

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«Сибирский государственный медицинский университет
Федерального агентства по здравоохранению и социальному развитию»**

ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

ДЛЯ СТУДЕНТОВ ВРАЧЕБНЫХ ФАКУЛЬТЕТОВ

Учебное пособие

Под редакцией профессора, д.х.н. М.С. Юсубова

«Рекомендуется Учебно-методическим объединением по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов России в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по специальности 060101 (040100) – “Лечебное дело”, 060103 (040200) – “Педиатрия”»

Томск
Сибирский государственный медицинский университет
2010

УДК 54 (075)
ББК Гя 7
П 691

Практикум по общей химии для студентов врачебных факультетов:
Учебное пособие / авторы **Передерина И. А., Дьякова А. С., Тверякова Е. Н., Быстрова М. О.**; под редакцией профессора, д.х.н. **Юсубова М. С.** – 4-е изд., стереотип. – Томск: СибГМУ, 2010 – 92 с.

Учебное пособие (практикум) написано в соответствии с новой учебной программой по общей химии (2000 г.) для студентов лечебных, педиатрических и медико-профилактических факультетов медицинских вузов. Оно содержит материал о классических и современных методах получения химической информации. В пособии представлен большой банк практических и ситуационных задач, что поможет студентам самостоятельно готовиться к экспериментальной работе.

Рецензенты:

заведующая кафедрой общей и биорганической химии Новосибирского государственного университета, д. м. н., профессор – С. Ф. Некрасова;

заведующая кафедрой общей и биорганической химии Кемеровской государственной медицинской Академии, к. х. н., доцент – Н. Г. Демидова.

Утверждено и рекомендовано к печати цикловой методической комиссией фармацевтического факультета СибГМУ (протокол № 3 от 10.03.05 г.) и центральным методическим советом СибГМУ (протокол № 6 от 16.03.05 г.)

«Рекомендуется Учебно-методическим объединением по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов России в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по специальности 060101 (040100) – “Лечебное дело”, 060103 (040200) – “Педиатрия”» (УМО-608 от 30.10.2006 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ В ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

1. Техника безопасности и правила работы в химической лаборатории медицинского университета.
2. Первая медицинская помощь в химической лаборатории.
3. Правила работы со стеклянной посудой.
4. Правила оформления лабораторного отчета.
5. Методы получения химической информации.

1.1. Инструкция по технике безопасности для предотвращения несчастных случаев

1. Каждый студент должен знать, где находятся водопроводные краны, средства пожаротушения и медицинская аптечка.
2. Работы с токсичными соединениями проводят в вытяжных шкафах.
3. Необходимо поддерживать порядок на рабочем месте. Не допускается большое скопление работающих в лаборатории.
4. Особую осторожность следует соблюдать при работе с концентрированными кислотами и щелочами.
Запрещается отбирать пипеткой едкие и токсичные жидкости ртом.
5. При разбавлении концентрированных кислот необходимо вливать кислоту в воду, а не наоборот.
6. Следует соблюдать осторожность при обращении со стеклянными приборами.
7. Лабораторную работу следует начинать после подробного изучения методики работы.
8. Во время занятия дежурный должен следить за соблюдением студентами правил работы в химической лаборатории.

1.2. Медицинская помощь

Студенты обязаны знать меры оказания первой помощи при несчастных случаях:

1. При слабых термических ожогах – охладить пораженный участок под струей водопроводной воды. При больших термических ожогах – закрыть стерильной марлей. Не вскрывать пузыри.
2. При химических ожогах кислотами следует промыть пораженный участок большим количеством проточной воды, а затем 1–2 % раствором NaHCO_3 (питьевой соды).
3. При попадании капель кислоты в глаза промыть их проточной водой в течение 15–20 мин, а затем 1 % раствором NaHCO_3 .
4. При ожогах щелочами промыть пораженный участок большим количеством проточной водой, а затем 1 % раствором уксусной или лимонной кислот.
5. При поражении глаз щелочами необходимо в течение 15 – 20 мин промывать их проточной водой, а затем ополоснуть 2 %-м раствором борной кислоты.
6. При ожогах рта, желудка выпить большое количество воды. При попадании кислот пить взвесь мела, щелочей – разбавленный раствор пищевого уксуса или лимонной кислоты.
7. Небольшие травмы и порезы для остановки кровотечения обработать раствором пероксида водорода и стеклянной палочкой нанести тонкий слой клея БФ - 6 или коллодия с антибиотиками. Через 1–2 минуты образуется прочная эластичная пленка, предохраняющая рану от проникновения инфекций.
8. При отравлении газами пострадавшего вывести на свежий воздух. Искусственное дыхание делают только в случае необходимости.

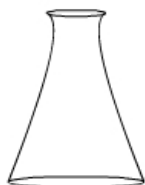
9. При отравлении ядами следует выпить насыщенный раствор поваренной соли, вызвать сильную рвоту.
- При отравлении *уксусной кислотой* дать внутрь жженую магнезию, молоко. Вызвать врача. При стесненном дыхании применять искусственное дыхание. Вызывать рвоту противопоказано.
 - При отравлении *хлороводородной кислотой* применять те же средства, что и при отравлении уксусной.
 - При отравлении *щавелевой кислотой* немедленно дать чистый мел и карбонат магния, взболтанные с водой.
 - При отравлении *соединениями ртути* немедленно вызвать рвоту. До прибытия врача пострадавшему дать молоко, яичный белок. Хорошо также дать активированный уголь.
 - При отравлениях растворами *соединений свинца* немедленно дать внутрь 10 % - й раствор сульфатов натрия или магния, а также молоко, яичный белок, большое количество активированного угля.
 - При отравлении *соединениями хрома* немедленно вызвать рвоту и промыть желудок, затем дать выпить белок сырого яйца.
 - При попадании *йода* или его растворов вызвать рвоту, а затем дать 1 %-й раствор тиосульфата натрия (сначала 100 мл, а затем через 10 минут по столовой ложке).
 - *Соединения бария*. Первая помощь – промыть желудок 1 %-м раствором сульфатов натрия или магния для связывания ионов бария в виде малорастворимого сульфата бария. После этого давать внутрь 10 %-й раствор сульфата натрия или магния по одной столовой ложке через 5 мин. Через 30 мин вызвать рвоту для удаления сульфата бария.
 - *Гексацианоферраты калия*. Дать рвотное и немедленно вызвать врача. Поить концентрированными растворами глюкозы или сахара. При необходимости – делать искусственное дыхание.

1.3. Правила работы с посудой, применяемой в объемном анализе

При проведении лабораторных работ используют измерительную посуду: мерные колбы, пипетки (градуированные и пипетки Мора), бюретки, мерные цилиндры и мерные пробирки.

Колбы

500 мл

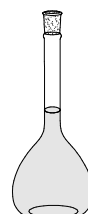


100 мл



Мерные колбы

100 мл



50 мл



рассчитаны на различные объемы. На горле колбы есть кольцевая метка, а на самой колбе указана ее емкость в миллилитрах при определенной температуре. Заполнение мерных колб производят через воронку. Последние порции растворителя приливают медленно до совмещения нижнего края мениска раствора с меткой на колбе.

Пипетки



I

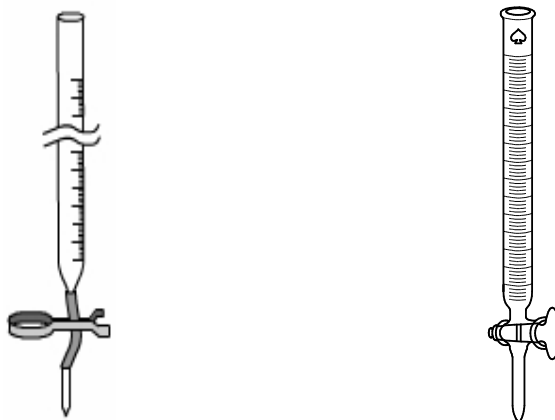


II

Пипетки Мора (I) предназначены для отмеривания определенного объема раствора, указанного на расширенной части пипетки. Градуированными пипетками (II) можно отмеривать заданные количества раствора. Для наполнения пипетки нижний конец ее опускают в жидкость (на дно сосуда) и втягивают раствор при помощи груши. Жидкость набирают так, чтобы она поднялась на 2–3 см выше метки и закрывают верхнее отверстие указательным пальцем. Затем ослабляют нажим и жидкость начинает вытекать из пипетки. Когда нижний мениск жидкости окажется на уровне с меткой, указательный

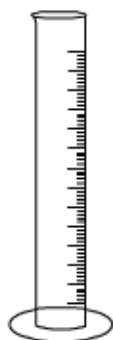
палец снова прижимают. Затем пипетку вводят в колбу для титрования и дают жидкости стечь.

