на дне сосуда собирается белый осадок. Чтобы уменьшить разложение тиосульфат-иона, для приготовления раствора используют свежепрокипяченную охлажденную воду. Приготовленный раствор оставляют стоять на 8-10 дней, после чего приступают к определению его концентрации по первичному стандарту метода.

В качестве первичных стандартов для определения концентрации раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  служит дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  или йодат калия  $\text{KIO}_3$ , из которых по навеске легко получить раствор с известной концентрацией.

Следует отметить, что тиосульфат натрия является сильным восстановителем ( $e^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = + 0,08 \text{ В}$ ), реагирует быстро и стехиометрично с образованием тетраионат-ионов только с трийодид-ионами. Со многими другими окислителями, например  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$  и т.д., тиосульфат-ионы реагируют нестехиометрично. Это исключает возможность использования прямого титрования окислителей раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Поэтому установление точной концентрации раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с использованием в качестве первичного стандарта дихромата или йодата калия основано на методе косвенного (заместительного) титрования.

Дихромат калия в кислой среде стехиометрично реагирует с растворимыми йодидами с образованием эквивалентного количества молекулярного йода:



Образовавшийся молекулярный йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия, точную концентрацию которого следует установить. Очевидно, что  $n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(1/2\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$

поскольку реакции восстановления дихромат-ионов соответствует полуреакция  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

Для того чтобы дихромат-ионы реагировали количественно, используют избыток  $\text{KI}$ , а для повышения ОВ-потенциала пары  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$  реакцию проводят в сильноокислой среде, которую создают с помощью раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с установленной концентрацией в свою очередь может служить вторичным стандартным раствором для стандартизации раствора йода методом прямого титрования.

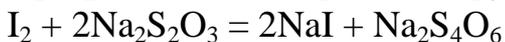
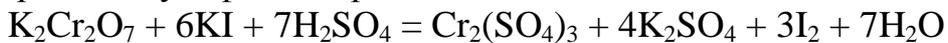
### **Основные вопросы темы**

1. Основная реакция в методе йодометрии. Условия проведения йодометрических определений.
2. Рабочие растворы в йодометрии и их стандартизация.
3. Йодометрическое определение окислителей и восстановителей.
4. Применение йодометрии в медико-биологических исследованиях.

### **19.7. Экспериментальные работы**

**Работа 1** . Установление молярной концентрации эквивалента рабочего раствора тиосульфата натрия.

Молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия можно установить по раствору дихромата калия с помощью косвенного (заместительного) титрования. К точному объему раствора  $K_2Cr_2O_7$  добавляют избыток раствора йодида калия  $KI$ . Число моль эквивалентов выделившегося йода равно числу моль эквивалентов взятого  $K_2Cr_2O_7$ . Йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



**Цель работы:** Установить точную концентрацию рабочего раствора  $Na_2S_2O_3$ .

**Оборудование.** Бюретка, пипетка Мора, мерный цилиндр, колбы для титрования, воронки.

**Реактивы:** Рабочий раствор  $Na_2S_2O_3$  (приблизительная концентрация 0,02М); раствор первичного стандарта  $C(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,02000$  моль/л; раствор  $KI$  с  $\omega(KI) = 5\%$ ; 1М серной кислоты; индикатор – раствор крахмала с его массовой долей 0,5%.

### Ход работы

Заполняют бюретку раствором  $Na_2S_2O_3$ , точную концентрацию которого надо установить. В три конические колбы для титрования вносят по 10 мл серной кислоты и по 5 мл раствора  $KI$  с помощью мерного цилиндра. При этом раствор должен оставаться бесцветным. Затем вносят в колбы по 10 мл стандартного раствора  $K_2Cr_2O_7$  с помощью пипетки Мора. Колбы оставляют стоять в темном месте 3–5 минут для полного выделения йода. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия до светло-желтой (соломенной) окраски раствора и добавляют 1 мл раствора крахмала. Продолжают титровать медленно, энергично перемешивая содержимое колбы до полного исчезновения синей окраски соединения йода с крахмалом (из-за наличия в растворе катионов  $Cr^{3+}$  раствор в точке эквивалентности будет иметь бледную серо-голубую окраску). Титрование повторяют до тех пор, пока не получат не менее трех результатов, которые отличаются друг от друга не более чем на 0,1 мл. Результаты титрования записывают в таблицу (см. работу 2, глава 17.6).

**Обработка результатов эксперимента.** Находят средний объем раствора  $Na_2S_2O_3$ , затраченного на титрование выделившегося йода. Концентрацию раствора тиосульфата натрия рассчитывают по закону эквивалентов:

$$V(K_2Cr_2O_7) \cdot C(1/6 K_2Cr_2O_7) = V(Na_2S_2O_3) \cdot C(Na_2S_2O_3)$$

По результатам работы делают вывод о концентрации рабочего раствора  $Na_2S_2O_3$ .

**Работа 2.** Определение массы вещества в образце.

**Цель работы.** Определить массу предложенной для анализа навески дихромата калия.

**Оборудование.** См. работу №1; дополнительно – мерные колбы для приготовления анализируемого раствора из навески  $K_2Cr_2O_7$ .

**Реактивы:** навеска  $K_2Cr_2O_7$  (выдается преподавателем каждому студенту); титрант – раствор  $Na_2S_2O_3$  с установленной концентрацией (~0,02 М); раствор KI с  $\omega(KI) = 5\%$  – вспомогательный восстановитель; 1М  $H_2SO_4$  – для создания среды; индикатор – 0,5%-ый раствор крахмала.

