**Аналитической химией называют науку о методах определения состава и структуры химических систем, представляющих собой индивидуальное соединение, смесь ве­ществ, какой-либо материал**. Состав веществ и материалов имеет качественную и количественную характеристики. **Качественный** **состав** указывает на наличие в веществе определенных элементов; функциональных групп и других частей молекул, а также индиви­дуальных химических соединений в смеси. **Количественный** **состав** описывает количество отдельных частей в веществе или отдельных веществ в каком-либо материале. **Структурой** называют порядок расположения атомов и их химической связи в молекуле вещества; химическая система учитывает наличие химической связи между молекулами или ионами веществ.

Например, вода состоит из водорода и кислорода (качественный состав) в количествах 11,1 и 88,9% соответственно (количественный состав), молекулы воды имеют строение О, Н (структура) и связаны между собой в кластерные группы водородной связью (системная характеристика).

Определение качественного и количественного химического состава веществ, их структуры и системных взаимосвязей проводят методами химического анализа. Для проведения химического анализа необхо­димо, чтобы вещество или его составные части обладали химическими или физическими свойствами, называемыми аналитическими свойствами, позволяющими обнаружить, измерить количество и устано­вить структуру и системные взаимоотношения веществ.

Аналитическими свойствами веществ могут быть цвет, запах или способность образовывать цветные соединения, осадки, газы при взаимодействии с определенными химическими реагентами. Напри­мер, аммиак обнаруживают по его специфическому запаху, карбо­наты - по выделению СО2 при взаимодействии с серной кислотой. Химические реакции, при проведении которых возникает аналитический эффект, называют аналитическими химическими реакциями. Реактивы, применяемые для проведения аналитических реакций, называют аналитическими реагентами.

Большинство определенных веществ находится в материалах ­искусственных или естественных смесях нескольких соединений. Поэтому часто возникает необходимость предварительного разде­ления смесей на индивидуальные вещества.

В задачи аналитической химии как науки входит:

1. Изыскание и исследование аналитических свойств и аналитических реакций веществ.

2. Изучение взаимосвязи между строения веществ и их аналитическими свойствами.

3. Изучение и разработка методов разделения веществ.

4. Создание на основе аналитических свойств и аналитических веществ методов химического анализа.

**Химический анализ** является методом химической науки и позво­ляет изучать строение, свойства и способы получения веществ. Химический анализ в зависимости от решаемых аналитических задач разделяют на качественный, количественный, структурный и системный

**Качественный анализ** предназначен для качествен­ного обнаружения веществ, элементов (ионов), функциональных групп, а также включает задачи идентификации веществ - уста­новление аналогии с определенным эталоном (стандартом). Для идентификации используют комплекс методов, выясняя сходство состава, строения, физических свойств вещества и эталона.

**Количественным анализом** устанавливают коли­чество элементов (ионов), функциональных групп в веществе или веществ в материалах. Кроме того, с его помощью определяют примеси, ведут постадийный контроль технологических процессов. Количественный анализ проводят для оценки качества веществ и материалов, так как оно зависит от их состава. Например, лекар­ственный препарат аскорбиновая кислота должен содержать не менее 99% основного вещества, иначе он непригоден к применению из-за низкого качества (превышена допустимая норма разложения препарата).

**Структурный анализ** предназначен для исследования структур веществ. Так, одним из последних достижений структур­ного анализа в биохимии является открытие спиральной структуры молекул белка.

**Системный анализ** используется при изучении слож­ных химических систем и включает исследование взаимодействий молекул и атомов различных веществ. Например, структура льда была установлена специальными физическими методами анализа ­инфракрасной и ядерной магнитно-резонансной спектроскопией.

По сложности анализируемого объекта различают: **элементный анализ** - обнаружение и определение элементов; **функциональный­** - функциональных различных групп; **молекулярный** – отдельных химических соединений.

Вещества анализируют с помощью различных методов. 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 изменения 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 веществ 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 химической реакции, кото­рое определяют по изменениям оптических, электрохимических или других свойств среды. Биологические методы применяют в анализе биологически-активных веществ. Например, антибиотики анализи­руют по их способности останавливать рост микроорганизмов; сер­дечные гликозиды - останавливать изолированное сердце лягуш­ки. Существует классификация методов анализа по величине на­вески анализируемого вещества. Например, грамм-методом анали­зируют навески более 1 г и объемы растворов более 10 см3. От величины анализируемой пробы зависит техника выполнения анализа.

По типу химических реакций, используемых в анализе, различают кислотно-основные, комплексообразовательные, окислительно-восстановительные и осадительные методы анализа.

**ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ.**

Химическими реактивами называют вещества, которые исполь­зуют для проведения химических реакций и применяют для анализа и синтеза веществ. Они должны отвечать ряду требований. Главными из них являются чистота, чувствительность и специфичность.

Химические реактивы классифицируют по степени чистоты на технические (т.), чистые (ч.) - до 2,0% примесей, чистые для ана­лиза (ч. д. а.) - до 1 % примесей, химически чистые (х. ч.) – менее 1 % примесей, высоко-эталонно-чистые (в. э. ч.) и особо чистые (ос. ч.). Последние две группы реактивов характеризуются высокой чисто­той - 0,01-0,00001 % примесей. Количество примесей в хими­ческих реактивах регламентируется специальной технической до­кументацией - государственными стандартами (ГОСТ), техничес­кими условиями (ТУ) или статьями Государственной Фармакопеи СССР (ГФ). Обычно в практике химического анализа используют реактивы, отвечающие квалификации ч. д. а. и х. ч.

По области применения реактивы разделяют на индикаторы (инд), красители для микроскопии (кдм), для хроматографии (дхр), для фотографии (фото), фармакопейные (фарм), для криоскопии (кр), для люминофоров (лмф) и специальные (спец.). Отдельно выделяют группу реактивов, применяемых в биохимии, называют их биохи­мические препараты. В зависимости от применения к реактивам предъявляются различные требования по чистоте и характеру при­месей.

Реактивы поступают в химические лаборатории в стеклянных или полиэтиленовых банках и склянках. На этикетке реактива обычно указывают его химическое название, формулу, возможные примеси и допустимое их количество в реактиве. Маркировка реактивов включает как степень чистоты, так и количество, и харак­тер примесей. Например, «Кремний ос. ч. 12-5» означает кремний особо чистый с 12 примесями, содержание которых не должно превышать 1.10-5 %. Характер примесей необходимо учитывать при проведении анализа, так как отдельные из них могут повлиять на его результаты. Большинство реактивов названо по химической номенклатуре, но некоторые из них называют по имени авторов ­реактив Чугуева, Несслера и т. д. В лаборатории обычно исполь­зуют растворы химических реактивов определенной концентрации, чаще всего 1-2 н. В качестве растворителя применяют дистилли­рованную воду. Если вещество нерастворимо в воде, его растворяют в этиловом спирте, ацетоне или другом органическом растворителе.

Помимо растворов применяют реактивные бумаги, представля­ющие собой полоски фильтровальной бумаги, смоченные раствором реактива и высушенные. Из реактивных бумаг чаще всего ис­пользуют индикаторные бумаги, которыми определяют рН среды и обнаруживают некоторые вещества.

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОИСТВА BEЩECTB**

**И АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ**

Химический анализ проводят, наблюдая и измеряя аналитиче­ские свойства веществ, отвечающие ряду условий. Аналитическое свойство должно быть характерным - присущим только данному веществу или группе близких веществ. Так, плотность растворов веществ нехарактерна, потому что можно получить растворы практически любых веществ, имеющие одинаковую плотность. Например, плот­ность р =, 1,140 г/см3 имеют 24%-ный раствор НNО3, 20%-ный раствор Н2S04 , 28,2%-ный раствор НСl, 15%-ный раствор КОН и т. д. Нехарактерные свойства - плотность, вязкость, поверхностное натяжение - могут быть использованы только для целей идентификации и приближенного анализа, когда есть уве­ренность, что в растворе присутствует только один растворенный компонент или анализируется чистое вещество.

**Характерны** такие свойства, как цвет, угол вращения плоскости поляризации, запах, растворимость, способность к поглощению электромагнитных излучений и полей, радиоактивность.

Характерность свойств связана с отличием свойств вещества от свойств среды, в ко­торой производится наблюдение. Например, вещества, имеющие цвет, запах, радиоактивность, обладают таким различительным признаком по сравнению с водой, которая бесцветна, не имеет запаха, не радиоактивна. Плотность, диэлектрическая проницаемость веществ, наоборот, не имеют существенного отличия от таких свойств воды. Использование характерных различительных свойств целе­сообразно при проведении анализа и позволяет повысить его точ­ность, чувствительность и специфичность.