Бюретка



ее применяют для титрования и отмеривания точных объемов растворов. Она укрепляется вертикально в штативе и отсчет делений ведут сверху вниз. Перед работой бюретку промывают титрантом и заполняют ее раствором выше нулевого деления. Затем наполняют раствором нижнюю часть бюретки и устанавливают нижний мениск раствора на нулевую отметку.

Мерные цилиндры



используют для приблизительного измерения объемов растворов. Для отмеривания необходимого объема жидкости ее наливают в мерный цилиндр до тех пор, пока нижний мениск не достигнет уровня нужного деления.

1.4. Правила оформления лабораторного отчета

Результаты лабораторного эксперимента оформляют в лабораторном журнале. Протокол каждой работы начинают с новой страницы, указывая дату и название работы. Далее излагают цель работы, задание, теоретические основы применяемого метода, предварительные расчеты, ход работы, результаты измерений, расчеты, выводы. В отчет могут быть внесены рисунки приборов, таблицы данных, графики полученных зависимостей. Если результаты измерений оказались ошибочными, преподаватель может потребовать

повторения работы или её части. При этом сделанные ранее записи остаются в отчете.

1.5. Методы получения химической информации

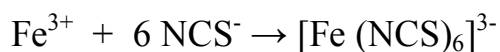
Рассматриваемый учебный материал необходимо использовать для формирования теоретических и практических представлений об основах химических и физико-химических методов анализа, применяющихся в клиническом биохимическом анализе для диагностики нормальных и патологических состояний.

Методы и способы получения химической информации изучает аналитическая химия. В настоящее время большинство аналитических измерений проводится физико-химическими (инструментальными) методами: оптическими, электрохимическими, хроматографическими. Однако, для определенных исследований используют классические химические методы.

Исследование любого объекта включает идентификацию веществ (установление химической природы компонентов) и определение их количественного содержания (массы, массовой доли и т.д.). Поэтому в аналитической химии выделяют качественный и количественный анализы. Современные физико-химические методы анализа позволяют одновременно определять качественный и количественный состав.

Принципы качественного анализа.

Идентификация органических соединений проводится с помощью реакций, характерных для определенных функциональных групп. Анализ неорганических веществ проводится отдельно по катионам и анионам с использованием реакций, сопровождающихся аналитическими эффектами – выделением газа или осадка, изменением цвета и т.д.. Например, образование комплексного соединения кроваво-красного цвета при взаимодействии тиоцианат-иона с ионами железа (III):



Принципы количественного анализа.

В количественном анализе различают химические, физико-химические и физические методы.

Химические методы основаны на проведении реакций между определяемым образцом и специально подобранным реагентом. По количеству затраченных реагентов или по количеству полученных продуктов реакции рассчитывают содержание анализируемого вещества. Различают гравиметрический (весовой) и титриметрический (объемный) методы анализа.

Гравиметрический анализ основан на количественном выделении компонента из анализируемой пробы и его точном взвешивании. Этот анализ дает точные результаты, но трудоемок и вытесняется другими методами анализа.

Титриметрический анализ заключается в точном измерении объема раствора химического реагента, необходимого для завершения реакции с веществом, содержащимся в изучаемой пробе. Этот вид анализа широко применяется в клинических лабораториях для анализа крови, мочи, желудочного сока и т.д..

Физико-химические методы анализа основаны на изучении количественной зависимости между составом и физическими свойствами объекта. В этих методах применяют сложную и чувствительную аппаратуру, их достоинствами являются объективность, возможность автоматизации и высокая скорость получения результатов.

Кроме того, химические и физико-химические методы анализа классифицируют в зависимости от массы анализируемых проб.

Например, в макрометоде проба составляет 0,1-10 г,

в полумикро – 0,01-0,1 г,

в микро - 0,001-0,01 г.

2. ВВЕДЕНИЕ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ (ОБЪЁМНЫЙ) АНАЛИЗ

В клинической практике наряду с современными физико-химическими методами анализа для определения количественного состава биологических сред (крови, желудочного сока, слюны и т.д.) используют различные методы химического титриметрического (объемного) анализа.

Цели занятия:

1. Познакомиться с основными понятиями объёмного анализа.
2. Познакомиться с основными способами выражения концентрации растворов.
3. Научиться выполнять расчёты, связанные с объёмно–аналитическими определениями.

2.1. Основные понятия, определения, используемые в титриметрическом анализе

Объёмный или титриметрический метод анализа относится к химическим методам анализа. В его основе лежит проведение химических реакций и установление состояния эквивалентности между взаимодействующими веществами.

Объёмный (титриметрический) анализ основан на измерении объёма раствора реагента (титранта), израсходованного на эквивалентное взаимодействие с определяемым веществом.

Анализ проводится методом титрования.

Титрант (рабочий раствор) – это раствор аналитического реагента с точно известной концентрацией, применяемый для количественного определения веществ.

Титрование – это добавление раствора реагента (титранта или рабочего раствора) известной концентрации к анализируемому раствору с целью

установления количественного содержания определяемого вещества.

Состояние эквивалентности называется точкой эквивалентности (Т.Э.) – это такое состояние системы, при котором число моль эквивалентов реагента (титранта) равно числу моль эквивалентов анализируемого вещества. Т.Э. при титровании обычно определяется с помощью индикатора.

Индикатор – это вещество, присутствующее в системе и вызывающее изменение раствора (изменение цвета, появление осадка и т.д.) в момент наступления состояния эквивалентности.

2.2. Способы выражения концентрации растворов и расчеты в объемном анализе

Количественный состав раствора в титриметрическом анализе выражают с помощью молярной концентрации $C(x)$, где x – химическое вещество.

Молярная концентрация $C(x)$ – отношение количества растворенного вещества к объему раствора:

$$C(x) = \frac{n(x)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(x)}{M(x) \cdot V_{\text{р-ра}}} \quad [\text{моль/л}]$$

$n(x)$ – количество вещества, **моль**;

$m(x)$ – масса растворенного вещества, **г**;

$M(x)$ – молярная масса вещества, **г/моль**;

$V_{\text{р-ра}}$ – объём раствора, **л**.

Концентрацию ионов водорода выражают с помощью величины водородного показателя рН:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$$

Понятие водородного показателя ввел датский биохимик С. Серенсен. Величина рН является одним из важнейших биохимических показателей.

В основе титриметрического анализа лежит **закон эквивалентов**.

Химический эквивалент – реальная или условная (гипотетическая) частица вещества, которая в протолитической реакции реагирует с одним ионом

водорода (протоном – H^+), а в окислительно-восстановительной реакции отдает или присоединяет один электрон.

Например, в кислотно-основной реакции

$H_2S + KOH = KHS + H_2O$ эквивалентом сероводорода будет одна молекула H_2S (реальная частица), а в реакции $H_2S + 2 KOH = K_2S + 2 H_2O$ эквивалентом будет половина ($1/2$) молекулы H_2S (условная частица).

Для окислительно-восстановительной реакции

$2 H_2S + 3 O_2 = 2 H_2O + 2 SO_2$ эквивалентом сероводорода является $1/6 H_2S$, т.к. $S^{2-} - 6 e^- = S^{4+}$.

Таким образом, одно и то же вещество может иметь несколько эквивалентов и определить его можно исходя из конкретной химической реакции.