### Ход работы

Готовят раствор дихромата калия. Для этого навеску  $K_2Cr_2O_7$  переносят в мерную колбу (объем колбы указывает преподаватель) и растворяют в небольшом объеме воды. Аккуратно добавляют воду до метки (последние капли – глазной пипеткой) и тщательно перемешивают.

Бюретку заполняют раствором тиосульфата натрия ( $Na_2S_2O_3$ ) с известной концентрацией. С помощью мерного цилиндра в колбу для титрования вливают 10 мл 1 М раствора  $H_2SO_4$  и 5 мл раствора KI. При этом раствор должен оставаться бесцветным. Затем вносят с помощью пипетки Мора в колбу для титрования по 10,00 мл приготовленного раствора  $K_2Cr_2O_7$ .

Особенности титрования описаны в предыдущей работе 1.

**Обработка результатов эксперимента.** Находят средний объем раствора  $Na_2S_2O_3$ , затраченного на титрование выделившегося йода. Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора  $K_2Cr_2O_7$ :

$$C(1/6 K_2Cr_2O_7) = \frac{V(Na_2S_2O_3) \cdot C(Na_2S_2O_3)}{V(K_2Cr_2O_7)}$$

Массу дихромата калия рассчитывают по формуле:

$$m(K_2Cr_2O_7) = C(1/6 K_2Cr_2O_7) \cdot M(1/6 K_2Cr_2O_7) \cdot V_0,$$

где  $V_0$  – объем мерной колбы, т.е. объем приготовленного раствора  $K_2Cr_2O_7$ , выраженный в литрах.

По результатам работы делают вывод о массе дихромата калия в навеске.

**Работа 3.** Анализ раствора хлорной извести.

Хлорная или (белильная) известь – это сложная смесь хлорида, гипохлорита и гидроксида кальция. Ее состав условно выражают формулой  $Ca(OCl)Cl$ . Хлорная известь является смешанной солью соляной и хлорноватистой кислот, ее название – гипохлорит – хлорид кальция. Она получается действием газообразного хлора на порошок гашеной извести:



Получаемая этим способом хлорная известь содержит 28-36% «активного» хлора, т.е. хлора, выделяемого при действии на хлорную известь серной или соляной кислоты.



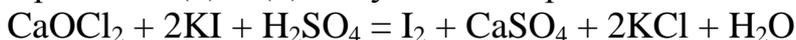
Именно выделение «активного» хлора обуславливает ее главные свойства: окислительные, дезинфицирующие и антисептические. В больших количествах хлорная известь применяется для отбеливания тканей и целлюлозы, для дезинфекции выгребных ям, обеззараживания различных отходов и воды.

Выделяющийся хлор является сильным окислителем ( $e^0(Cl_2/2Cl^-) = +1,36В$ ), поэтому его называют «активным». По количеству выделившегося хлора судят об окислительной способности хлорной извести.

Определение «активного» хлора в хлорной извести в йодометрии проводят с использованием метода заместительного титрования. Для этого к подкисленному раствору хлорной извести добавляют избыточное количество йодида калия. В результате взаимодействия хлора с йодид-ионами выделяется йода в количестве, эквивалентном количеству «активного» хлора, содержащегося в образце хлорной извести.



Процессы (1) и (2) могут быть выражены одним суммарным уравнением:



Выделившийся йод титруют рабочим раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и по объему затраченного раствора тиосульфата натрия рассчитывают содержание «активного» хлора в хлорной извести.

**Цель работы:** определить содержание активного хлора в растворе хлорной извести (в граммах на 100 мл раствора).

**Оборудование.** См. работу 1.

**Реактивы:** анализируемый раствор хлорной извести; титрант  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с молярной концентрацией 0,02 моль/л; раствор KI с  $\omega(\text{KI}) = 5\%$ ; 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , индикатор – раствор крахмала с массовой долей его 0,5%.

### Ход работы

Заполняют бюретку стандартизированным раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . В три колбы для титрования с помощью пипетки Мора вносят по 10 мл раствора хлорной извести, добавляют с помощью мерного цилиндра 10 мл 1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5 мл раствора KI. Колбы оставляют стоять в темном месте в течение 3–5 минут для полного выделения йода.

Особенности титрования выделившегося йода рабочим раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  описаны в работе 1. Титрование проводят не менее трех раз. Из полученных результатов для расчета берут среднее значение объема раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**Обработка результатов эксперимента.** В точке эквивалентности  $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(1/2\text{I}_2) = n(1/2\text{Cl}_2) = n(1/2\text{CaOCl}_2)$ . Для расчета молярной концентрации эквивалента раствора хлорной извести или «активного» хлора используют выражение:  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C(1/2 \text{Cl}_2) \cdot V(1/2 \text{CaOCl}_2)$

Зная молярную концентрацию эквивалента «активного» хлора, находят массу хлора в 100 мл (0,1 л) анализируемого раствора хлорной извести:

$$m(\text{Cl}_2) = 0,1 \cdot C(1/2 \text{Cl}_2) \cdot M(1/2 \text{Cl}_2)$$

По результатам работы делают вывод о массовой доле «активного» хлора в хлорной извести (в %).

### Тестовый самоконтроль «Оксидиметрия»

К перечню пронумерованных вопросов (фраз) предлагается список ответов, обозначенных буквами. Каждому пронумерованному вопросу соответствует только один ответ. Буквенный ответ может быть использован один раз, несколько раз или вообще не использован. Необходимо подобрать соответствующие пары «вопрос – ответ».

**Чему равен фактор эквивалентности окислителя в следующих превращениях:**

- 1)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$
- 2)  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$
- 3)  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$
- 4)  $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-$

*Ответы:* а) 1/2    б) 1/5    в) 1/3    г) 1/6    д) 1/4.