Аналитическое свойство должно иметь определенную интенсивность. Под интенсивностью понимают количественную характери­стику свойства, отнесенную к единице концентрации вещества. Например, разница температур кипения 10%- и 25%-ного рас­творов KCl, соответственно равных 101,1 и 103,3 0С, незначительна (2,2%), хотя ей соответствует большая разница в концентрациях KCl. В то же время разница в плотностях этих же растворов значи­тельно больше (р 10%-ного = 1,063; р 25 %-ного = 1,169; ∆р=0,106 или 9,9%). Плотность как аналитическое свойство, следовательно, более интенсивна. Высокую интенсивность имеют цвет, радиоактив­ность, запах. Чем более интенсивно свойство, тем чувствительнее метод анализа, основанный на его использовании. Например, ис­пользуя цветность веществ, можно определить до 1.10 -6 г вещества, а измеряя угол преломления, невозможно с необходимой точностью проанализировать растворы с концентрацией ниже 1 %.

Большое значение имеет устойчивость аналитического свойства к посторонним воздействиям. Применение устойчивых свойств повышает точность анализа.

Аналитическими физическими свойствами обладают многие веще­ства. **Если вещество не имеет достаточно характерных и интенсив­ных физических аналитических свойств, проводят аналитическую реакцию, используя его химические аналитические свойства.**

Аналитическое значение имеют кислотно-основные, окислительно­восстановительные, соединительные и комплексообразовательные свойства веществ, которые определяют их способность вступать в химические реакции и позволяют либо получить продукт реакции, обладающий аналитическим свойством, либо измерить аналитиче­ские параметры реакции.

Аналитическими параметрами реакций, кото­рые можно измерять и фиксировать, например, являются рН, электродный потенциал, концентрация компонентов реакции, по­явление и растворение осадков, образование цветных продуктов.

При проведении реакций либо измеряют значение параметра, либо с помощью индикаторов (веществ или инструментов) фиксируют опре­деленные изменения параметра реакции. Например, кислотно-основ­ные реакции широко применяются в анализе потому, что химические индикаторы и аналитические приборы - потенциометры позволяют надежно фиксировать значения рН и его изменения, проходящие в ходе реакций.

Для обнаружения веществ наиболее часто используют такие аналитические свойства веществ, как запах, цвет, наличие полос поглощения в УФ- и ИК-спектрах или линий в эмиссионном спектре, окрашивание пламени, характерную форму и цвет кристаллов.

Если вещество или его составная часть не обладают характерными и интенсивными свойствами, с ним проводят аналитическую реакцию и получают продукт, обладающий ими. Аналитические реакции обнаружения должны быть в достаточной степени **избирательными** (**специфичными**) - проходить только с об­наруживаемым веществом и приводить к образованию достаточно характерных продуктов. Если на вещество нет такой избирательной реакции, подбирают **групповые** реакции, проходящие с несколькими веществами. Используют 2-3 такие реакции, стремясь к тому, чтобы посторонние вещества отличались при этом по своим свойствам; от определяемого. Применяют также различные способы выделения ве­щества из смеси или удаление (**маскирование**) посторонних компонен­тов. Обнаружение веществ для повышения надежности осущест­вляют несколькими реакциями. Например, обнаружение К+ проводят пробой окрашивания пламени (фиолетовая окраска), реакцией с NaHC4H406 (белый осадок), реакцией с Nа3[Со(NО2)6) (желтый осадок). Цвет пламени рассматривают через синее стекло для устра­нения мешающего влияния Na+ (желтая окраска пламени), а меша­ющие соли аммония удаляют нагреванием и прокаливанием пробы.

Важной характеристикой реакций обнаружения является **чувствительность**, которая зависит от интенсивности используемого анали­тического свойства. Наиболее высокой чувствительностью (до 1.10-6­-1.10-7 г/см3) обладают реакции, протекающие с образованием осад­ка и появлением цвета. Если реакция используется для разделения веществ, необходимо, чтобы она проходила стехиометрично – до конца. Например, нельзя отделить Са2+ от Na+, осаждая Гидроксид кальция Са(ОН)2 который сравнительно хорошо растворим в воде (1.10-1г/100 г Н2О). Применив для осаждения оксалаты можно получить малорастворимый (6.10-4 г/100 г Н2О) осадок СаС2О4 и осуществить эффективное разделение; Na+ при этом останется в раст­воре.

**Количественное определение** веществ проводят как по их физи­ческим аналитическим свойствам, так и, в случае отсутствия необ­ходимых свойств, с помощью аналитических реакций. Из аналити­ческих свойств пригодны пропорционально зависящие от концентра­ции вещества: интенсивность окраски, вращение плоскости поляри­зации, угол преломления, плотность растворов веществ. Регистрацию числового значения свойства при этом обычно проводят инстру­ментальным путем. Например, определение содержания хлорида калия в растворе можно провести на рефрактометре, измеряя угол преломления раствора. Ввиду малой интенсивности угла преломле­ния определение будет малочувствительным и, следовательно, неточным. Применив более интенсивное свойство (окраску пламени), определение КСI можно провести по содержанию К+, чувствитель­ность, при этом повышается на 2-3 порядка.

Наиболее высокой точностью обладают методы определения, основанные на применении аналитических реакций. Данная аналитическая реакция должна быть стехиометрической, избирательной, чувствительной, устойчи­вой к внешним воздействиям (температура, давление). Аналити­ческий эффект или аналитический параметр реакции должен до­статочно надежно и легко фиксироваться визуально или инструмен­тальным путем.

**Идентификацию веществ с известным образцом проводят**, уста­навливая различные присущие веществу аналитические константы ­плотность, температуру плавления, кипения, угол вращения плос­кости поляризации, частоты и интенсивность полос поглощения в УФ-, ИК-, ЯМР-, ЭПР- и ЯКР-спектрах и др. Только при совпадении нескольких констант вещества с известными можно говорить о его идентичности с образцом. Идентификацию вещества по константам обычно допол­няют проведением реакции обнаружения вещества или его состав­ных частей (реакций подлинности) и количественным определением.

Основным содержанием аналитической химии является иссле­дование физических и химических свойств веществ и определение их применимости для целей анализа. При этом важными становятся: повышение чувствительности, специфичности, полноты протекания химических реакций. Это достигается различными способами управления химическими реакциями.

**ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ И ЗАКОНЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

Основополагающим законом аналитической химии, как и всей химической науки, является периодический закон, открытый Д. И. Менделеевым в 1869 г. Согласно периодическому закону атомы и ионы элементов ха­рактеризуются рядом свойств, определяющих их химическое пове­дение, местоположение в аналитических классификациях и возмож­ности качественного и количественного анализа. Некоторые свойства атомов и ионов элементов, имеющие аналитическое значение:

**Заряд ядра** атома определяет местоположение элемента в периодической системе и обусловливает периодичность повторения подобной электронной структуры внешних электронных оболочек и, соответственно, химических свойств элементов. При увеличении заряда радиус атомов уменьшается по периоду вследствие увеличения сил электростатического притяжения оболочки из электронов к ядру атома.

**Заряд иона** зависит от количества электронов, отданных или принятых атомом элемента, и определяет состав соединений элемента, его кислотно-основные, окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства. Ионы металлов с малой заряд­ностью в растворах слабо притягивают анионы и находятся в виде катионов (0-3+, 1\1n2+), высокозарядные ионы *d-* и р-элементов вследствие сильного электростатического притяжения и наличия вакан­тных *d-* и р-орбиталей легко образуют координационную связь и входят в состав сложных анионов кислородных кислот (МпО4-, CгO42-). Повышение степени окисления увеличивает также акцептор­ные свойства элемента, что усиливает его окислительную способ­ность. С увеличением, заряда катиона (увеличение ковалентности связи с анионом) обычно уменьшается растворимость соединений одного и того же элемента.

Строение электронной оболочки и тип ионов существенно влияют на их свойства. Различают ионы: с заполненным 2-,8- или 18-электронным внешним слоем типа инертного газа (в ос­новном s-элементов, некоторых *р-* и d-элементов); с полной занято­стью d-орбиталей и электронным слоем 18 + 2 (ионы *р-* и некоторых d-элементов) и с частичной занятостью d-орбиталей и неза­конченным 18-электронным слоем (переходных d-элементов).

В качестве общих закономерностей следует отметить следующие:

1. катионы s1-элементов (Li+, К+, Na+) образуют хорошо растворимые в воде соединения.

2. большинство соединений катионов s2-элементов (Ва2+, Sr2+, Са2+) также растворимы в воде, за исключением сульфа­тов, карбонатов, фосфатов.

3. катионы *р-* и d-элементов с заполнен­ными 18-электронными оболочками, как правило, образуют мало­растворимые соединения, кроме того; они являются хорошими комплексообразователями (Al3+, Ag+*,* Hg2+, Cd2+, Zn2+*).*

4. катионы d-элементов с недостроенными 18-электронными оболочками являются хорошими комплексообразователями, имеют переменную сте­пень окисления и легко вступают в реакции окисления-восстановле­ния (Сг3+, Мп2+*,* Fe2+, Со2+). Все они окрашены (в виде сольватокомп­лексов).