Фактор эквивалентности ($1/z$ или f) – величина, показывающая, какая часть реальной частицы соответствует эквиваленту.

Для удобства расчетов в аналитической химии используют вспомогательный способ выражения состава раствора – молярную концентрацию эквивалента $C(1/z x)$ (нормальную концентрацию) – отношение количества вещества эквивалентов в растворе $n(1/z x)$ к объему раствора:

$$C(1/z x) = \frac{n(1/z x)}{V_{p-ра}} = \frac{m(x)}{M(1/z x) \cdot V_{p-ра}} \quad [\text{моль/л}]$$

В соответствии с **законом эквивалентов** – количества веществ эквивалентов реагирующих соединений равны.

$$n(1/z x) = n(1/z y)$$

Следствие из закона эквивалентов имеет вид:

$$C(1/z x) \cdot V(x) = C(1/z y) \cdot V(y)$$

$C(1/z x)$, $C(1/z y)$ – молярные концентрации эквивалентов реагирующих веществ, **моль/л**;

$V(x)$, $V(y)$ – объемы реагирующих веществ, **мл** или **л**.

Кроме того в аналитической практике используются:

Массовая доля вещества в растворе $W(x)$ – отношение массы растворенного вещества $m(x)$ к массе раствора $m_{p-ра}$:

$$W(x) = \frac{m(x)}{m_{p-ра}} \qquad W(x)\% = \frac{m(x)}{m_{p-ра}} \cdot 100\%$$

Титр (Т или t) – отношение массы растворенного вещества $m(x)$ в граммах к объёму раствора:

$$t = \frac{m(x)}{V_{p-ра}} \quad [\text{Г/МЛ}]$$

Молярная концентрация (молярность) $B(x)$ – отношение количества вещества $n(x)$ к массе растворителя в кг:

$$B(x) = \frac{n(x)}{m_{p-ра}} \quad [\text{МОЛЬ/КГ}]$$

Объемная доля $\varphi(x)$ – отношение объема растворенного вещества к объёму раствора:

$$\varphi(x) = \frac{V(x)}{V_{p-ра}}$$

Объемную долю используют для выражения состава газовых растворов, например вдыхаемых смесей для наркоза.

Таблица

Основные способы выражения концентрации растворов и связь между ними

$W(x)$ массовая доля	$C(x)$ [моль/л] молярная концентрация	$C(1/z x)$ [моль/л] молярная концентрация эквивалентов	t [Г/МЛ] титр
$W(x) = \frac{m(x)}{m_{p-ра}}$	$C(x) = \frac{n(x)}{V_{p-ра}}$	$C(1/z x) = \frac{n(1/z x)}{V_{p-ра}}$	$t = \frac{m(x)}{V_{p-ра}}$
$W(x) = \frac{C(x) \cdot M(x)}{1000 \cdot p}$	$C(x) = \frac{m(x)}{M(x) \cdot V_{p-ра}}$	$C(1/z x) = \frac{m(x)}{M(1/z x) \cdot V_{p-ра}}$	$t = \frac{C(x) \cdot M(x)}{1000}$
$W(x) = \frac{C(1/z x) \cdot M(1/z x)}{1000 \cdot p}$	$C(x) = \frac{1}{z} C(1/z x)$	$M(1/z x) = \frac{M(x)}{z}$	$t = \frac{C(1/z x) \cdot M(1/z x)}{1000}$

$n(x)$ – количество вещества, **МОЛЬ**;

$m(x)$ – масса растворенного вещества, **Г**;

$m_{p-ра}$ – масса раствора, **Г**;

ρ – плотность раствора, **Г/МЛ**;

$V_{p-ра}$ – объём раствора, **МЛ** или **Л**;

Z – число эквивалентов;

$M(x)$ – молярная масса вещества, **Г/МОЛЬ**;

$M(1/z x)$ – молярная масса эквивалента вещества, **Г/МОЛЬ**.

2.3. Приготовление титрантов в объёмном анализе

Растворы с точно известной концентрацией готовят следующими способами:

1. Стандартные растворы готовят по точной навеске вещества (из установочных (стандартных) веществ). Взвешивают рассчитанную по формуле навеску на аналитических весах (с точностью до 4-го знака) и растворяют в определенном объёме дистиллированной воды.

Установочное (стандартное) вещество – это устойчивое, химически чистое соединение точно известного состава, используемое для уточнения концентрации титранта.

Блок формул, используемый в расчетах при приготовлении растворов стандартных веществ:

$$m(x)_{\text{теор.}} = C(1/z x) \cdot M(1/z x) \cdot V_{\text{раствора}} = \dots \quad [\text{Г}] \qquad m(x)_{\text{пр.}} = \dots \quad [\text{Г}]$$
$$t = \frac{m(x)_{\text{пр.}}}{V_{\text{колбы}}} \quad [\text{Г/МЛ}] \qquad C(1/z x) = \frac{10^3 \cdot t}{M(1/z x)} \quad [\text{МОЛЬ/Л}]$$

2. Растворы из нестандартных веществ готовят приблизительной концентрации методом разведения, а затем, с помощью титрования стандартным раствором определяют точную концентрацию по закону эквивалентов.

3. Раствор титранта можно приготовить из фиксанала – стеклянной запаянной ампулы, содержащей 0,1 моль эквивалента вещества.

2.4. Проведение титрования

Титрант обычно добавляют к исследуемому раствору из бюретки. Точный объём исследуемого раствора отбирают пипеткой в колбу для титрования и добавляют 1-2 капли индикатора. Затем добавляют по каплям титрант в колбу с анализируемым раствором при постоянном перемешивании до изменения цвета индикатора, что свидетельствует о наступлении точки эквивалентности. Отсчитывают по шкале объём израсходованного титранта и записывают его значение. Титрование производят три раза. По полученным результатам рассчитывают средний объём титранта и концентрацию исследуемого раствора.

Возможные ошибки объёмного анализа зависят:

- а) от точности измерения объемов реагентов при титровании;
- б) от точности приготовления титрантов;
- в) от правильного выбора индикатора.

2.5. Приёмы титрования

В объёмном анализе, в основном, используют следующие приёмы титрования: 1) прямое; 2) обратное; 3) метод замещения.

1) **Прямое титрование** заключается в том, что к анализируемому раствору добавляют раствор титранта до состояния эквивалентности. Расчет концентрации исследуемого раствора производят по формуле:

$$C(1/z B) \cdot V(B) = C(1/z T) \cdot V(T)$$

В – анализируемое вещество; Т – титрант;

$C(1/z B)$, $C(1/z T)$ – молярные концентрации эквивалентов анализируемого вещества В и титранта Т, **моль/л**;

$V(B)$, $V(T)$ – объёмы растворов В и Т, **мл** или **л**.

2) **Обратное титрование** заключается в последовательном использовании двух титрантов. Первый из них (с концентрацией $C(1/z T_1)$) добавляется в виде точно измеренного избыточного объема V_1 . Часть этого титранта реагирует с анализируемым веществом, а часть остаётся. Непрореагировавший остаток этого титранта оттитровывают вторым титрантом (V_2) (с концентрацией $C(1/z T_2)$).

Расчет концентрации анализируемого вещества ведут по формуле:

$$C(1/z B) = \frac{C(1/z T_1) \cdot V_1 - C(1/z T_2) \cdot V_2}{V(B)}$$

Зная число моль эквивалентов первого титранта ($C(1/z T_1)V_1$) и второго титранта ($C(1/z T_2)V_2$) по разности между ними находят число моль эквивалентов анализируемого вещества:

$$C(1/z B) \cdot V(B) = C(1/z T_1) \cdot V_1 - C(1/z T_2) \cdot V_2$$

Обратное титрование используют при анализе неустойчивых и летучих веществ.

3) **Метод замещения**. Как и в прямом титровании используют один титрант, но титруют не анализируемое вещество, а продукт реакции, образующийся при его взаимодействии со вспомогательным реагентом.