**Какие исходные вещества используются для стандартизации следующих титрантов:**

- 5)  $\text{KMnO}_4$
- 6)  $\text{NaOH}$
- 7)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 8)  $\text{H}_2\text{SO}_4$

*Ответы:* а)  $\text{MgSO}_4$ ;    б)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;    в)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  
г)  $\text{NaCl}$ ;    д)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

**Какие титранты необходимы для определения следующих веществ методом прямого титрования:**

- 9)  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- 10)  $\text{NaCl}$
- 11)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- 12)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

*Ответы:* а)  $\text{KMnO}_4$ ;    б)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;    в)  $\text{I}_2$ ;    г)  $\text{HCl}$ ;    д)  $\text{AgNO}_3$ .

**Какие пары титрантов следует использовать при определении следующих веществ методом обратного титрования:**

- 13)  $\text{CaCO}_3$
- 14)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 15)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$
- 16)  $\text{NH}_4\text{Cl}$

*Ответы:* а)  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$                       б)  $\text{KI}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
в)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$     г)  $\text{I}_2$  и  $\text{FeSO}_4$   
д)  $\text{I}_2$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

**Какой индикатор следует использовать для фиксирования точки эквивалентности при титровании:**

- 17)  $\text{H}_2\text{O}_2$  раствором  $\text{KMnO}_4$  среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 18)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  раствором  $\text{KOH}$
- 19) йода раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 20) раствора аммиака раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ?

*Ответы:* а)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$     б) метилоранж (pT=4)  
в) фенолфталеин (pT=9)    г) крахмал  
д) индикатор не нужен

## Задачи

1. Сколько граммов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  следует взять для приготовления 2 л раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л ?

*Ответ:* 9,92 г.

2. На титрование 20,00 мл раствора тиосульфата натрия израсходовано 20,1 мл раствора йода. Определите молярную концентрацию эквивалента раствора йода.

*Ответ:* 0,0194 моль/л

3. На титрование раствора, содержащего 2,5 г технического тиосульфата натрия, пошло 81,5 мл раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Вычислите массовую долю  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в техническом образце.

*Ответ:* 80,85%

4. Из 2,60 г дихромата калия приготовлен 1 л раствора. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента полученного раствора, если фактор эквивалентности  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  равен 1/6.

*Ответ:* 0,01767 моль/л; 0,1061 моль/л.

5. 0,0980 г химически чистого  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , обработали подкисленным раствором йодида калия. На титрование выделившегося йода пошло 25,5 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

*Ответ:* 0,07843 моль/л

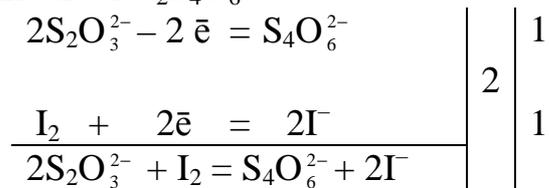
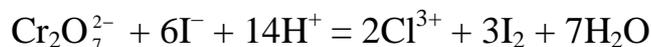
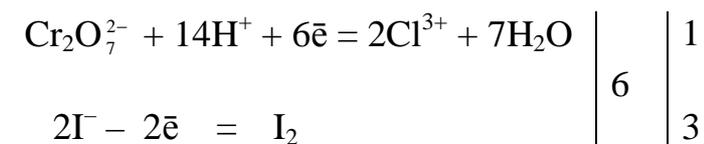
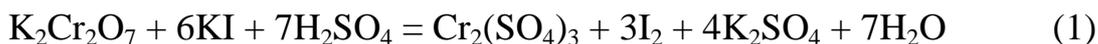
6. К подкисленному раствору йодида калия прилили 20,00 мл 0,1133M ( $1/5\text{KMnO}_4$ ) раствора  $\text{KMnO}_4$  и выделившийся йод оттитровали 25,9 мл раствора тиосульфата натрия. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия.

*Ответ:* 0,08749 моль/л

### **Примеры решения задач по результатам заместительного (косвенного) титрования**

**Задача 1.** В раствор, содержащий избыток KI и подкисленной серной кислотой, прилили 25,00 мл 0,05000M ( $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . На титрование выделившегося йода пошло 22,80 мл раствора тиосульфата натрия. Вычислите молярную концентрацию  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ?

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 25,00$ мл	В задаче использован прием заместительного титрования окислителя $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с целью стандартизации основного титранта метода йодометрии – раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Уравнения реакций:
$C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,05000$ моль/л	
$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 22,8$ мл	
$C = (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - ?$	



Из полуреакции  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  видно, что  $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1$ , следовательно,  $M_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  и  $C(1/z\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ . Согласно принципу эквивалентности, при заместительном титровании количество йода, образовавшегося в реакции (1), эквивалентно количеству  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и количеству  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в реакции (2):

$$n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(1/2\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Следовательно,  $C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ . Из этого выражения находят концентрацию раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :

$$\begin{aligned} C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) &= \frac{C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{0,05000 \cdot 25,00}{22,80} = \\ &= 0,05482 \text{ (моль/л)}. \end{aligned}$$

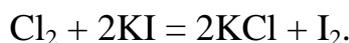
*Ответ:* 0,05482 моль/л

**Задача 2.** Навеску образца хлорной извести массой 2,5615 г растерли с водой. Образовавшуюся суспензию количественно внесли в мерную колбу объемом 250 мл и довели водой до метки. На титрование 5,0 мл полученной суспензии после обработки ее KI и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  пошло 17,4 мл 0,02000 М раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю активного хлора в анализируемом образце:

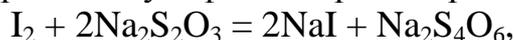
<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$m(\text{CaOCl}_2) = 2,5615 \text{ г}$	Массовая доля (%) активного хлора в веществе равна массе хлора, который образуется при взаимодействии 100 г хлорной извести с избытком серной или соляной кислоты: $\text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
$V_0 = 250 \text{ мл}$	
$V(\text{p-p CaOCl}_2) = 5,0 \text{ мл}$	
$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,02000 \text{ моль/л}$	
$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 17,4 \text{ мл}$	
$\omega(1/2\text{Cl}_2) - ?$	

---

При взаимодействии хлора с раствором йодида калия выделяется йод в количестве, эквивалентном количеству «активного» хлора, содержавшегося в навеске образца хлорной извести.