5. неметаллы (галогены, халькогены), приобретая электрон, получают устойчивую оболочку инертного газа и выступают в ка­честве анионов. При высокой степени окисления (+5, +6), они могут образовать положительные ионы с оболочкой типа инертного газа, но эти ионы обладают выраженной способностью к комплексо­образованию с кислородом и образуют сложные комплексные ани­оны.

**Радиус иона** оказывает большое влияние на его основные или кислотные свойства. При увеличении радиуса иона основные свойства гидроксидов металлов возрастают (LiOH - KOH), у гид­ридов неметаллов происходит увеличение кислотных свойств (HF-HI). При увеличении радиуса ослабевает взаимное притяже­ние ионов металла и гидроксида, что облегчает процесс ионизации и усиливает основные свойства соединения. Аналогично при увели­чении радиуса возрастает способность галогеноводородных кислот распадаться в растворах на анионы и протоны, и сила кислот воз­растает. Радиус обусловливает способность ионов к поляризации. *Под* поляризацией понимают в данном случае *электронную поля­ризацию* - смещение электронных оболочек относительно ядра, что приводит к образованию диполей, т. е. частиц, в которых образую­тся отдельные центры тяжести отрицательных и положительных зарядов. Поляризация атомов, ионов и молекул может возникать *под* действием электрических, магнитных и других видов полей. В химических соединениях поляризация возникает под действием близко расположенных ионов, причем степень поляриза­ции связана с зарядом и радиусом как поляризуемого, так и поля­ризующего иона. Мерой поляризуемости является предложенный Н. И. Блок *ионный потенциал* - отношение величины заряда к paдиусу иона *z/r.* Чем больше это отношение, тем больше заряд и меньше радиус, ион меньше сам способен к поляризации и оказывает больший поляризующий эффект. Наоборот, уменьшенная величина *z/r* свидетельствует о возросшей способности иона к поляризации и уменьшению поляризующих свойств по отношению к другим ионам.

Степень поляризации иона определяет характер его связи с другими ионами и как следствие прочность связи. При возрастании поляризующих свойств ионов прочность связей (ковалентность) катионов с анионами (при прочих равных условиях) растет, что снижает растворимость осадков. Например, в ряду BaF2 → SrF2 → CaF2 растворимость снижается вследствие увеличения *z/r* (Ва2+ - 14,0; Sr2+ - 15,7; Са2+ - 18,9)*.*

Тип электронной оболочки влияет на поляризуемость иона. Меньшей способностью к поля­ризации обладают ионы с малой 2 или 8 -электронной оболочкой, большей - с увеличением 18- или 18 + 2-электронной оболоч­кой.

Степень поляризации ионов влияет на их способность поглощать кванты светового излучения (расщепление орбиталей), что вызывает появление окраски у соединении. Соединения s-элементов, как правило, не окрашены, у соединений *р-* и d-элементов часто появля­ется окраска вследствие сильной поляризации анионов под дейст­вием катиона (сульфиды Рb2+, Sb3+, Bi3+, Cd2+).

**Ковалентная характеристика**, или электро­сродство ионов, предложенная К. Б. Яцимирским, представляет собой разность между потенциалом ионизации *I* и теплотой гидра­тации *L* ионов при их растворении:

*К* = *I* - *L.*

**Потенциал ионизации**равен энергии, необходимой для отрыва электронов из атома при образовании иона. **Т*еплота гидратации***(сольватации) *L* описывает энергию гидратации иона. Разность потенциала ионизации и энергии гидратации характеризует спо­собность иона к образованию ковалентной связи. При образовании, например, комплексных соединений и осадков происходит сначала дегидратация иона, затем заполнение его вакантных орбиталей электронами, т. е. процесс, в некотором роде обратный гидратации и ионизации. Чем больше разность энергий ионизации и гидратации, тем сильнее развита способность ионов к ассоциации или образова­нию химических соединений.

**Ковалентная характеристика К** катионов в водных растворах связана с их отношением к сильно поляризуемым анионам, например S2-, PO43-, СгО42- и др., с которыми они могут образовать осадки. Сульфиды катионов с малым К растворимы в воде или разла­гаются до гидроксидов; катионов со средним К – нерастворимы в воде, растворимы в HCl; с большим К - нерастворимы в кислотах.

**Элекmрооmрuцаmельносmью** Х называют способность атома элемента притягивать электроны. Эта способность зависит от энергии ионизации I атома и его сродства к электрону Р:

X=1/2(I+F).

Предложено несколько шкал электроотрицательности. Наиболь­шее распространение получила шкала, разработанная Л. Полингом, который принял электроотрицательность фтора Х = 4. Значения электроотрицательностей по Полингу приведены в вашей периодической таблице. Металлы, обладающие свойствами восстановителей, имеют низкие значения электроотрицательности, причем основные свойства гидроксидов металлов увеличиваются со снижением электроотрицательности. Высокое значение электроотрицательности свидетельствует о неме­таллических свойствах элемента, его способности образовывать кислоты и сложные анионы.

**ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Большинство химико-аналитических реакций проходит в раство­рах, поэтому основным фундаментом аналитической химии явля­ется теория растворов. **Растворы** представляют собой сложные многокомпонентные системы, в которых возможны разнообразные взаимодействия между молекулами растворенных веществ и раство­рителя. Характер этих взаимодействий зависит от растворителя и природы растворенных веществ и влияет на проявление аналитических свойств растворенного вещества.

В качестве растворителей в аналитической химии применяют воду, большую группу органических и неорганических соединений. Растворители классифицируют по физическим константам. Для аналитической химии наибольшее значение имеет полярность, кислотно-основные и ионизирующие свойства растворителей.

Для характеристики полярных свойств растворителей обычно используют величину диэлектрической проницаемости ε, которая описывает влияние растворителя на взаимодействие электрических зарядов друг с другом. По этому признаку различают растворители: полярные - ε>30, обладают диссоциирующим действием, малополярные - ε =10-30, со слабым диссоциирующим действием; ε<10, не оказывают диссоциирующего действия.

Электрические свойства растворителей характеризуют также их электрические моменты диполей μ, которые описывают расстояние между противоположными зарядами в молекуле растворителя. Растворители с постоянным электрическим моментом диполя на­зывают дunoлярнымu растворителями в противоположность аполярным, т.е. лишенным постоянного электрического момента диполя.­

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| растворитель | ε (250С) | μ⋅10-30 Кл м (в бензоле) | n20 D |
| Вода  Формамид  N-етилформамид  Диметилформамид  Диметилсульфок­.сид  Сулыфолан  Димегилацетамид  Ацетонитрил  Нитробензол  Эrиленгликоль  Метанол  Эrанол  Пропанол  Бутанол  Изолропанол  Изолентанол | 78,5  109,5  182,4  36,7  48,9  44,0  37,8  37,5  34,8  37,7  32,6  24,3  20,1  17,1  18,3  14,7 | 6,0  11,4  12,7  12,7  13,0  16,0  12,7  11,7  13,1  6,7  5,3  5,7  5,7  5,7  5,7  5,7 | 1,3330  1,4475  1,4310  1,4269  1,4783  1,4817  1,4351  1,3442  1,5525  1,4318  1,3285  1,3611  1,3853  1,3992  1,3771  1,4053 |

Классификация растворителей по кислотно-основным свойствам основана на различной их способности взаимодействовать с протонами. Протонные растворители взаимодействуют с протонами и делятся на: протогенные (кислотные), образующие при ионизации протоны (H2S04, НСООН); протофильные (основные), присоеди­няющие протоны (жидкий аммиак, пиридин); амфипротонные (нейтральные), способные и отдавать и присоединять протоны (Н2О, С2Н5ОН). Апротонными называют растворители, не взаимодействую­щие с протонами (бензол, хлороформ и др.).

Классифицируют растворители также по специфическому взаимодействию с анионами и катионами. По этой классификации различают три группы растворителей:

1. Протонные растворители содержат атомы водорода, связанные с электроотрицательными атомами (-ОН, =NH) и способные к образованию водородных связей. Их диэлектрическая nроницаемость, (за исключением уксусной кислоты) обычно больше 15. К этой группе растворителей относятся вода, аммиак, спирты, карбоновые кислоты и незамещенные амиды кислот (формамид). Поскольку сольватация анионов происходит преимущественно при помощи водородных мостиков, все указанные растворители хорошо сольва­тируют анионы.

2. Дuполярные апротонные растворители обладают высокой диэ­лектрической проницаемостью (ε > 15) и большим электрическим моментом диполя (μ > 8,35.10-30 Кл.м). Они не являются донорами водорода для образования водородных связей. Важнейшие раство­рители этой группы: диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетон и др. Взаимодействие этих растворителей с ионами вызвано главным образом ион-дипольными силами, и они сольватируют катионы лучше, чем протонные растворители, но гораздо хуже последних сольватируют анионы.