2.6. Классификация методов объёмного анализа по типу реакции, лежащей в основе титрования

1. Метод нейтрализации (кислотно-основное титрование). В основе метода лежат кислотно-основные (протолитические) реакции.
2. Метод редоксиметрии (окислительно-восстановительное титрование). В основе метода лежат окислительно-восстановительные (редокс) реакции.
3. Метод комплексонометрии. В основе метода – реакции образования комплексных соединений (металло-лигандные).

При описании каждого метода следует рассматривать вопросы:

1. Основная титриметрическая реакция;
2. Определяемые вещества;
3. Титранты, используемые в данном методе;

4. Индикаторы, используемые для установления состояния эквивалентности;
5. Условия проведения объёмного анализа данным методом;
6. Расчётные формулы.

2.7. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Необходимо выразить в других единицах концентрацию 0,9 молярного раствора CaCl_2 ($\rho = 1,2$ г/мл), используемого в медицинской практике при легочных, аллергических, кожных и др. заболеваниях.

Ответ: 8,3%; 1,8 моль/л; 0,1 г/мл

2. Для промывания желудка при многих видах отравлений в качестве антидота (противоядия) применяют раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,33 моль/л. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ необходимо для приготовления одного литра раствора?

Ответ: 52,14 г

3. Рассчитайте массу бромида натрия NaBr , необходимого для укрепления 5 кг 2 % раствора, чтобы получить 3 % раствор, используемый в терапии невротозов, эпилепсии, истерии и т.д..

Ответ: 0,05 кг

4. Рассчитайте объем в мл 40 % раствора соляной кислоты ($\rho = 1,2$ г/мл), необходимый для приготовления 150 мл раствора HCl с молярной концентрацией 2 моль/л.

Ответ: 22,8 мл

5. Навеска химически чистой соды Na_2CO_3 растворена в колбе на 100 мл. На титрование 5 мл этого раствора затрачено 6 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Найдите массу соды в исследуемом растворе.

Ответ: 0,636 г

6. Найдите массы 20 % раствора азотной кислоты и воды, необходимые для приготовления 5 % раствора азотной кислоты массой 400 граммов.

Ответ: 100 г; 300 г

7. Рассчитайте объемы 95 % этанола и воды, необходимые для приготовления 40 мл 70 % раствора спирта.

Ответ: 29,5 мл; 10,5 мл

3. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

3.1. Медико-биологическое значение темы

Метод нейтрализации (кислотно-основное титрование) применяется для определения неорганических и органических веществ, обладающих кислотно-основными свойствами. В клинической практике этот метод используется при анализе крови, желудочного сока, мочи и других физиологических сред в целях диагностики заболеваний и контроля за ходом лечения.

3.2. МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В МЕДИКО-САНИТАРНОЙ ПРАКТИКЕ

Определение веществ с использованием в качестве титрантов растворов сильных кислот (HCl, H₂SO₄) называется **ацидиметрией**. Определение веществ с применением растворов щелочей (NaOH, KOH) называется **алкалиметрией**.

Реакция среды (pH) в точке эквивалентности определяется свойствами веществ, образующихся в ходе титриметрической реакции.

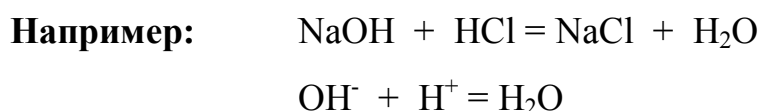
В методе нейтрализации в процессе титрования изменяется pH раствора. Для установления точки эквивалентности (Т.Э.) используются кислотно-основные индикаторы: метилоранж, фенолфталеин и другие, окраска которых зависит от значения pH раствора.

Индикаторы представляют собой органические кислоты и основания сложного строения, характеризующиеся разной окраской молекулярной и ионизированной формы вещества. Равновесие ионизации индикатора $\text{HInd} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ смещается по мере изменения концентрации H^+ в ходе

титрования. Для каждого индикатора определено значение интервала рН перехода окраски. Середина этого интервала называется показателем титрования рТ, при котором происходит наиболее отчетливое изменение окраски, например, для метилового оранжевого рТ = 4.0 (см. Таблицу).

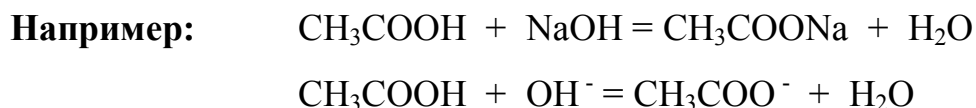
Изменение рН в зависимости от объема добавляемого титранта графически изображается **кривой титрования** (см. учебник или плакат). На кривых вблизи Т.Э. наблюдается **резкое изменение рН** среды при минимальном добавлении титранта. Этот интервал называется **скачком титрования**.

При титровании сильной кислоты сильным основанием и наоборот в Т.Э. в растворе присутствуют вода и соль, которая не гидролизуеться.



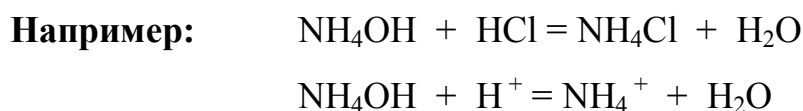
Поэтому $\text{pH}_{\text{Т.Э.}} = 7$. Скачок титрования рН [4–10].

При титровании слабой кислоты сильным основанием в Т.Э. в растворе присутствуют вода и соль, которая гидролизуеться по аниону.



Поэтому $\text{pH}_{\text{Т.Э.}} > 7$. Скачок титрования смещен в щелочную область рН [7,7–10].

При титрование слабого основания сильной кислотой в Т.Э. в растворе присутствуют вода и соль, которая гидролизуеться по катиону.



Поэтому $\text{pH}_{\text{Т.Э.}} < 7$. Скачок титрования смещен в кислую область рН [4–6,3].

Т.о. с учетом кривых титрования и интервала рН перехода окраски индикатора сильную кислоту сильным основанием (и наоборот) можно титровать с метилоранжем или фенолфталеином. Слабую кислоту сильным

основанием титруют в присутствии фенолфталеина, а слабое основание сильной кислотой – в присутствии метилоранжа.

Количественное определение очень слабых кислот и оснований с $K_a, K_b < 10^{-8}$ с помощью индикаторов затруднено, т.к. скачок титрования менее выражен и труднее определить точку эквивалентности.

Таблица

№	Анализируемое вещество	Титрант	$pH_{T.э.}$	Скачок титрования	Индикатор	Интервал pH перехода окраски индикатора
1	Сильная кислота Сильное основание	Сильное основание Сильная кислота	7	4–10	Метилоранж или Фенолфталеин	3,1–4,4 8,3–10
2	Слабая кислота	Сильное основание	8–10	7,7–10	Фенолфталеин	8,3–10
3	Слабое основание	Сильная кислота	4–6	4–6,3	Метилоранж	3,1–4,4

Определение общей и активной кислотности желудочного сока

Для количественной характеристики кислотных свойств растворов используют величины:

Общая кислотность – $[H^+]_{общ.}$ – концентрация всех катионов H^+ (свободных и связанных), имеющих в растворе.

Общая кислотность – сумма молярных концентраций эквивалентов всех кислот (сильных и слабых), находящихся в растворе. Определяется методом нейтрализации с использованием фенолфталеина.

Активная кислотность – $[H^+]_{акт.}$ – концентрация свободных катионов H^+ , имеющих в растворе.

Активная кислотность характеризует содержание сильных кислот в растворе. Экспериментально $[H^+]_{акт.}$ (активную кислотность) определяют

измерением рН раствора с помощью рН-метра или методом нейтрализации с использованием метилоранжа.

Потенциальную кислотность – $[H^+]_{\text{пот.}}$ – концентрация катионов H^+ , связанных в молекулы или ионы слабых кислот, находящихся в растворе, определяют по формуле:

$$[H^+]_{\text{пот.}} = [H^+]_{\text{общ.}} - [H^+]_{\text{акт.}}$$

В клинической практике кислотность желудочного сока выражается в клинических единицах, т.е. числом мл раствора щелочи, с молярной концентрацией 0,1 моль/л (0,1 М), которое необходимо затратить для нейтрализации 100 мл фильтрованного желудочного сока. В норме общая кислотность составляет 40-60 ммоль/л (клинических единиц), а активная кислотность – 20-40 ммоль/л.