В этом случае  $n(1/2 \text{I}_2) = n(1/2 \text{Cl}_2) = n(1/2 \text{CaOCl}_2)$ . Так как выделившийся йод оттитровывается раствором тиосульфата натрия по реакции:



то для расчета молярной концентрации эквивалента раствора хлорной извести или «активного» хлора используют соотношение:

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C(1/2 \text{Cl}_2) \cdot V(1/2 \text{CaOCl}_2).$$

Из этого соотношения вычисляют  $C(1/2 \text{Cl}_2)$ :

$$C(1/2 \text{Cl}_2) = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(1/2 \text{CaOCl}_2)} = \frac{0,02000 \cdot 17,4}{5} = 0,06960 \text{ (моль/л)}.$$

Вычисляют массу выделившегося «активного» хлора в 250 мл раствора суспензии и или в 2,5615 г хлорной извести:

$$m(1/2 \text{Cl}_2) = \frac{C(1/2 \text{Cl}_2) \cdot A(\text{Cl}) \cdot V_0}{1000} = \frac{0,0696 \cdot 35,5 \cdot 250}{1000} = 0,6177 \text{ (г)}.$$

Зная массу «активного» хлора в навеске массой 2,5615 г, рассчитывают массовую долю (%) «активного» хлора в 100 г образца хлорной извести.

$$\omega(1/2 \text{Cl}_2) = \frac{m(1/2 \text{Cl}_2)}{m(\text{CaOCl}_2)} \cdot 100\% = \frac{0,6177}{2,5615} \cdot 100\% = 24,12\%$$

*Ответ:* 24,12%

## Глава 20.

### Комплексонометрия

#### 20.1. Сущность и возможности метода

Комплексонометрия входит в группу методов титриметрического анализа, в основе которых лежат реакции комплексообразования. Эта группа методов объединяется под общим названием *комплексонометрия*.

Особенностью комплексонометрии является то, что в качестве основных титрантов в ней используются специфические вещества – *комплексоны*, образующие с определяемыми реагентами (катионами металлов) так называемые хелатные (внутрикомплексные) соединения.

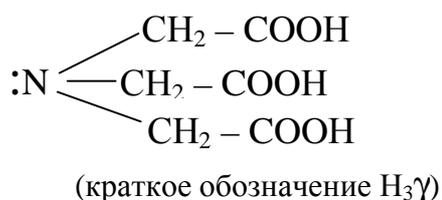
Комплексонометрия находит широкое применение в практике медико-биологического, санитарно-гигиенического и фармацевтического анализа. Она применима для определения содержания многих элементов в живых организмах (тканях и биологических жидкостях); в сочетании с другими методами аналитической химии позволяет судить о степени экологической опасности, возникающей в результате загрязнения окружающей среды металлами и их соединениями в виде отходов промышленного производства (анализ почвы, промышленных сточных вод); используется для санитарно-гигиенической оценки воды (комплексонометрическое титрование при анализе воды для определения ее жесткости).

Некоторые комплексоны применяют как консерванты при хранении крови и для выведения из организма ионов токсичных металлов, радиоактивных изотопов и продуктов их распада. В стоматологической практике комплексоны используют для декальцинирования зубных каналов при подготовке к пломбированию кариозной полости. Кроме того, один из комплексонов  $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ , раствор которого является основным титрантом в комплексонометрических определениях, применяют при заболеваниях, сопровождающихся избыточным отложением солей кальция в организме.

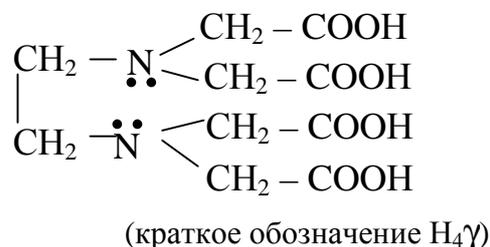
Вообще способностью образовывать хелаты с катионами металлов обладают многие органические вещества. В их числе аминокислоты и их производные, белки, ферменты, гормоны, нуклеиновые кислоты и их фрагменты. Эти примеры показывают огромную значимость хелатных соединения для организма человека.

Комплексонами же являются вещества, относящиеся к группе аминополикарбоновых кислот. Примерами таких соединений являются:

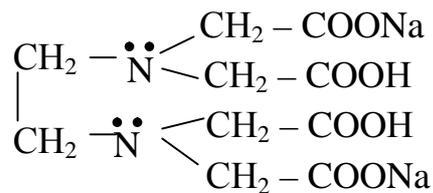
Комплексон I  
(нитрилотриуксусная  
кислота – НТА)



Комплексон II  
(этилендиаминтетрауксусная  
кислота – ЭДТУК)



Комплексон III  
(динатриевая соль ЭДТУК,  
ЭДТА, торговое название –  
трилон Б)



(краткое обозначение  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ )

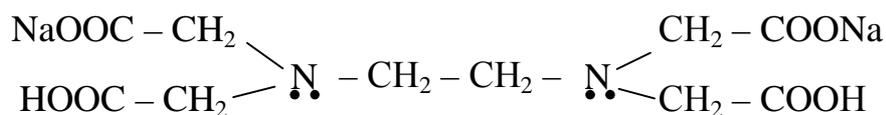
Эти и подобные им третичные амины, содержащие карбоксильные группы, образуют устойчивые хелатные соединения с ионами почти всех металлов. Поэтому комплексометрическое титрование используется для количественного определения содержания различных катионов в растворе. При соответствующем выборе условий с помощью комплексометрии можно определить в одном растворе до пяти катионов, что не позволяют сделать другие методы титриметрического анализа. Метод обладает высокой чувствительностью (до  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>), точен и прост, имеет высокую избирательность. Рабочие растворы устойчивы. При количественных определениях применяется прямое, обратное и косвенное (заместительное) титрование. Для установления точки эквивалентности имеется набор цветных индикаторов и разработаны физико-химические методы индикации. С помощью последних можно обнаруживать элементы, для которых не найдены цветные индикаторы, а также определять последовательно несколько элементов в одном растворе без предварительного химического разделения. В таких случаях используют потенциометрическое, кондуктометрическое, фотометрическое и некоторые другие виды титрования комплексоном.

Особенностью метода является необходимость выбора оптимального значения pH в каждом конкретном определении.

Точность титриметрических определений составляет 0,2—0,3 %.

### 20.2. Основные титранты и первичные стандарты метода

Хотя число комплексонов в настоящее время составляет не одну сотню, под термином «комплексометрия» («хелатометрия») обычно подразумевают реакции титрования солями этилендиаминтетрауксусной кислоты, чаще всего двухзамещенной натриевой солью  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , широко известной под названием комплексон (III), трилон Б. Структурно-графическая формула этого соединения:



Анализ структуры ЭДТА показывает его способность к образованию в общей сложности шести связей с катионом металла. Четыре из них – ионные, образуются при замещении двух ионов натрия и двух ионов водорода у карбоксильных групп катионом определяемого металла. Кроме того, молекула



действительности же регулирование рН раствора позволяет в значительной степени контролировать поведение ЭДТА.

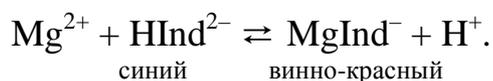
При взаимодействии иона металла и ЭДТА в процессе титрования происходит выделение ионов водорода. Учитывая обратимость этого взаимодействия, полноту протекания реакции увеличивают при повышении рН раствора, что достигается введением в раствор аммиачного буфера или щелочи. В некоторых случаях, однако, при повышении рН может образовываться гидроксид металла. Поэтому при работе с комплексоном добиваются оптимального значения рН раствора, зависящего от прочности комплекса и растворимости соответствующего гидроксида. Например, ион  $\text{Fe}^{3+}$  образует очень прочный комплекс с трилоном Б и очень труднорастворимый гидроксид. Реакция комплексообразования может протекать при рН не выше 3. Катион кальция, наоборот, образует сравнительно хорошо растворимый гидроксид и малоустойчивый комплекс, реакция с комплексоном возможна при рН 9 – 10.

### 20.3. Индикаторы комплексометрических определений

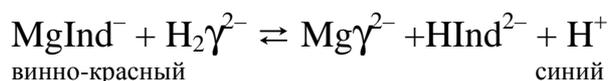
Для установления точки эквивалентности применяют так называемые *металлоиндикаторы*. Это сложные органические вещества, образующие, подобно комплексонам, с катионами металлов хелатные, но ярко окрашенные соединения. При этом прочность таких соединений должна быть меньше, чем прочность комплекса «металл—комплексон». Еще одно требование к веществам, выполняющим функции индикаторов: окраска соединения «металл-индикатор» должна четко отличаться от окраски свободных молекул индикатора.

Поскольку существует много катионов, определяемых комплексометрически, общее число индикаторов этого метода довольно велико. При определении катионов кальция и магния (см. лабораторную работу по теме занятия) используется эриохром черный Т. Рассмотрим принцип индикации точки эквивалентности в комплексометрическом титровании на примере использования этого вещества.

Эриохром черный Т представляет собой трехпротонную кислоту и может быть записан сокращенно в виде  $\text{H}_3\text{Ind}$ . В водном растворе он образует анионы  $\text{HInd}^{2-}$  синего цвета. С ионами  $\text{Mg}^{2+}$  ионы индикатора образуют комплекс винно-красного цвета:



Пока индикатор связан в комплекс с ионами магния, раствор имеет винно-красный цвет. Однако этот комплекс ( $K_{\text{нест}} = 1 \cdot 10^{-7}$ ) менее прочен, чем комплекс  $\text{Mg}^{2+}$  с комплексоном III ( $K_{\text{нест}} = 2 \cdot 10^{-9}$ ). При титровании раствора, содержащего соли магния в присутствии эриохрома черного Т, сначала комплексон III реагирует со свободными ионами магния, а затем происходит разрушение комплекса  $\text{MgInd}^-$  и переход окраски в точке эквивалентности из винно-красной в синюю:



Если раствор содержит одновременно ионы  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ , то комплексон III реагирует сначала с  $Ca^{2+}$ , так как с последним он образует более прочный комплекс, чем с  $Mg^{2+}$ . Поэтому с эриохромом черным Т можно определять суммарное содержание ионов магния и кальция.

Эриохром черный Т в твердом состоянии вполне устойчив. Его водно-спиртовой раствор устойчив не более 10 суток. Для приготовления его раствора 0,5 г индикатора растворяют в 10 мл аммонийной буферной смеси и доводят объем раствора этанолом до 10 мл.

Другим часто применяемым в аналогичных определениях индикатором является *мурексид*.