3. Аполярные апротонные растворители имеют низкую диэлектри­ческую проницаемость (ε < 15) и небольшой электрический момент диполя (μ= 0-6,68 .10-30 Кл.м). Их взаимодействие с растворенным веществом невелико и обусловлено преимущественно неспецифи­ческими ориентационными, индукционными и дисперсионными силами. К этой группе относятся алифатические и ароматические углеводороды, их галогенопроизводные, третичные амины и сероуглерод.

По способности ионизировать ковалентные свя­зи различают **ионизирующие и неионизирующие растворители.** К ионизирующим растворителям относят электронодонорные раст­ворители с неподеленными электронными парами - диметилсуль­фоксид, диметилформамид, ацетон, вода, метанол, пиридин. Эти растворители растворяют ионные и ковалентные соединения и вы­зывают ионизацию растворенного вещества. К неионизирующим растворителям (без неподеленных электронных пар) относятся насыщенные углеводороды, четырех хлористый углерод, дихлорэтан и др. Ионизации вещества в них не происходит.

Растворители, образующие водородную связь, обладают опреде­ленной структурой в виде ассоциатов молекул. Структурность наиболее выражена в воде и в водных растворах. Вода имеет двух­ структурное строение и состоит из ажурного каркаса, образованного за счет водородных связей и свободных мономерных молекул. Рав­новесие между этими двумя структурами изменяется под действием температуры, давления, ионов электролита, органического раство­рителя и т. д. Структурность оказывает влияние на сольватацию и ионизацию растворенных веществ.

Механизм растворения веществ и структура растворов зависят от степени ковалентности связи в химическом соединении. Если связь полярна, то при воздействии растворителя происходит ее дальнейшая поляризация и превращение в ионную. Вещество в процессе растворения распадается на ионы, и в растворе содержатся ионы вещества. Такие растворы проводят электрический ток. В случае малополярной (ковалентной) связи под воздействием растворителя происходит отделение молекул вещества друг от друга и в раствор переходят молекулы вещества; такие растворы электри­ческой проводимостью не обладают. Поэтому различают растворы электролитов и неэлектролитов. Взаимодействие между молекулами растворенного вещества и растворителя особенно значительно в растворах электролитов. Электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными ионами в молекуле электро­лита определяется законом Кулона:

F=q+q-**/**(r2ε), где q+,q- - величина заряда частиц; r - расстояние между ними; ε - диэлектрическая проницаемость среды.

При увеличении диэлектрической проницаемости растворители (среды) электростатическое взаимодействие ослабевает, что способ­ствует отделению ионов в кристаллической решетке вещества друг от друга и выходу их в раствор.

Энергетическое и пространственное взаимодействие между ионами растворенного вещества и растворителем приводит к тому, что каждый из ионов окружается слоем более или менее прочно связанных с ним молекул растворителя. Это явление называется **сольватацией**. Количество молекул растворителя, которое находит­ся в значительном взаимодействии с ионом или молекулой, называют **числом сольватации**. Более удаленные молекулы растворителя также влияют на растворенную частицу, так что кроме внутренней сольватации появляется дополнительно внешняя сольватация, которой сильно мешает тепловое движение.

Сольватированные ионы называют сольватокомплексами, так как в них образуется донорно-акцепторная, или координационная связь, характерная для комплексных соединений. Например, все катионы в водных растворах образуют аквакомплексы, в коорди­национной сфере которых находится определенное число молекул воды (от 4 до 7). Каждый сольва­тированный ион в растворе окружен сольватированными ионами противоположного знака, образуя разного типа ионные ассоциаты. При достаточно близком расстоянии разнозарядные ионы могут образовывать более прочный тип ионных ассоциатов - ионные пары. Ассоциация развита в растворителе с малой диэлектрической про­ницаемостью. Если растворитель имеет ε < 10, то растворимый электролит будет всегда находиться в нем в виде ионных пар. При ε > 40 электролит обычно диссоциирован частично или пол­ностью. В растворителях со средней диэлектрической проницаемостью (ε = 20-30) ионные ассоциаты существуют наряду со свобод­ными ионами. В процессе ассоциации вступают любые ионы, на­ходящиеся в растворе, поэтому принято говорить о ионной атмосфере раствора, оказывающей определенное воздействие на ход химичес­ких реакций.

Все аналитические реакции в растворах, как правило, проходят между ионами веществ, и на их протекание сильно влияют процессы сольватации, ионизации и ассоциации, характер которых меняется под действием растворителя. Если электролит образован химической связью, имеющей определенную степень ковалентности, то в раство­ре одновременно с ионами находятся и молекулы вещества. Такие электролиты называют слабыми и характеризуют их степенью иони­зации, представляющей собой долю ионизированных молекул электролита. Неионизированные молекулы растворенного вещества образуют с молекулами растворителя продукты присоединения с помощью ориентационного и индукционного взаимодействия, а также водородной связи, играющей в этих процессах большую роль. Например, органические кислоты в водных растворах образуют соединения состава RCOOH.Н2О и RCOOH. 2Н2О, Фенолы в спир­тах (в этаноле) - С6Н5ОН .С2Н5ОН. Ионизация кислот в воде про­исходит вследствие образования водородной связи между протонами кислоты и молекулой воды. Водородная связь производит перераспределение электронной плотности между анионом и протоном. Вследствие отталкивающего действия электронного облака кисло­рода воды происходит дальнейшая поляризация связи анион­ водород и ее разрыв.

Ионизация оснований происходит также вследствие образования водородной связи: водородная связь существенно определяет поведение кислот и оснований в растворах, способствует явлениям протолиза, меняет в растворе химические свойства веществ, содержащих электроотрицательные атомы.

Растворы неэлектролитов образуются за счет образования про­дуктов присоединения молекул растворителя 'к молекуле вещества. Состав продуктов присоединения зависит от природы растворяемого вещества и растворителя. Большую роль в образовании продуктов присоединения также играет водородная связь, возникающая между молекулами вещества и молекулами растворителя.

Поскольку в химико-аналитические взаимодействия вступают обычно ионизированные формы веществ, растворитель оказывает существенное влияние на характер протекания аналитических реакций. Специальная область аналитической химии - анализ в неводных средах - посвящена исследованиям аналитических ре­акций в органических растворителях.

ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРА. АКТИВНОСТЬ ИОНОВ

Ионы, находящиеся в растворе, не способны в полной мере к химическим реакциям вследствие мешающего влияния ассоциатов и ионной атмосферы. Поэтому эффективная концентрация ионов, вступающих в реакцию, меньше их истинной концентрации в раство­ре. Для учета влияния ионной атмосферы Г. Льюис в 1901 г. ввел понятие активности ионов, которая описывает их эффективную ориентацию в растворе. Активность ионов ***а*** и истинная концен­трация связаны между собой через коэффициент активности: ***а = f·С***

Активность ионов меньше их истинной концентрации, а при разбавлении их значения сближаются.

Ионную атмосферу измеряют ионной силой раствора I, которая равна полусумме произведений концентраций, присутствующих в растворе ионов, на квадраты их зарядов ***z· f***.

**Закон действующих масс.**

Еще один из основополагающих законов аналитической химии. Он описывает зависимость между концентрациями реагирующих веществ и скоростью химической реакции. По величине константы реакции можно сделать вывод о преобладании прямой или обратной реакции. При К больше 1 – преобладает прямая реакция, при К меньше 1 – обратная.

**Кислоты и основания в аналитической химии.**

В этом разделе нам необходимо вспомнить те теории кислот и оснований которые мы изучали ранее:

1 Теория Аррениуса (основания – дающие ОН группу, кислоты – Н+)

2 Теория Бренстеда и Лоури (основания – принимающие (акцепторы) Н+ группу, кислоты дающие (доноры) – ионов Н+)

3 Теория Льюиса (основания – дающие (доноры) пару электронов, кислоты принимающие пару электронов (акцепторы)).

4 Новая теория Усановича дает обобщенное понятие (основания – отдающие анионы или электроны, которые соединяются с катионами, кислоты выделяют катионы и взаимодействуют с анионами или электронами).

Мы с вами ранее изучили понятие водородный показатель рН+рОН=14. С помощью данного показателя определяют реакцию среды в растворах.

Для определения рН имеются два методы: инструментальный и химический. Наиболее простой и знакомый вам это химический. Измерение рН с помощью индикаторы. Индикаторы представляют собой органические кислоты или основания, которые в растворе ионизируются по уравнениям:

HInd (кислота)→ H+ + Ind- H+ + Ind (основание) → Hind+

Причем ионизированная и неионизированная форма индикаторы имеет различную окраску. У каждого индикатора имеется свой диапазон значений рН. И чем точнее пообобран индикатор, и уже его диапазон, тем точнее измерение рН.

Инструментальный метод основан на измерении рН с помощью специально сконструированного прибора – рН-метра.

**Сила кислот и оснований. Константы кислотности и основности.**

Различные кислоты и основания отличаются по степени ионизации.