Титранты в методе нейтрализации

В **ацидиметрии** в качестве титранта обычно используют раствор соляной кислоты с концентрацией HCl около 0,1 моль/л.

В **алкалиметрии** применяют раствор гидроксида натрия с концентрацией $NaOH$ около 0,1 моль/л.

Соляная кислота и гидроксид натрия не отвечают требованиям, предъявляемым к стандартным веществам. Гидроксид натрия гигроскопичен и содержит примесь карбоната натрия. Соляная кислота – это раствор, содержащий переменные количества хлороводорода. Поэтому предварительно готовят растворы HCl и $NaOH$ с концентрацией, близкой к заданной, а затем уточняют концентрацию раствора с помощью стандартизации – титрования раствором с точно известной концентрацией.

Например, для стандартизации раствора соляной кислоты используют стандартный раствор буры – тетрабората натрия ($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$),

приготовленный по точной навеске. Это вещество хорошо очищается перекристаллизацией и не изменяется при хранении.

3.3. Лабораторная работа № 1

АЦИДИМЕТРИЯ

Цель: Научиться готовить растворы для титриметрического анализа методом разбавления. Получить навыки выполнения кислотно-основного титриметрического анализа.

Приготовление соляной кислоты заданной концентрации

Задание № 1. Приготовьте 200 мл раствора HCl с молярной концентрацией около 0,1 моль/л.

Реактивы. Соляная кислота концентрированная, вода дистиллированная.

Оборудование. Мерные цилиндры 10 и 250 мл; колба объемом 200 мл; воронка.

Сущность работы. Расчеты и разбавление концентрированной кислоты дистиллированной водой.

Ход эксперимента. С помощью маленького цилиндра под тягой отмерьте рассчитанное количество концентрированной HCl, перелейте ее в колбу и долейте дистиллированной водой до метки. Тщательно перемешайте раствор. Сделайте этикетку с названием раствора и своей фамилией.

Задание № 2. Приготовьте 100 мл стандартного раствора тетрабората натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Реактивы. Декагидрат тетрабората натрия (х.ч.); вода дистиллированная.

Оборудование. Аналитические весы с разновесами; бюкс; мерная колба объемом 100 мл; воронка; шпатель; промывалка.

Сущность работы. Растворение точно взвешенной навески вещества.

Ход эксперимента. Рассчитайте массу навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})_{\text{теор.}} = C(1/z \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot M(1/z \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{р-ра}} = \dots \quad [\text{г}]$$

Рассчитанную навеску взвесьте на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой ($m_{\text{гр.}}$). Осторожно пересыпьте навеску через

воронку в мерную колбу. С помощью промывалки с подогретой дистиллированной водой смойте вещество со стенок воронки в колбу и выньте воронку. Перемешайте раствор в колбе, переворачивая ее несколько раз вверх дном. Долейте воду до метки.

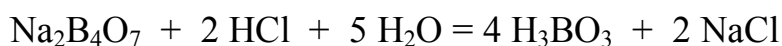
Рассчитайте титр и молярную концентрация эквивалента приготовленного раствора.

Задание № 3. Стандартизация соляной кислоты по раствору тетрабората натрия.

Реактивы. Рабочий раствор HCl; стандартный раствор Na₂B₄O₇; раствор индикатора метилового оранжевого; вода дистиллированная.

Оборудование. Бюретка; мерные пипетки на 5 и 10 мл; конические колбы.

Реакция, лежащая в основе стандартизации:



Образующаяся H₃BO₃ создает слабокислую среду (рН Т.Э. ≈ 5). Поэтому титрование следует проводить с индикатором метиловым оранжевым.

Ход эксперимента. В колбы для титрования отберите пипеткой на 5 мл стандартный раствор буры, прибавьте 1-2 капли индикатора, затем титруйте раствором HCl до перехода окраски из желтой в розовую. Результаты каждого титрования не должны отличаться от среднего более чем на 0,1 мл.

Результаты титрования:

V₁ =

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

V₃ =

Расчет молярной концентрации эквивалента HCl проводят, используя следствие из закона эквивалентов:

$$C(1/z \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = C(1/z \text{HCl}) \cdot \bar{V}(\text{HCl})$$

$$C(1/z \text{HCl}) = \frac{C(1/z \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{\bar{V}(\text{HCl})} \quad [\text{моль/л}]$$

$$t(\text{HCl}) = \frac{C(1/z \text{HCl}) \cdot M(1/z \text{HCl})}{1000} \quad [\text{г/мл}]$$

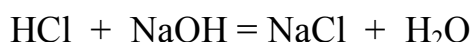
Контрольно-аналитическая задача

Определение массы гидроксида натрия в растворе

Реактивы. Рабочий раствор HCl; контрольный раствор NaOH; раствор индикатора метилового оранжевого; вода дистиллированная.

Оборудование. Бюретка; мерные пипетки на 5 и 10 мл; мерная колба объемом 50 мл; конические колбы.

В основе титрования лежит реакция нейтрализации:



Ход эксперимента. Получите у преподавателя колбу с контрольным раствором щелочи, запишите номер задачи. Разбавьте раствор дистиллированной водой до метки 50 мл, перемешайте. В колбы для титрования отберите пипеткой на 5 мл раствор NaOH, добавьте 1-2 капли индикатора и медленно титруйте раствором HCl до перехода окраски раствора из желтой в розовую.

Результаты титрования:

$V_1 =$

$V_2 =$

$V_3 =$

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

Формула для расчета массы щелочи:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{C(1/z \text{HCl}) \cdot \bar{V}(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})} \cdot M(1/z \text{NaOH}) \cdot V_{\text{исслед. р-ра}} \quad [\text{г}]$$

Формулы для расчета ошибок эксперимента:

$$D_{\text{абс.}} = |m_{\text{пр.}} - m_{\text{теор.}}|$$

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

3.4. Лабораторная работа № 2

АЛКАЛИМЕТРИЯ

Одним из важнейших протолитических показаний в биохимических исследованиях является рН. Величину рН ориентировочно можно оценить по изменению цвета индикаторной бумаги. Для более точного определения используют колориметрию, потенциометрию и кислотно-основное титрование.

Цель: Научиться готовить растворы для титриметрического анализа методом разбавления. Получить навыки выполнения кислотно-основного титриметрического анализа.

Приготовление раствора щелочи заданной концентрации

Задание № 1. Приготовьте 200 мл раствора титранта щелочи, например КОН, с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л из концентрированного раствора.

Гидроксид калия не соответствует требованиям стандартных веществ: гигроскопичен, загрязнен карбонатами. Поэтому раствор готовят приблизительной концентрации разбавлением концентрированного раствора.

Реактивы. Концентрированный раствор гидроксида калия; вода дистиллированная.

Оборудование. Мерные цилиндры 10 и 250 мл; колба объемом 200 мл; воронка.

Сущность работы. Расчеты и разбавление концентрированного раствора щелочи дистиллированной водой.

Ход эксперимента. С помощью мерного цилиндра отмерьте рассчитанное количество концентрированного раствора КОН, перелейте в

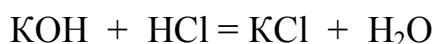
колбу и долейте дистиллированной водой до метки. Тщательно перемешайте раствор. Сделайте этикетку с названием раствора и своей фамилией.

Задание № 2. Стандартизация раствора KOH по стандартному раствору HCl.

Реактивы. Рабочий раствор KOH; стандартный раствор HCl, приготовленный из фиксанала; раствор индикатора метилового оранжевого; вода дистиллированная.

Оборудование. Бюретка; мерные пипетки на 5 и 10 мл; конические колбы.

Реакция, лежащая в основе стандартизации:



Ход эксперимента. В колбы для титрования отберите пипеткой на 5 мл раствор HCl, добавьте 1-2 капли метилового оранжевого и титруйте раствором KOH до изменения окраски раствора из розовой в желтую.