Следует отметить, что индикаторы, используемые при комплексонометрических определениях, изменяют свою окраску также при изменении рН раствора, поэтому титрование проводят обычно в буферных растворах, чем достигается постоянство рН и стабильность окраски внутримолекулярного соединения  $Me - Ind$ .

### **Основные вопросы темы**

- 1. Роль комплексонов в практике медико-биологического, санитарно-гигиенического и фармацевтического анализа.*
- 2. Основные титранты и их стандартизация.*
- 3. Влияние рН среды на определение катионов металлов в методе комплексонометрического титрования. Применение аммиачной буферной системы.*
- 4. Роль индикаторов в комплексонометрическом определении катионов металлов.*
- 5. Способы проведения комплексонометрического титрования.*

### **20.4. Экспериментальные работы**

Прямым титрованием с различными индикаторами определяют  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и др. Причиной невозможности применения этого относительно простого способа титрования для многих элементов является отсутствие подходящего индикатора, а также недостаточная скорость реакции комплексообразования при обычной температуре, «блокирование» индикатора в результате слишком высокой прочности комплекса металла с индикатором или еще какие-нибудь особенности. В таких случаях применяется обратное или заместительное титрование.

При выполнении лабораторной работы по теме занятия используется прямое титрование. Для его проведения анализируемый раствор помещают в колбу для титрования. Туда же приливают подобранный для определения индикатор и буферную смесь, поддерживающую необходимое для данного определения значение рН. Для приготовления буферной смеси смешивают 100 мл раствора  $NH_4Cl$  с массовой долей его 10% и 100 мл раствора  $NH_4OH$  с той же массовой долей и разбавляют полученную смесь дистиллированной водой до 1 л.

Содержимое колбы титруется раствором комплексона III. Изменение окраски указывает на конец титрования. Раствор трилона Б готовят так же, как любой раствор точной концентрации, т.е. он может быть приготовлен непосредственно из навески вещества. Однако для повышения надежности анализа точную концентрацию комплексона рекомендуется устанавливать по стандартному раствору сульфата магния. Молярная масса трилона Б  $M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 372,2$  г/моль.

**Работа 1.** Стандартизация рабочего раствора трилона Б по 0,1000М раствору сульфата магния.

**Цель работы:** Приобрести навыки проведения комплексонометрического титрования.

**Оборудование.** Бюретки, пипетка Мора, мерный цилиндр для отмеривания буферной смеси, три колбы для титрования, воронка.

**Реактивы:** Титрант – раствор трилона Б (приблизительная концентрация 0,05М; раствор первичного стандарта – 0,1000М  $\text{MgSO}_4$  (из фиксаля), аммиачная буферная смесь (рН 8 – 10); индикатор – спиртовой раствор эриохрома черного Т.

### Ход работы

Бюретку заполняют раствором трилона Б, точную концентрацию которого следует установить.

В колбы для титрования вносят 10,00 мл стандартного раствора  $\text{MgSO}_4$  (пипетка Мора), 5 мл аммиачной буферной смеси (мерный цилиндр) и 3 капли раствора индикатора – эриохрома черного Т. Содержимое каждой колбы титруют раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в синюю.

Повторяют титрование до получения трех сходящихся результатов.

По результатам титрования рассчитывают концентрацию раствора трилона Б, как обычно при прямом титровании.

Протокол лабораторной работы оформляют по образцу (см. работу 2 в главе 17.6).

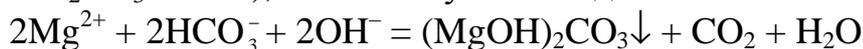
**Работа 2.** Комплексонометрическое определение жесткости воды.

**Жесткость воды** – это совокупность свойств воды, обусловленных наличием в ней многозарядных катионов, прежде всего катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

**Общая жесткость воды** — это суммарное число миллимолей эквивалентов ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , содержащихся в 1 л воды (ммоль/л). Общая жесткость складывается из гидрокарбонатной (временной) и некарбонатной (постоянной) жесткости воды. Первая вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, вторая — наличием водорастворимых сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и гидрофосфатов этих металлов. Суть устранения жесткости воды заключается в связывании ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  за счет перевода их в нерастворимые соединения. При длительном кипячении воды, содержащей гидрокарбонаты кальция и магния, происходит полный гидролиз солей и они переходят в виде карбонатов в нерастворимое состояние:

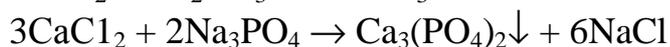
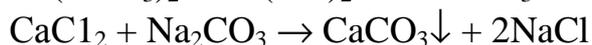
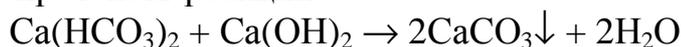


Образующиеся при гидролизе гидрокарбонат-ионов ионы  $\text{OH}^-$  ( $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ ), способствуют осаждению ионов магния:

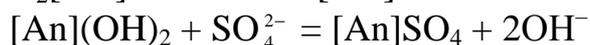
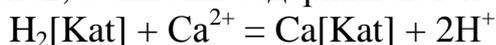


Таким образом, гидрокарбонатная жесткость легко устраняется кипячением воды, и поэтому ее называют *временной жесткостью*.