НА+ Н2О⇔ Н3О+ + А- В + Н2О⇔ ОН - + ВН+

Константы данных процессов для кислоты – константа кислотности Ка, для основания – константа основности Кв. По значению константы мы можем определить силу кислоты или основания. Чем больше значение К \_и меньше значение рК), тем сильнее кислота или основание. Кислотные свойства веществ снижаются в кислотном растворителе, основные возрастают. При увеличении основности растворителя происходит увеличение кислотности веществ. Значения этих величин вы можете найти в справочниках. Вычисление данных констант осуществляется таким образом:

В растворах сильных кислот [H+] = Са ; рН = - lg Са.

Уравнение справедливо до значения концентрации 10-6моль/л. В более разбавленных системах [H+] = (Са +  )/2.

В растворах сильных оснований [ОH-] = Св ; рН =14 - рОН. Уравнение справедливо до значения концентрации 10-6моль/л. В более разбавленных системах [ОH-] = (Св +  )/2.

В растворах слабых кислот [H+] = ; рН = 1/2рКа - 1/2 lg Са.

В растворах слабых оснований [ОH-]=; рН=14-1/2рКв +1/2lgСв.

Многопротонные кислоты ионизируются в несколько ступеней, но первая ступень является определяющей (лимитирующей) и поэтому при расчете рН учитывается лишь константа ионизации первой ступени.

[H+] = ; рН = 1/2рКа - 1/2 lg Са.

**Равновесие в реакциях сольволиза.**

Сольволизом называют взаимодействие растворенных веществ и растворителя, приводящее к нарушению равновесия растворителя. В случае воды – это гидролиз, уксусной кислоты – ацетолиз и т.д. При сольволизе обычно происходит изменение реакции среды. Равновесие реакции характеризуется константой сольволиза Кs ( для воды (Кг)).

Расчет данной константы для соли слабой кислоты Кг= КW/Ка.

Расчет данной константы для соли слабого основания Кг= КW/Кв

Расчет данной константы для соли слабой кислоты и слабого основания Кг= КW/Ка·Кв.

Способность солей вступать в данные реакции описывается степенью сольволиза hs (для воды hs) равной отношению концентрации сольволизированной части к ее общей концентрации: hг= Сs/Со.

Чем меньше константа ионизации слабого электролита, образующегося при сольволизе, тем выше степень сольволиза. Связь константы и степени сольволиза (гидролиза) осуществляется по закону разбавления Оствальда: hs = .

Расчет рН для соли слабой кислоты и сильного основания:

[Н+]=; рН = 1/2рКW + 1/2рКа + 1/2 lg СS.

Расчет рН для соли сильной кислоты и слабого основания:

[Н+]=; рН = 1/2рКW – 1/2рКВ – 1/2 lg СS.

Расчет рН для соли слабой кислоты и слабого основания:

[Н+]=; рН = 1/2рКW + 1/2рКа – 1/2 lg КВ.

**Буферные растворы. Состав буферов I и II-го типа. Уравнение Гендерсона-Хассельбаха для буферов I и II-го типа. Расчеты рН буферных растворов, оптимального соотношения компонентов, буферной емкости.**

Буферная система – это равновесная система, способная поддерживать примерно на постоянном уровне какой-либо параметр при определенных внешних воздействиях.

Кислотно-основными буферными растворами называются растворы, величина рН которых мало изменяется при добавлении к ним сильных кислот или щелочей, а также при разбавлении.

По составу буферные растворы можно разделить на два типа. Они обычно состоят из двух компонентов – слабой кислоты и ее соли (кислотный буфер – I тип) или слабого основания и его соли (основной буфер – II тип).

Растворы, содержащие слабую кислоту и ее соль. Примером кислотного буфера может служить ацетатный буферный раствор, содержащий смесь уксусной кислоты и ацетата натрия (CH3COOH + CH3COONa). При добавлении к такому раствору кислоты она взаимодействует с солью и вытесняет эквивалентное количество слабой кислоты:

CH3COONa + HCl CH3COOH + NaCl

В растворе вместо сильной кислоты образуется слабая, и поэтому величина рН уменьшается незначительно.

Если к этому буферному раствору добавить щелочь, она нейтрализуется слабой кислотой, и в растворе образуется эквивалентное количество соли:

CH3COOH + NaOH CH3COONa + H2O

В результате рН почти не увеличивается.

Для расчета рН в буферном растворе на примере ацетатного буфера рассмотрим процессы, в нем протекающие, и их влияние друг на друга.

Ацетат натрия практически полностью диссоциирует на ионы, ацетат-ион подвергается гидролизу, как ион слабой кислоты:

CH3COONa Na+ + CH3COO-

CH3COO- + НОН CH3COOH + ОН-

Уксусная кислота, также входящая в буфер, диссоциирует лишь в незначительной степени:

CH3COOH CH3COO- + H+

Слабая диссоциация CH3COOH еще более подавляется в присутствии CH3COONa, поэтому концентрацию недиссоциированной уксусной кислоты принимаем практически равной ее начальной концентрации:

[CH3COOH] = Ck.

С другой стороны, гидролиз соли также подавлен наличием в растворе кислоты. Поэтому можно считать, что концентрация ацетат-ионов в буферной смеси практически равна исходной концентрации соли без учета концентрации ацетат-ионов, образующихся в результате диссоциации кислоты:

[CH3COO-] = Cс.

Согласно закону действующих масс, равновесие между продуктами диссоциации уксусной кислоты и недиссоциированными молекулами подчиняется уравнению

Ка = [H+][CH3COO-] / [CH3COOH]

Подставив общую концентрацию кислоты и соли в уравнение константы диссоциации, получим:

[H+] = Ка ⋅ Ск / Сс

рН = рКа + lg (Сс/Ск).

Это уравнение называют уравнением буферного раствора (уравнением Гендерсона – Хассельбаха).

Растворы, содержащие слабое основание и его соль. Примером может служить аммонийный буферный раствор, содержащий аммиак и хлорид аммония (NH3 + NH4Cl). При добавлении к этой смеси сильной кислоты она будет нейтрализована присутствующим основанием:

NH3 + HCl NH4Cl.

Если же к этому раствору добавить щелочь, то она взаимодействует с солью и в результате вместо сильного основания в растворе образуется эквивалентное количество слабого основания:

NH4Cl + NaOH NH3 + H2O + NaCl.

В итоге величина рН в обоих случаях меняется незначительно. Концентрация гидроксильных ионов и рН в растворах основных буферов вычисляются по формулам, которые выводятся аналогично формулам кислотного буфера:

[ОH-] = Кb ⋅ Сосн / Сс

рОН = рКb - lg (Сосн/Сс)

рН = 14 - рКb + lg (Сосн/Сс).

Количественной мерой устойчивости буферных систем является буферная емкость. Буферной емкостью (В) называется количество сильной кислоты или сильного основания, которое нужно прибавить к одному литру буферного раствора, чтобы изменить его рН на единицу. Она выражается в моль/л и определяется по формуле:

В = (С⋅V) / (ΔpH⋅VБ),

где В – буферная емкость; С – концентрация сильной кислоты или сильного основания (моль/л); V – объем добавленного сильного электролита (л); VБ – объем буферного раствора (л); ΔpH – изменение рН.

Наибольшая величина буферной емкости буферной смеси достигается при равенстве концентраций обоих компонентов, когда рН = рК. Поэтому применение любой буферной смеси ограничено определенной областью рН (областью буферирования), а именно:

рН = рК ± 1.

Следовательно, при использовании кислотных буферных растворов для обеспечения наибольшей буферной емкости надо выбирать такие кислоты, у которых значения рК наиболее близко к заданному значению рН. При работе с основными буферными растворами нужно сравнивать требуемое значение рН с величиной «14-рКb».

Биологические жидкости характеризуются определенной величиной рН, отклонения от которой ограничены. Сохранение постоянства кислотности жидких сред имеет для жизнедеятельности человеческого организма первостепенное значение, потому что, во-первых, ионы водорода оказывают каталитическое действие на многие биохимические превращения; во-вторых, ферменты и гормоны проявляют биологическую активность только в строго определенном интервале значений рН; в-третьих, даже небольшие изменения концентрации ионов водорода в крови и межтканевых жидкостях ощутимо влияют на величину осмотического давления в этих жидкостях. Решающую роль в регулировании рН играют буферные системы. Из буферных систем организма наибольшей емкостью характеризуются буферные системы крови, которые неравномерно распределены между эритроцитами и плазмой крови. И в плазме, и в эритроцитах находятся гидрокарбонатная (бикарбонатная) буферная система и буферные пары неорганических фосфатов. Только в плазме локализуется буферная система плазменных белков (альбуминов, глобулинов и др.). Гемоглобиновая буферная система и буферные пары органических фосфатов находятся в эритроцитах.Из кишечника и тканей в кровь при обмене веществ постоянно поступают различные кислоты (угольная, молочная, масляная и др.) и в меньшей степени основания (аммиак, креатин). В организме человека в спокойном состоянии ежесуточно образуется количество кислоты, эквивалентное ≈ 2,5 л концентрированной соляной кислоты. Тем не менее, благодаря наличию вышеперечисленных буферных систем, рН крови остается постоянным (7,4 ± 0,04).