Результаты титрования:

$V_1 =$

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

$V_3 =$

Расчет молярной концентрации эквивалента проводят, используя следствие из закона эквивалентов:

$$c(1/z \text{ KOH}) = \frac{c(1/z \text{ HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{\bar{V}(\text{KOH})} \quad [\text{моль/л}]$$

$$t(\text{KOH}) = \frac{c(1/z \text{ KOH}) \cdot M(1/z \text{ KOH})}{1000} \quad [\text{г/мл}]$$

Контрольно-аналитическая задача

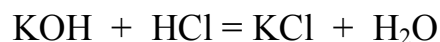
Определение pH биожидкости (желудочного сока)

При отсутствии pH-метра активную кислотность определяют методом нейтрализации.

Реактивы. Рабочий раствор KOH; контрольный раствор биожидкости (раствор соляной кислоты, моделирующий желудочный сок); раствор индикатора метилового оранжевого; вода дистиллированная.

Оборудование. Бюретка; мерные пипетки на 5 мл и 10 мл; мерная колба объемом 50 мл; конические колбы.

В основе титрования лежит реакция нейтрализации:



Ход эксперимента. Получите раствор биожидкости, запишите номер задачи. Разбавьте раствор дистиллированной водой до метки 50 мл, перемешайте. В колбы для титрования отберите пипеткой на 5 мл исследуемый раствор, прибавьте по 1-2 капли индикатора метилового оранжевого. В присутствии метилового оранжевого определяемая точка эквивалентности соответствует нейтрализации только сильных кислот. Проведите титрование рабочим раствором KOH до изменения окраски раствора из розовой в желтую.

Результаты титрования:

$V_1 =$

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

$V_3 =$

$$C(1/z \text{HCl}) = \frac{C(1/z \text{KOH}) \cdot \bar{V}(\text{KOH})}{V(\text{HCl})} \quad [\text{моль/л}]$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg C_{\text{HCl}}$$

В клинической практике кислотность желудочного сока выражается в титрационных единицах (ТЕ), т.е. числом мл раствора щелочи с молярной концентрацией 0,1 моль/л (0,1 М), которое необходимо затратить для нейтрализации 100 мл профильтрованного желудочного сока. В норме активная кислотность составляет 20-40 ммоль/л, что соответствует $\text{pH} = 0,9 - 2$.

Формула для расчета массы соляной кислоты:

$$m(\text{HCl}) = C(1/z \text{HCl}) \cdot M(1/z \text{HCl}) \cdot V_{\text{p-ра}} \quad [\text{г}]$$

Формулы для расчета ошибок эксперимента:

$$D_{\text{абс.}} = |m_{\text{пр.}} - m_{\text{теор.}}| \quad D_{\text{отн.}} = \frac{D_{\text{абс.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%$$

3.5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Меняются ли при разбавлении раствора количество вещества и концентрация кислоты?
2. Можно ли приготовленный методом разбавления раствор соляной кислоты непосредственно использовать в качестве титранта?
3. С какой точностью следует отбирать объём концентрированной соляной кислоты при отмеривании мерным цилиндром?

3.6. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Сколько мл концентрированного раствора HNO_3 с $W\% = 56\%$ и $\rho = 1,345$ г/мл следует взять для приготовления 200 мл раствора азотной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л?

Ответ: 1,7 мл

2. Сколько граммов Na_2CO_3 следует взять для приготовления 100 мл раствора с молярной концентрацией 0,5 моль/л?

Ответ: 5,3 г

3. Определите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора концентрированной серной кислоты с массовой долей 58,74 % и плотностью $\rho = 1,49$ г/мл.

Ответ: 8,93 моль/л; 17,86 моль/л; 0,875 г/мл

4. Навеска технического гидроксида калия 1,2046 г растворена в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 20 мл полученного раствора израсходовано 14,82 мл соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,105 моль/л. Определите массовую долю КОН в образце.

Ответ: 90,4%

5. Сколько мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,15 моль/л требуется для нейтрализации 0,8 г химически чистой соды Na_2CO_3 ?

Ответ: 100 мл

6. На нейтрализацию раствора H_3PO_4 затрачено 10 мл раствора KOH , титр которого 0,034 г/мл. Найдите массу H_3PO_4 в растворе.

Ответ: 0,2 г

7. Для определения кислотности желудочного сока оттитровали 5 мл сока раствором щелочи с молярной концентрацией эквивалента 0,095 моль/л в присутствии фенолфталеина. На реакцию израсходовано 2,8 мл раствора щелочи. Рассчитайте pH анализируемого желудочного сока.

Ответ: 1,27

8. Определите массу $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в растворе, если на его титрование расходуется 6,3 мл раствора H_2SO_4 с молярной концентрацией 0,2 моль/л.

Ответ: 0,2545 г

9. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией 0,5 моль/л ?

Ответ: 47,45 г

4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

4.1. Медико-биологическое значение темы

Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе методов – оксидиметрии (редоксиметрии). В качестве титрантов в оксидиметрии применяют растворы окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , I_2 и др.) и восстановителей ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaAsO_2 , SnCl_2 и др.). Методы оксидиметрии (перманганатометрия, иодиметрия, броматометрия и др.) широко используются в биохимии и клиническом анализе.

Перманганатометрию применяют для определения содержания мочевой кислоты в моче, кальция в сыворотке крови, сахара в крови, при анализе

лекарственных средств, обладающих свойствами восстановителей (пероксида водорода, нитрита натрия, восстановленного железа, дубильных веществ). Калий перманганат, как окислитель, широко применяется в титриметрическом анализе для определения: железа(II), марганца(II), кальция в виде оксалата, меди(I), олова(II), и др.; анионов - восстановителей: нитрита, роданида, щавелевой кислоты и оксалатов. Метод перманганатометрии используется в санитарно-гигиенических лабораториях для анализа пищевых продуктов, сточных и питьевых вод.

Иодиметрию используют при определении в крови сахара и фермента пероксидазы, при анализе лекарственных веществ (иода, арсената калия, сульфата меди, формалина, аскорбиновой кислоты и т.д.).

4.2. РЕДОКСИМЕТРИЯ

Окислительно-восстановительное титрование основано на реакциях окисления-восстановления. При его проведении титруемое вещество вступает в окислительно-восстановительную реакцию с титрантом.

В зависимости от вида применяемого титранта редоксиметрия делится на ряд методов: перманганатометрия – титрант раствор KMnO_4 ; дихроматометрия – титрант раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; иодиметрия- титранты раствор I_2 при определении восстановителей и раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при определении окислителей.

Окислительно-восстановительное титрование основано на том, что анализируемое вещество может существовать в двух формах – восстановленной и окисленной. Определенному соотношению этих форм соответствует окислительно-восстановительный потенциал раствора, определяемый уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{ок}]^a}{[\text{вос}]^b}$$

φ - реальный (равновесный) окислительно-восстановительный потенциал данной пары окислителя (восстановителя) при любом заданном значении температуры и соотношении концентраций окисленной и восстановленной форм, **В**;

φ^0 - стандартный окислительно-восстановительный потенциал, **В** (приводится в справочниках);

R - универсальная газовая постоянная, равная **8,314 Дж/К моль**;

T - абсолютная температура, **К**;

n - число электронов участвующих в полуреакции;

F - число Фарадея, равное **96500 Кл**;

[ок], **[вос]** - концентрации окисленной и восстановленной форм, **моль/л**;

a, b - стехиометрические коэффициенты.

Часто уравнение Нернста используют в преобразованном виде:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{ок}]^a}{[\text{вос}]^b}$$

Если титруют раствором окислителя восстановленную форму, то по мере титрования она переходит в окисленную форму и потенциал системы меняется. В момент, когда анализируемое вещество полностью переходит в окисленную форму, происходит резкое изменение потенциала. Такой скачок потенциала свидетельствует о достижении точки эквивалентности.