*Постоянную жесткость* устранить кипячением не удастся. В этом случае для удаления ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в воду добавляют соответствующие реагенты, например гашеную известь, карбонат или фосфат натрия. При этом будут протекать реакции:



В настоящее время для устранения жесткости воды широко применяют ионообменные смолы - иониты, с помощью которых можно осуществить полное обессоливание воды. Катионы металлов связываются с помощью катионов, а анионы задерживаются анионитами:



Жесткость природных вод изменяется в широких пределах. Различают воду мягкую (общая жесткость до 2 ммоль/л), средней жесткости (2 – 10 ммоль/л) и жесткую (более 10 ммоль/л). В жесткой воде плохо развариваются мясо и овощи. Она не дает пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот. Жесткую воду нельзя использовать в качестве питьевой, так как ее употребление может привести к нарушению осмотического давления жидких сред организма. Верхний предел жесткости воды в системах водоснабжения составляет 7 ммоль/л (в исключительных случаях — до 10 ммоль/л). Определение жесткости воды необходимо для санитарно-химического контроля за состоянием питьевой воды.

**Цель работы:** научиться определять все виды жесткости воды с помощью комплексонометрического титрования.

**Реактивы:** водопроводная вода для исследования; раствор трилона Б с установленной концентрацией (0,05 М); аммиачная буферная смесь (рН 8...10); индикатор - спиртовой раствор эриохрома черного Т.

**Посуда и оборудование:** бюретка; мерный цилиндр на 100 мл для отмеривания воды; мерный цилиндр на 10 мл для отмеривания буферной смеси; колбы для титрования (3 шт. на 250 мл); воронки (для бюретки и для фильтрования воды); бумажные фильтры; дозатор для пипеток или резиновая груша; электроплитка.

### Ход работы

Бюретку наполняют раствором трилона Б с установленной концентрацией. Определяют общую жесткость (ОЖ) воды.

Для этого мерным цилиндром переносят в колбу для титрования 100 мл водопроводной воды. Добавляют 5 мл аммиачной буферной смеси (мерный цилиндр на 10 мл) и 5 – 7 капель индикатора эриохрома черного Т. Содержимое колбы титруют раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в синюю. В конце титрования раствор трилона Б медленно добавляют по одной капле, чтобы красный оттенок раствора совершенно исчез. Титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов, рассчитывают средний  $V$  (тр. Б/ОЖ).

Определяют постоянную жесткость (ПЖ) воды. Для этого 100 мл водопроводной воды кипятят в течение 10 мин, отфильтровывают образовавшийся осадок, к фильтрату добавляют 5 мл аммиачной буферной смеси, 5 – 7 капель индикатора и титруют рабочим раствором трилона Б так же, как и при определении общей жесткости. По результатам трех сходящихся титрований находят средний объем  $V$ (тр. Б/ПЖ).

Результаты титрований вносят в таблицу.

Номер титрования	$V(H_2O)$ , мл	$C$ (тр. Б), моль/л	$V$ (тр. Б/ОЖ), мл	$V$ (тр. Б/ПЖ), мл
1	100			
2	100			
3	100			

По результатам титрования рассчитывают общую, постоянную и временную (ВЖ) жесткость водопроводной воды:

$$ОЖ = 2C(тр.Б) \cdot V(тр. Б/ОЖ)/V(H_2O) \cdot 1000$$

$$ПЖ = 2C(тр.Б) \cdot V(тр. Б/ПЖ)/V(H_2O) \cdot 1000$$

$$ВЖ = ОЖ - ПЖ.$$

Здесь ОЖ – общая жесткость воды (в моль/л), характеризующая число миллимолей эквивалентов ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  в 1 воды;  $C$ (тр.Б) – молярная концентрация трилона Б, моль/л;  $V$ (тр. Б) – средний объем титранта, израсходованного на титрование анализируемой пробы воды, мл;  $V(H_2O)$  – объем воды, взятой для анализа, мл.

Множители 2 и 1000 введены в формулу для расчета общей жесткости воды с целью получения конечного результата в виде суммарного числа миллимолей эквивалентов ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  (множитель 2) в 1 л воды (множитель 1000).

Оформляют протокол лабораторной работы. Особое внимание обращают на характеристику соединений, которые обуславливают все виды жесткости воды, и на процессы, происходящие при кипячении воды. записывают уравнение реакции, протекающей при титровании, поясняют механизм действия индикатора и роль аммиачной буферной смеси.

В выводе приводят числовые значения для ОЖ, ПЖ, ВЖ и оценивают качество водопроводной воды.

# ОТВЕТЫ НА ВОПРОСЫ ТЕСТОВОГО САМОКОНТРОЛЯ

## Часть вторая. Элементы химического анализа

### Глава 16. Основы количественного анализа

Номер тестового вопроса							
1	2	3	4	5	6	7	8
г	д	в	а	д	б	б	г

### Глава 17. Кислотно-основное титрование

Номер тестового вопроса									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
в	а	д	в	а	б	г	а	в	б

### Глава 19. Методы окислительно-восстановительного титрования (оксидиметрия)

Номер тестового вопроса									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
г	а	в	г	б	б	д	в	а	д
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
г	в	а	д	б	а	д	в	г	б