**Равновесные состояния в растворах амфолитов.**

Амфолиты – вещества , способные вести себя как кислота и как основание в зависимости от условий. Это например, вода, этанол, гидроксиды некоторых металлов (алюминия, цинка, хрома (III) и др.), анионы кислых солей (гидросульфат, гидрокарбонат и др.). Амфолит может ионизироваться и по кислотному и по основному типу. Для аналитической химии имеет значение расчет рН амфолитов в изоэлектрической точке – при равенстве процессов ионизации по кислотному и основному типу.

[Н+]=; рН = 1/2рКа + 1/2рКW – 1/2 lg КВ.

**Реакции комплексообразования в аналитической химии.**

Комплексными называют сложные молекулярные или ионные соединения, образующиеся путем присоединения к атому или иону металла или неметалла нейтральных молекул или других ионов. Состав, классификацию комплексных соединений мы изучали с вами подробно в курсе общей химии. Комплексные соединения обладают рядом ценных для анализа свойств:

1. ионы комплексообразователя и лигандов, находясь в составе комплекса, практически отсутствуют в растворе в свободном виде и не всегда обнаруживаются химическими реакциями. Свойства простых ионов изменяются при введении их в состав внутренней сферы, что широко используется для разделения и маскирования ионов в процессе анализа.
2. Комплексные соединения часто обладают характерными окрасками, что используется в реакциях обнаружения и количественного фотометрического определения веществ.
3. Многие реакции комплексообразования проходят количественно, что применимо в количественном анализе.
4. Данные реакции избирательны и позволяют проводить анализ сложных смесей без их разделения.

Реакции образования характеризуются константами равновесия ли константами устойчивости комплексного соединения. Обычно образование комплексного соединения происходит в несколько ступеней, каждая из которых характеризуется свой константой устойчивости.

AgCl + NH3→ [Ag(NH3)]Сl

[Ag(NH3)]Сl + NH3→ [Ag(NH3)2]Сl

К1= [[Ag(NH3)2]Сl] / [AgСl] [(NH3)]

К2= [[Ag(NH3)2]Сl] / [[Ag(NH3)]Сl] [(NH3)]

βC= [[Ag(NH3)2]Сl] / [AgСl] [(NH3)2] – общая константа устойчивости.

Общая константа устойчивости связана со ступенчатыми соотношением βC= К1К2. При переходе от концентрационных констант к термодинамическим константам, в формулы вместо концентраций подставляют активности ионов или молекул.

В аналитической химии часто вместо константы устойчивости применяют константу нестойкости: Кнест. = 1/куст.

Возможность и полнота комплексообразования зависит от многих факторов: рН, концентрации реагента, конкурирующих реакций.

Для учета рН используйте условные константы устойчивости β′C, в которые введены значения коэффициента активности.

**Применение неорганических комплексов.**

Обнаружение веществ часто осуществляют по появлению или изменению окраски вещества. Например, железо III обнаруживают по реакции образования с тиоцианатом аммония комплексного соединения Fe[(SCN)3], имеющего красный цвет, Сu2+ - аммиаката меди синего цвета и т. д.

Образование комплексных соединений широко используют в количественном *анализе* многих катионов. Существует специальный метод объемного анализа - меркуриметрия, основанный на реак­ции образования комплексных соединений Hg2+. Комплексные сое­динения используются также для устранения мешающего влияния некоторых ионов *(маскирование).* Например, железо (ПI)-ион, ме­шающий обнаружению ряда катионов, маскируют, связывая его в комплекс с фторид-ионами [FeF6]3+. Комплексные соединения часто применяют для изменениякислотно-основных и окислительно-­восстановительных свойствкатионов и анионов. При связывании слабых кислот в комплекс их сила увеличивается вследствие ослаб­ления связи аниона с водород-ионами. Например, кислотные свой­ства щавелевой кислоты увеличиваются в присутствии магний­ ионов, так как образующийся комплекс H2[Mg(C204)2] обладает как кислота большей силой. Аналогично возрастает сила борной кислоты при ее связывании в комплекс с глицерином, маннитом и др.

Комплексообразование широко используется в анализе для *пере­вода* малорастворимых соединений в *раствор u разделения ионов.* Например, осадок HgI2 растворяется в избытке раствора KI, обра­зуя комплекс K2[НgI4], AgCl растворяется в растворах NНз с обра­зованием аммиаката, что используют для отделения Ag+ от других.

Комплексообразование широко применяют в экстракционном *концентрировании* и *разделении* веществ, где применяют способ­ность нейтральных комплексов переходить из воды в органический растворитель, не смешивающийся с водой. Например, многие ка­тионы экстрагируются из воды в хлороформ в виде комплексовс SCN-, Cl-, Вг- и др. Наибольшее аналитическое значение имеют следующие виды неорганических комплексов.

А м м и а к а т ы образуют, в основном, ионы d-элементов. Ионы степени окисления + 1 с координационным числом 2 (Ag+, Сu+) образуют диамминовые комплексы, степени окисления +2 и +3 - тетраамминовые (Сu2+, Zn2+, Cd2+, Ni2+) и гексаамминовые (Сг3+, Со2+, СоЗ+). Образование координационной связи в аммиакатах происходит за счет неподеленной электронной пары атома азота. Устойчивость аммиакатов возрастает с увеличением заряда комплек­сообразователя и уменьшением его радиуса. Аммиакаты катионов d-элементов с не полностью завершенными d-орбиталями (d1 – d9) окрашены вследствие расщепления d-орбиталей комплексообразо­вателя под действием поля лигандов - молекул аммиака. Реакцию образования аммиакатов используют для обнаружения Си2+, Со2+.

Хорошая растворимость аммиакатов d-элементов позволила выде­лить в кислотно-основной классификации отдельную (VI) группу катионов. Образование аммиакатов часто используют для раство­рения осадков соединений серебра, магния, цинка, меди, кобальта, ртути с целью их отделения от других катионов.

А ц и д о к о м п л е к с ы с галоген-, цианид-, тиоцианат­нонами образуют катионы d-элементов и некоторых s2- и р-элементов(Аl3+, Sb5+, Ве2+). Большинство ацидокомплексов относится к гекса­ацидному (катионы со степенью окисления +3 и +4) и тетраацйд­ному типу (степень окисления катионов +2 и +3). Катионы со степенью окисления + 1 образуют диацидные комплексы. Из аци­докомплексов большое значение имеют K4[Fe(CN)6] и К3[Fe(CN)6], применяемые для обнаружения Fe2+, Fe3+, Zn2+, Сu2+; Nа3[Со(NО2)6] и Nа2Рb[Сu(NО2)6], используемые для обнаружения К+; K2[HgI4], с помощью которого обнаруживают аммиак и ряд других.

Ацидокомплексы широко используются также для маскирования ионов (фторидные и фосфатные комплексы). Многие ацидокомплексы обладают характерным цветом, на чем основано обнаружение, например, Со2+, Fe3+ (образование окрашенных тиоцианатных комплексов).

Изо- и г е т е р о п о л и к и с л о т ы образуются, в основ­ном, кислородными кислотами хрома, фосфора, мышьяка, молиб­дена, вольфрама. Их образование часто сопровождается появлением характерных окрасок, осадков, что используется в анализе.

Наибольшее значение из изополикислот имеют соединения изополикислоты хрома - дихромовой К2Сr2О7, трихромовой К3Сr3О10 с ха­рактерной желто-оранжевой окраской. По их образованию при оки­слении обнаруживают Сг3+; К2Сr2О7 широко используется как окис­литель при качественном и количественном анализе. Соль изопо­ликислоты бора - тетраборат натрия Na2B4О7 применяют как стандартное вещество в количественном и как реагент (при обра­зовании перлов) в качественном анализе.

Из гетерополикислот важными для целей анализа явля­ются фосфорномолибденовая Н3[РО4(МоО3)12].nН2О; фосфорно­вольфрамовая Н3[РО4WО3)12] . nН2О и ряд других, по образованию которых обнаруживают фосфор и другие элементы.

*Полuсульфuды* имеют большое аналитическое значение как реа­генты при обнаружении катионов р-элементов. На их раствори­мости основана сульфидная классификация катионов.

**Окислительно-восстановительные реакции в аналитической химии.**

Многие методы химического анализа основаны на окислительно-восстановительных реакциях, в которых происходит взаимодействие веществ, сопровождающееся передачей электронов.

Уравнение окислительно-восстановительной полуреакции

Ок + nе → Вос; можно описать константой равновесия К= .