Точку эквивалентности можно определить:

1. **С помощью индикатора.** Существуют индикаторы, вступающие в реакцию с окисленной или восстановленной формами с образованием окрашенных растворов, а так же индикаторы, меняющие цвет в зависимости от величины окислительно-восстановительного потенциала (напоминают по действию кислотно-основные индикаторы).

в нейтральной среде: $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$

f(экв) или $1/z(\text{KMnO}_4) = 1/3$

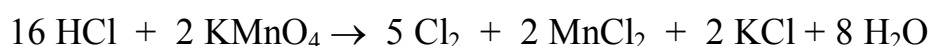
в кислой среде: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

f(экв) или $1/z(\text{KMnO}_4) = 1/5$

Последняя реакция имеет наибольшее значение в количественном анализе. Кроме того, ионы MnO_4^- окрашены в красно-фиолетовый цвет и восстанавливаются в почти бесцветные Mn^{2+} , это позволяет точно зафиксировать точку эквивалентности (безиндикаторное титрование). Таким образом, ***KMnO_4 является не только раствором титранта, но и индикатором*** в кислой среде.

Титрование в нейтральной, слабощелочной или слабокислой среде затруднено, т.к. образуется MnO_2 - осадок коричнево-бурого цвета. Это не позволяет точно установить точку эквивалентности.

Следует иметь в виду, что титрование проводят в **сернокислой среде** (раствор H_2SO_4), т.к. в присутствии соляной кислоты реакция между анализируемым веществом (Fe^{2+}) и MnO_4^- подавляется реакцией между MnO_4^- и Cl^- :



Это вызывает повышенный расход раствора KMnO_4 и результат анализа становится неправильным.

Раствор HNO_3 также нельзя применять, т.к. азотная кислота является сильным окислителем и будет реагировать с анализируемым веществом. Таким образом, расход на титрование KMnO_4 будет меньше, что также приведет к неправильным результатам.



Приведите для данных реакций электронный баланс (методом полуреакций).

4.3. Лабораторная работа № 1

ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

Цель: Научиться выполнять перманганатометрическое определение восстановителей в растворе.

Приготовление и стандартизация раствора KMnO_4

Задание № 1. Приготовление раствора титранта KMnO_4 .

Ход эксперимента. Рассчитайте массу навески KMnO_4 по формуле:

$$m(\text{KMnO}_4)_{\text{теор.}} = C(1/z \text{KMnO}_4) \cdot M(1/z \text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{p-ра}} = \dots \quad [\text{г}]$$

$M(1/z \text{ x})$ в окислительно-восстановительных реакциях часто отличается от их значения в реакциях обмена.

$f(\text{экв})$ или $1/z \text{ x}$ – рассматривается на основании стехиометрии данной реакции, т.к. в зависимости от условий реакции, в ней участвует различное количество электронов. Следует написать уравнение окислительно-восстановительной реакции, составить баланс \bar{e} и по числу отданных или принятых электронов определить эквиваленты окислителя и восстановителя.

KMnO_4 не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к стандартным веществам. Он всегда содержит трудноудаляемые примеси (например, MnO_2). Перманганат калия является сильным окислителем и изменяет свою концентрацию в присутствии различных восстановителей – органических примесей, аммиака. Поэтому приготовленные растворы KMnO_4 выдерживают 7-10 дней в темном месте для того, чтобы прошли все окислительно-восстановительные процессы с примесями, содержащимися в воде и попавшими в раствор с пылью, и затем фильтруют через стеклянные фильтры. Только после этого концентрация раствора KMnO_4 становится постоянной и можно приступать к его стандартизации.

Для стандартизации раствора KMnO_4 предложено много различных стандартных веществ, например, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , и т.д.. Наиболее удобной является щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Задание № 2. Приготовьте 100 мл стандартного раствора щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Реактивы. Щавелевая кислота (х.ч.); вода дистиллированная.

Оборудование. Аналитические весы с разновесами; бюкс; мерная колба объемом 100 мл; воронка; шпатель; промывалка.

Ход эксперимента. Рассчитайте массу навески $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по формуле:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{теор.}} = C(1/z \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M(1/z \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{р-ра}} = \dots \quad [\text{г}]$$

Рассчитанную навеску щавелевой кислоты точно взвесьте на аналитических весах ($m_{\text{пр.}}$), пересыпьте через воронку в мерную колбу и растворите в небольшом объеме дистиллированной воды. После полного растворения щавелевой кислоты объем раствора доведите до метки и тщательно перемешайте. Рассчитайте титр и молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора.

$$t = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{пр.}}}{V_{\text{колбы}}} \quad [\text{г/мл}]$$

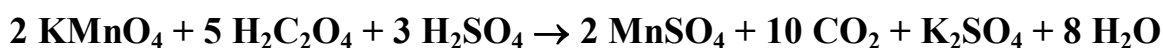
$$C(1/z \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{10^3 \cdot t}{M(1/z \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \quad [\text{моль/л}]$$

Задание № 3. Стандартизация раствора KMnO_4 по стандартному раствору щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Реактивы. Рабочий раствор KMnO_4 ; стандартный раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; разбавленный раствор H_2SO_4 ; катализатор MnSO_4 ; вода дистиллированная.

Оборудование. Бюретка; мерные пипетки на 5 и 10 мл; воронка; мерный цилиндр 10 мл; конические колбы.

Титриметрическая реакция, лежащая в основе стандартизации:



(приведите для данной реакции электронный баланс (методом полуреакций), найдите факторы эквивалентности калий перманганата и щавелевой кислоты, рассчитайте $M(1/z \text{KMnO}_4)$, $M(1/z \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$)

Ход эксперимента. В колбы для титрования пипеткой отберите по 5 мл стандартного раствора щавелевой кислоты, затем прибавьте с помощью мерного цилиндра 5 мл разбавленного раствора H_2SO_4 и немного катализатора MnSO_4 . Раствор в колбах перемешайте и медленно титруйте раствором KMnO_4 (устанавливайте уровень жидкости на нуле по верхнему краю мениска, т.к. нижний край мениска плохо виден). Каждую последующую каплю KMnO_4 прибавляйте только после полного обесцвечивания предыдущей. Первые капли KMnO_4 обесцвечиваются медленно. Но как только образуется много ионов Mn^{2+} , дальнейшее обесцвечивание происходит быстро. Нужно уловить момент, когда одна лишняя капля KMnO_4 окрасит титруемый раствор в бледно-розовый цвет, не исчезающий в течение 30 секунд.

Результаты титрования:

$V_1 =$

$$V_2 = \bar{V}(\text{KMnO}_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad [\text{мл}]$$

$V_3 =$

Расчет молярной концентрации эквивалента KMnO_4 проводите, используя следствие из закона эквивалентов

$$C(1/z \text{KMnO}_4) \cdot \bar{V}(\text{KMnO}_4) = C(1/z \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

$$C(1/z \text{KMnO}_4) = \frac{C(1/z \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{\bar{V}(\text{KMnO}_4)} \quad [\text{моль/л}]$$

$$t(\text{KMnO}_4) = \frac{C(1/z \text{KMnO}_4) \cdot M(1/z \text{KMnO}_4)}{1000} \quad [\text{г/мл}]$$

Контрольно-аналитическая задача

**Определение массы ионов железа (II) в растворе соли Мора
методом перманганатометрии**

Соль Мора – двойная соль сульфата железа (II) и сульфата аммония,
 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Реактивы. Рабочий раствор KMnO_4 ; раствор соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$; разбавленный раствор H_2SO_4 ; вода дистиллированная.

Оборудование. Бюретка; мерные пипетки на 5 и 10 мл; воронка; мерный цилиндр 10 мл; мерная колба объемом 50 мл, конические колбы.

Титриметрическая реакция, лежащая в основе титрования:



(приведите для данной реакции электронный баланс (методом полуреакций), найдите фактор эквивалентности соли Мора, рассчитайте $M(1/z \text{Fe}^{2+})$).