## ЛИТЕРАТУРА

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ под ред. Ю.А.Ершова. М., 2000.
2. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ под ред. В.А. Попкова. А.В.Бабкова. – М., 2001.
3. Жебентяев А.И., Жерносек А.К., Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа.– Минск, 2010.
4. Аналитическая химия. Химические методы анализа/ под ред. О.М.Петрухина, М., 1992.
5. Основы аналитической химии. В 2 книгах/ под ред. Ю.А.Золотова. М., 2004.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
<b>Часть I.</b> Введение в химию биогенных элементов.....	4
<i>Глава 1.</i> Макро-, микро- и ультрамикроэлементы.....	4
<i>Глава 2.</i> Классификация химических элементов.....	5
2.1. Общая характеристика s-элементов и их соединений.....	6
2.2. Общая характеристика p-элементов и их соединений.....	10
2.3. Общая характеристика d-элементов и их соединений.....	11
<i>Глава 3.</i> Распространенность химических элементов в природе.....	14
<i>Глава 4.</i> Соотношение химического состава живых организмов и окружающей среды.....	17
<i>Глава 5.</i> Биологическая роль элементов в зависимости от положения в периодической системе элементов Д.И.Менделеева.....	18
<i>Глава 6.</i> Биологическая роль s-элементов и применение их соединений в медицине.....	20
6.1. s-Элементы IA группы.....	20
6.2. s-Элементы IIA группы.....	22
<i>Глава 7.</i> Биологическая роль p-элементов и применение их соединений в медицине.....	24
7.1 p-Элементы IIIA группы.....	24
7.2 p-Элементы IVA группы.....	24
7.3 p-Элементы VA группы.....	26
7.4 p-Элементы VIA группы.....	29
7.5 p-Элементы VIIA группы.....	31
<i>Глава 8.</i> Биологическая роль d-элементов и применение их соединений в медицине.....	32
8.1 d-Элементы IB группы.....	32
8.2 d-Элементы IIB группы.....	34
8.3 d-Элементы VIB и VIIB групп.....	35
8.4 d-Элементы VIIIB группы.....	36
8.5 Платиновые металлы.....	37
<i>Глава 9.</i> Экологические аспекты действия неорганических веществ.....	37
<b>Часть II.</b> Элементы химического анализа.....	41
<i>Глава 10.</i> Биомедицинское значение химического анализа.....	41
<i>Глава 11.</i> Основы качественного анализа.....	43
11.1. Методы качественного анализа.....	43
11.2. Чувствительность и специфичность реакций. Дробный и систематический анализ.....	44
11.3. Аналитическая классификация катионов.....	46
11.4. Аналитическая классификация анионов.....	47
Экспериментальная работа.....	48
<i>Глава 12.</i> Химико-аналитические свойства ионов s-элементов.....	51
12.1. Ионы s-элементов IA группы.....	51
12.2. Ионы s-элементов IIA группы.....	51

12.3. Анализ растворов на содержание катионов s-элементов.....	53
<i>Глава 13. Химико-аналитические свойства ионов d-элементов.....</i>	<i>56</i>
13.1. Ионы d-элементов IB группы.....	56
13.2. Ионы d-элементов IIB, VIB и VIIB групп.....	57
13.3. Ионы d-элементов VIIIB группы.....	58
13.4. Анализ растворов на содержание катионов d-элементов.....	60
<i>Глава 14. Химико-аналитические свойства ионов p-элементов.....</i>	<i>62</i>
14.1. Ионы p-элементов IIIA и IVA групп.....	62
14.2. Ионы p-элементов VA группы.....	64
14.3. Ионы p-элементов VIA группы.....	65
14.4. Ионы p-элементов VIIA группы.....	65
14.5. Анализ растворов на содержание анионов, образованных p-элементами.....	66
<i>Глава 15. Анализ неорганического соединения (соли).....</i>	<i>70</i>
<i>Глава 16. Основы количественного анализа.....</i>	<i>71</i>
16.1. Основные понятия в титриметрическом анализе и условия его проведения.....	71
16.2. Молярная масса. Молярная масса. Химический эквивалент. Молярная масса эквивалента. Фактор эквивалентности.....	73
16.3. Способы выражения состава раствора.....	76
16.4. Способы титрования.....	79
16.5. Классификация методов титриметрического анализа.....	79
16.6. Измерение объемов растворов и посуда в титриметрическом анализе.....	80
16.7. Экспериментальные работы.....	82
Тестовый самоконтроль.....	84
Задачи.....	84
Примеры решения задач.....	85
<i>Глава 17. Кислотно-основное титрование.....</i>	<i>87</i>
17.1. Сущность и методы кислотно-основного титрования.....	88
.....	
17.2. Точка эквивалентности при кислотно-основном титровании.....	88
.....	
17.3. Кислотно-основные индикаторы.....	89
17.4. Кривые кислотно-основного титрования. Выбор индикатора.....	91
17.5. Стандартизация титрантов в методе кислотно-основного титрования.....	93
17.6. Экспериментальные работы.....	94
Тестовый самоконтроль.....	97
Задачи.....	99
Примеры решения задач.....	99
<i>Глава 18. Реакции окисления-восстановления.....</i>	<i>101</i>

18.1. Основные положения электронной теории окислительно-восстановительных процессов.....	101
18.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций электронно-ионным методом или методом полуреакций.....	102
.....	
18.3. Окислительно-восстановительные потенциалы и направление окислительно-восстановительных реакций.....	105
Упражнения.....	108
<i>Глава 19.</i> Методы окислительно-восстановительного титрования (оксидиметрия).....	109
19.1. Общая характеристика и классификация методов окислительно-восстановительного титрования.....	109
19.2. Перманганатометрия.....	110
19.3. Приготовление рабочего раствора $\text{KMnO}_4$ и его стандартизация.....	112
.....	
19.4. Экспериментальные работы.....	113
Задачи.....	116
Примеры решения задач по результатам обратного титрования.....	117
.....	
19.5. Йодометрия. Характеристика метода.....	118
19.6. Стандартизация рабочих растворов в йодометрии.....	121
19.7. Экспериментальные работы.....	122
Тестовый самоконтроль.....	125
Задачи.....	126
Примеры решения задач по результатам заместительного (косвенного) титрования.....	127
<i>Глава 20.</i> Комплексометрия.....	129
20.1. Сущность и возможности метода.....	129
20.2. Основные титранты и первичные стандарты метода.....	130
20.3. Индикаторы комплексометрических определений.....	132
20.4. Экспериментальные работы.....	133
Ответы на вопросы тестового самоконтроля.....	137
Литература.....	138