В уравнении константы [е] характеризует электронную активность окисленной формы: ее способность присоединять электроны. В аналитической химии получает распространение (аналогично шкале рН) шкала показателей электронной активности ре, равных обратным логарифмам электронной активности: ре = -lg[е]. При преобразовании данного уравнения мы получает уравнение Нернста – Петерса Е=Е0+. Из этого уравнения после преобразований рК=-, К=. Направление и полноту протекания окислительно-восстановительных реакций легко определить рассчитав константу ее равновесия. Если она больше единицы, то реакция протекает в направлении образования продуктов, при константе, меньшей единицы реакция протекает в сторону образования исходных веществ. На механизм окислительно-восстановительных реакций оказывают состояние окислителя и восстановителя, рН, растворитель, температура, катализатор, наличие побочных реакций.

В аналитической химии для проведения окислительно-восстановительных реакций применяют ряд окислителей и восстановителей.

Из окислителей к наиболее употребительным относятся перманганат калия, хромат и дихромат калия, пероксид водорода, диоксид свинца, иод, бромат калия и ряд др.

Перманганат калия КМnО4 - темно-пурпурный кристаллический порошок, в растворах имеет красно-фиолетовый цвет. Является одним из самых сильных окислителей. Механизм восстановления перманганата калия меняется в различной среде. В сильнокислой среде (рН < 7) МnО4-ионы восстанавливаются, как правило, до Мn2+, в нейтральной или слабощелочной среде восстановленье за­вершается переходом в МпО2, в щелочной среде образуется МnО42-. Перманганат калия обычно применяют для окисления веществ в присутствии серной кислоты. В водных растворах перманганат калия неустойчив и разла­гается, так как его редокс-потенциал больше редокс-потенциала воды. Поэтому его растворы готовят на непродолжительное время. Перманганат калия применяется для количественного определения восстановителей - солей железа (II), пероксида водорода, сульфи­тов, нитритов, щавелевой кислоты, хлоридов, иодидов И др. Основ­ным условием его применения является более низкий (на 0,4­- 0,6 В) потенциал восстановителя.

Хромат и дихромат калия K2CrО4 и K2Cr2О7 относятся к числу часто используемых окислителей. Хроматы в растворах имеют желтую окраску, дихроматы - оранжевую. В кислой среде хро­маты переходят в дихроматы, в щелочной - наоборот. Константа равновесия системы хромат - дихромат связана с рН: при рН 7 в растворе преимущественно находятся дихромат-ионы, снижение рН при­водит к возрастанию их количества, увеличение рН - к уменьше­нию. В связи с таким сильным влиянием рН механизм реющий и редокс-потенциап солеи хромовых кислот изменяются в кислой и щелочной среде:

(рН<7) Сг2О7-2+14Н++6е→2Сг3++7Н2О; Eo=+1,33 В

(рН = 7) СгО4-2 + 2Н+ + 3е- → СгО33- + Н2О; Eo = +0,36 В

(рН > 7) СгО4-2+4Н2О+3е-→Сг(ОН)3+5ОН-; Eo =-0,13 В

С возрастанием кислотности раствора окислительные свойства хро­матов повышаются. Поэтому реакции окисления с помощью xpoматов проводят в кислой среде (в присутствии H2S04). Хроматы используются для количественного определения солей железа (II), сульфитов, галогенидов, пероксида водорода и других восстанови­телей с потенциалом, меньшим на 0,3-0,6 В, чем потенциал дихро­мат-ионов.

Азотная кислота - один из сильных окислителей, способных окислять большинство металлов и неметаллов. В зависимости от рН, концентрации, типа восстановителя нитрат-ион принимает различное количество электронов и восстанавливается по-разному:

(рН < 7) NO3- + 4Н+ + 3е- →N02 (г) + 2Н­2­О; ЕО = +0,96 В

(рН=7) NO3-+2Н++3е-→N02-+Н2О; ЕО=+0,83 В

(рН>7) NO3-+ Н­2­О +3е-→N02-+2ОН-; ЕО=+0,01 В

Механизм окислительной реакции и глубина восстановления нитрат-ионов также может измениться в зависимости от силы вос­становителя. Сильные восстановители, имеющие редокс-потенциал, значительно ниже нуля (кальций, магний), восстанавливают кон­центрированную азотную кислоту до N2O, разбавленную до NН3, средней силы (железо, никель) восстанавливают разбавлен­ную азотную кислоту до NO.

Азотная кислота используется в анализе для растворения ме­таллов, сплавов, трудно растворимых солей типа сульфидов (кроме HgS). Благородные металлы (золото, платина) азотной кислотой не окисляются и не растворяются в ней. Для их растворения исполь­зуют «царскую водку»\* - смесь трех объемов концентрированной хлорводородной кислоты и одного объема концентрированной азот­ной кислоты. При их взаимодействии образуются атомарный хлор и нитрозилхлорид, окисляющие и растворяющие при этом благо­родные металлы и некоторые сульфиды:

Пероксид водорода Н202 - менее сильный окислитель и способен окисляться под действием окислителей с более высоким редокс­потенциалом. Его относят к редокс-амфотерным соединениям, про­являющим окисляющие и восстанавливающие свойства. Вследствие редокс-амфотерности пероксид водорода может также диспропор­ционировать. Редокс-потенциал пероксида водорода и механизм реакции могут меняться в зависимости от рН и типа взаимодейст­вующего вещества:

**Пероксид водорода** применяют в качественном анализе для окис­ления и обнаружения некоторых ионов (Cr3+, Мn2+).

**Галогены** - хлор, бром, иод широко используются в виде хлор­ной, бромной воды и раствора иода для обнаружения и определе­ния многих веществ. При взаимодействии с восстановителями их молекулы приобретают по два электрона, превращаясь в гапогенид­ионы. Благодаря боль­шой разнице в редокс-потенциалах хлорная вода как более силь­ный окислитель применяется для окисления бромидов и иодидов до элементного состояния и их обнаружения. Раствор иода (в виде комплексного иона [I3]-) - часто употребляемый реагент в количе­ственном анализе.

**Металло-ионы в высшей степени окисления** - олово (IV), же­лезо (III), церий (IV), нитрит натрия и другие окислители – обычно используются для избирательного окисления отдельных восстановителей. Например, нитрит натрия избирательно окисляет иодид­-ионы до иода, что используют в анализе.

**Из восстановителей** большое значение в аналитиче­ской химии имеют водород и металлы (цинк, железо, алюминий),ионы неметаллов со степенью окиспения -1 и -2 (хлориды, иодиды, бромиды, сульфиды), некоторые ионы с промежуточной степенью окисления (сульфит-, нитрит-, тиосульфат-ионы), ионы металлов с низшей степенью окисления (Sn2+, Fe2+, СrЗ+). Термин появился благодаря способности смеси растворять «царя» метал­лов - золото.

Водород применяют как восстановитель в атомарном виде (в мо­мент выделения), так как его молекулы Н2 малоактивны. Атомарный водород получают взаимодействием цинка или железа с сильными кислотами. Он обладает выраженными вос­становительными свойствами, способен восста­навливать ионы металлов, имеющие большой редокс-потенциал, взаимодействовать с окислителями. Атомарный водород применяют иногда в качественном анализе для восстановления металлов и не­ металлов.

Металл-ионы с низшей степенью окисления - Fe2+, Sn2+и ряд других - приме­няют для избирательного восстановления ряда веществ. Напри­мер, Sn2+ восстанавливает ВiЗ+ и Hg2+ до металлического состояния, что используется для его обнаружения.

Анионы со средней степенью окисления N02-, SO32- также используются для избирательного восстановления многих веществ. Например, SO32-­ способен восстанавливать иод и бром. С помощью этой реакции про­водят их обнаружение.

**Гетерогенные процессы в аналитической химии.**

**Гетерогенные процессы и межфазное равновесие.**

Гетерогенными называются химические и физико-химические процессы, которые происходят в системах, состоящих из нескольких фаз. Важнейшие гетерогенные процессы, широко применяемые в аналитической химии для выделе­ния веществ, их разделения и проведения аналитических реакций: выделение и растворение осадков, адсорбция, жидкостная экстракция, экстрагирование из твердых тел, аналитическая перегонка.

**ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ**

Одним из основных аналитических эффектов химических реакций является появление осадков. Осадки, особенно если они окра­шены, легко фиксируются визуально. Осаждение позволяет разде­лять вещества. Процесс осаждения может быть охарактеризован количественно.

Малая растворимость веществ и их способность выпадать в оса­док, тесно связана со свойствами элементов, образующих осадок. У ионов с одинаковой зарядностью растворимость их соединений снижается по мере увеличения радиуса иона и уменьшения электро­статической характеристики (z2/r). Это связано с увеличением по­ляризуемости катиона и возрастанием степени ковалентности связи. Например, в ряду сульфатов кальция, стронция и бария раствори­мость уменьшается параллельно с увеличением радиуса и уменьше­нием z2 /r:

Сульфаты. . . . . . . . . CaSO4 SrSO4 BaSO4

Радиус иона, нм . . . . .0,104 0,120 0.138

z/r 38,5 33,3 29,0

Раств-сть, моль/дм3 4,74 10-3 7,27. 10-4 1,02. 10-5

Закономерности наблюдаются, в основном, по группам соединений - для сульфидов, галогенидов, селенидов и других солей при условии аналогии электронных оболочек ионов. При изменении энергетических характеристик ионов и порядка заполнения орбиталей характер закономерностей усложняется.

При возрастании степени окисления элемента растворимость его соединений часто понижается. Например, подобную закономер­ность можно отметить для гидроксидов железа (II) (Р = 1,05.10-5 моль/дм3) и железа (III)(P- 1,8.10-9моль/дм3). В тоже время растворимость многих соединений с увеличением степени окисления часто возрастает в связи с изменением химических свойств ионов.

Осадки легче образуются при взаимодействии катионов с анионами, имеющими большой радиус и легко поляризующимися. В част­ности, большинство осадков образуют крупные анионы кислород­ных кислот р-элементов: СО32- PO43-, SiО32- и др. Легкая поляризуемость аниона связана с увеличением ковалентности связи. В зависимости от формы размера частиц осадки разделяют на **кристаллические** и **аморфные**. Свойства осадков определяются их химическим составом и гранулометрическuмu характеристиками - размером и формой частиц осадка. От гранулометрической характеристики зависит скорость осаждения и созревания осадка и скорость фильтрации – отделения осадка от маточного раствора.

Процесс осаждения кристаллических осадков складывается из образования центров кристаллизации и наращивания массы кри­сталлов. Центры кристаллизации включают от 10 до 100 молекул, соединенных в кристаллической решетке. Так как частицы (ионы), из которых образуется осадок, сольватированы молекулами раство­рителя, образование центров кристаллизации возможно только при частичной или полной **десольватации** частиц и их ассоциации (агрегации), которые легче всего проходят на границах раздела фаз ­на поверхности посторонних частиц, стекла, т. е. в местах разрыва сплошности жидкой фазы. Для ускорения и облегчения кристалли­зации в раствор вносят затравку - небольшое количество частиц осадка или потирают стекло палочкой. При этом от стекла отделяются мелкие частицы, которые создают межфазную поверхность.

Важную роль при осаждении играет количество образовавшихся центров кристаллизации. Если их много, образуется много мелких кристаллов, если мало, кристаллы вырастают в небольшом количестве, но крупные.

Быстрое сли­вание растворов приводит к возникновению обширной зоны неста­бильности и к образованию многих центров кристаллизации. Осадок получается мелкокристаллическим.

На процесс образования осадков существенное влияние оказы­вают многие факторы. Повышение **температуры** увеличивает раст­воримость веществ, что приводит к увеличению размера кристаллов. Поэтому кристаллические осадки рекомендуется получать из подо­гретых растворов. При постепен­ном охлаждении такого подогретого раствора происходит постепенное наращивание массы кристаллов.

**Концентрация** растворов реа­гирующих веществ при получении кристаллических осадков не дол­жна быть высокой и слишком ма­лой. Потому что это может привести к образованию большого количества центров кри­сталлизации и получению мелко­кристаллического осадка. Напри­мер, осадок сульфата бария полу­чают, сливая растворы реагентов (соли бария и серной кислоты) примерно 1 М концентрации, при ее повышении размер частиц уменьшается. При слишком малой концентрации реагентов концентрация продукта реакции может не получить осадок вообще.

Вещества с повышенной растворимостью образуют крупнокри­сталлические осадки (например, сульфат кальция). Малая растворимость веществ приводит к образованию мелкокристаллических или даже аморфных осадков (сульфиды металлов).

Время формирования (отстаивания) осадка (созревание) при уве­личении приводит к растворению мелких кристаллов и наращива­нию за их счет крупных. Чем меньше кристаллы, тем выше их растворимость, поэтому они растворяются в первую очередь. Иногда для ускорения созревания осадок вместе с маточным раствором по­догревают. При нагревании мелкие кристаллы растворяются бы­стрее и, при последующем охлаждении, растворившаяся масса ве­щества осядет на крупные кристаллы.

Рассмотренные закономерности касались крупнокристалличе­ских осадков. Порядок получения аморфных осадков принципи­ально отличается от описанного выше, что связано с явлением кол­лоидообразования. Аморфные осадки с целью предупреждения образования коллоидного раствора рекомендуется быстро осаждать из возможно более концентрированных пересыщенных растворов и фильтровать без последующего отстаивания.

**ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ**

При образовании в растворе осадка труднорастворимого силь­ного электролита между осадком и раствором устанавливается хи­мическое равновесие. Небольшая часть молекул вещества посто­янно переходит из осадка в раствор, распадаясь на ионы. При этом одновременно из раствора в осадок переходят другие аналогичные молекулы. Эти равновесные процессы характеризуют константой образования осадка. Например, осадок сульфата свинца находится в равновесном состоянии с раствором:

PbS04 (т) ~ Рb2+ +SO42-­

если принять концентрацию осадка постоянной, концентрационной константой равновесия (ионизации осадка), называемой концентрационным произведением растворимости ПРС:

ПРс=[А] [В].

Часто в аналитической химии для упрощения расчетов используют обратный логарифм произведения растворимости - показатель про­изведения растворимости рПР = -]g ПР.

Произведение растворимости - важнейшая аналитическая кон­станта, характеризующая основную закономерность равновесного состояния в системе осадок - раствор: в растворе над осадком произведением концентраций ионов является величиной постоянной при данных условиях (температура, растворитель).

В присутствии посторонних электролитов в растворе создается определенная ионная сила, и в выражение произведения растворимости следует подставить активности ионов. При этом получается термодинамическое произведение растворимости, равное произве­дению активностей ионов:

ПР = аа ав.

Иногда в аналитической химии вместо произведения раствори­мости используют константу образования осадка: β = 1/ПР. Правило произведения растворимости применимо лишь к электролитам, растворимость которых в воде не превышает 10-2 моль/дм3. Значение ПР (и рПР) зависит от природы вещества, температурных условий, замены одного растворителя на другой.

Под **растворимостью** понимают способность ве­ществ образовывать гомогенную систему с растворителем. Растворимость осад­ков - важная величина, позволяющая определить концентрацию вещества в насыщенном растворе, рассчитать возможность образо­вания осадка при данной его концентрации.

1. Если в растворе произведение концентраций ионов или ион­ное произведение ИП, образующих осадок, меньше произведения растворимости (ИП < ПР), раствор ненасыщен, и осадок не образуется молекулы осадка сразу же распадаются на ионы, так как их концентрация ниже равновесной. Система стремится к равно­весию, и осадок не выпадает.

2. Если ионное произведение ИП больше произведения растворимости (ИП > ПР), раствор пересыщен, и осадок образуется. Обра­зование осадка будет продолжаться до наступления равенства ИП = ПР и превращения раствора из пересыщенного в насыщен­ный. Тогда наступает равновесие, и дальнейшее образование осадка прекращается.

3. При равенстве ИП = ПР раствор насыщен, в нем наступает подвижное равновесие, и осадок не выпадает.

**Соосаждение в химическом анализе.**

Это явление совместного осаждения нескольких веществ – осаждаемого, соосаждаемого веществ. Различают поверхностное и внутреннее соосаждение. Поверхностное происходит за счет сил адсорбции вещества на поверхности осадка (галогениды серебра). Внутренне соосаждение происходит вследствие захвата кристаллами осадка части маточного раствора, пыли (изоморфное соосаждение).

**Сорбционные процессы в аналитической химии.**

Это процессы поглощения веществ твердыми веществами или растворами (сорбентами). Различают адсорбцию и абсорбцию. Адсорбция – поглощение веществ поверхностью тела. Абсорбция – поглощение веществ всем объемом раствора. Также различают молекулярную сорбцию (без химического взаимодействия) и хемосорбцию (происходит химическая реакция).

Константа равновесия процессов сорбции – константа распределения вещества между раствором и сорбентом:

Кр = , где Мс – концентрация адсорбированного вещества, выраженная его массой на единицу массы адсорбента; V – концентрация (объем) растворителя: Мр – концентрация растворенного вещества; m – концентрация (масса) адсорбента.

**Экстракция в химическом анализе.**

Экстракцией называется процесс избирательного растворения отдельных компонентов смеси веществ в каком-либо растворителе. Характеристикой равновесия процесса является коэффициент распределения – это отношение концентраций (или активностей) вещества в органической фазе к его концентрации в водной фазе:

Ет = Со/Св.

Чем больше значение Е (Е>1), тем больше вещества из водной фазы переходит в органическую и, наоборот.

**Аналитическая перегонка.**

Или дистилляция – это процесс, основанный на испарении летучих компонентов, что позволяет провести их отделение.

**Концентрирование веществ.**

Приемы увеличения концентрации определяемого вещества – выпаривание, сублимацию, озоление, кристаллизация, избирательная адсорбция, соосаждение.