Ход эксперимента. Анализируемый раствор соли Мора в мерной колбе емкостью 50 мл разбавьте дистиллированной водой до метки и тщательно перемешайте. В колбы для титрования отберите пипеткой на 5 мл анализируемый раствор, прибавьте с помощью мерного цилиндра 5 мл раствора H_2SO_4 . Раствор в колбах перемешайте и медленно титруйте стандартизированным раствором KMnO_4 до появления устойчивой в течение 30 секунд бледно-розовой окраски от одной лишней капли KMnO_4 .

Результаты титрования:

$V_1 =$

$V_2 = \bar{V}(\text{KMnO}_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad [\text{мл}]$

$V_3 =$

Расчет молярной концентрации эквивалента Fe^{2+} проводите, используя следствие из закона эквивалентов:

$$C(1/z \text{Fe}^{2+}) = \frac{C(1/z \text{KMnO}_4) \cdot \bar{V}(\text{KMnO}_4)}{V(\text{Fe}^{2+})} \quad [\text{моль/л}]$$

Формула для расчета массы ионов железа (II) в растворе соли Мора:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = C(1/z \text{Fe}^{2+}) \cdot M(1/z \text{Fe}^{2+}) \cdot V_{\text{р-ра}} \quad [\text{г}]$$

Формулы для расчета ошибок эксперимента:

$$D_{\text{абс.}} = |m_{\text{пр.}} - m_{\text{теор.}}| \quad D_{\text{отн.}} = \frac{D_{\text{абс.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%$$

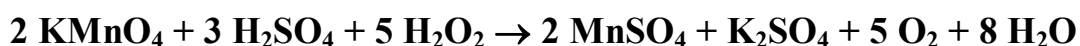
Контрольно-аналитическая задача

Количественное определение массы пероксида водорода в растворе

Реактивы. Рабочий раствор KMnO_4 ; раствор H_2O_2 ; разбавленный раствор H_2SO_4 ; вода дистиллированная.

Оборудование. Бurette; мерные пипетки на 5 и 10 мл; воронка; мерный цилиндр 10 мл; мерная колба объемом 50 мл; конические колбы.

Титриметрическая реакция, лежащая в основе титрования:



(приведите для данной реакции электронный баланс (методом полуреакций), найдите фактор эквивалентности пероксида водорода, рассчитайте $M(1/z \text{H}_2\text{O}_2)$)

Ход эксперимента. Анализируемый раствор пероксида водорода в мерной колбе емкостью 50 мл разбавьте дистиллированной водой до метки и тщательно перемешайте. В колбы для титрования отберите пипеткой на 5 мл анализируемый раствор, прибавьте с помощью мерного цилиндра по 5 мл раствора H_2SO_4 . Раствор в колбах перемешайте и медленно титруйте стандартизированным раствором KMnO_4 до появления устойчивой в течение 30 секунд бледно-розовой окраски от одной избыточной капли KMnO_4 .

Результаты титрования:

$V_1 =$

$V_2 = \bar{V}(\text{KMnO}_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad [\text{мл}]$

$V_3 =$

$$C(1/z \text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C(1/z \text{KMnO}_4) \cdot \bar{V}(\text{KMnO}_4)}{V(\text{H}_2\text{O}_2)} \quad [\text{моль/л}]$$

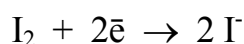
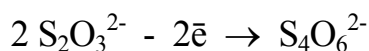
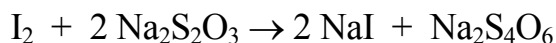
Формула для расчета массы пероксида водорода в растворе:

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = C(1/z \text{H}_2\text{O}_2) \cdot M(1/z \text{H}_2\text{O}_2) \cdot V_{\text{p-ра}} \quad [\text{г}]$$

Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки эксперимента.

4.4. ИОДОМЕТРИЯ

Иодометрия основана на титриметрической реакции иода с тиосульфатом натрия



$$f(\text{экв}) \text{ или } 1/z \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1, \quad M(1/z \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 158 \text{ г/моль}$$

$$f(\text{экв}) \text{ или } 1/z \text{ I}_2 = 1/2, \quad M(1/z \text{ I}_2) = 127 \text{ г/моль}$$

Для определения точки эквивалентности используют индикатор крахмал, образующий с иодом комплексное соединение синего цвета. При исчезновении иода в процессе реакции наблюдается четкий переход от синего раствора к бесцветному. Особенность применения крахмала состоит в том, что его добавляют в конце титрования, когда раствор становится бледно-желтым. Наибольшее значение иодиметрия имеет в вариантах заместительного и обратного титрования для определения многих окислителей и восстановителей, например альдегидов, кетонов, углеводов, карбоновых кислот.

4.5. Лабораторная работа № 2

ИОДОМЕТРИЯ

Цель: Научиться определять окислители и восстановители иодометрически прямым, заместительным и обратным методами титрования.

Приготовление и стандартизация раствора иода

Задание № 1. Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Раствор тиосульфата натрия готовят приблизительной концентрации и устанавливают точную концентрацию при помощи раствора стандартного вещества $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Задание № 2. Приготовление стандартного раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$.

Этот раствор готовят по точной навеске. Массу навески рассчитывают по формуле:

$$m(K_2Cr_2O_7)_{\text{теор.}} = C(1/z K_2Cr_2O_7) \cdot M(1/z K_2Cr_2O_7) \cdot V_{\text{р-ра}} = \dots \quad [г]$$

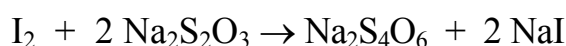
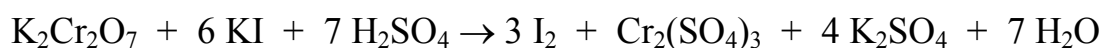
Пользуясь методикой (см. примеры определений в методе кислотно-основного титрования), возьмите навеску на аналитических весах, перенесите в мерную колбу, растворите в дистиллированной воде, доведите раствор до метки, тщательно перемешайте. Рассчитайте титр и молярную концентрацию эквивалента по формулам:

$$t = \frac{m(K_2Cr_2O_7)_{\text{пр.}}}{V_{\text{колбы}}} \quad [г/мл]$$

$$C(1/z K_2Cr_2O_7) = \frac{10^3 \cdot t}{M(1/z K_2Cr_2O_7)} \quad [моль/л]$$

Задание № 3. Стандартизация раствора тиосульфата натрия по раствору дихромата калия.

Реакции, лежащие в основе стандартизации:



В колбы для титрования пипеткой отберите раствор $K_2Cr_2O_7$, налейте при помощи цилиндра избыток раствора KI , раствор H_2SO_4 . Накройте колбы часовым стеклом и оставьте на 5 минут в темноте. Затем титруйте раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски, добавьте раствор крахмала и продолжайте титровать до перехода синей окраски в бледно-зеленую от одной капли титранта. Концентрацию тиосульфата вычислите по формуле:

$$C(1/z Na_2S_2O_3) = \frac{C(1/z K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7)}{\bar{V}(Na_2S_2O_3)} \quad [моль/л]$$

Задание № 4. Приготовление раствора иода.

Иод малорастворим в воде, поэтому для приготовления его рабочего раствора используют хорошую растворимость иода в растворе KI.

Обычно раствор иода готовят приблизительной концентрации и устанавливают точную концентрацию, титруя раствором тиосульфата натрия с известной концентрацией методом прямого титрования. Молярную концентрацию эквивалента раствора иода находят по формуле:

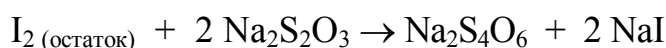
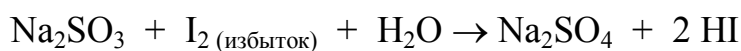
$$C(1/z I_2) \cdot V(I_2) = C(1/z Na_2S_2O_3) \cdot \bar{V}(Na_2S_2O_3)$$
$$C(1/z I_2) = \frac{C(1/z Na_2S_2O_3) \cdot \bar{V}(Na_2S_2O_3)}{V(I_2)} \quad [\text{моль/л}]$$

Контрольно-аналитическая задача

Определение сульфитов методом обратного титрования

Определяемый восстановитель сначала обработайте точно измеренным, заведомо избыточным объемом титрованного раствора иода, остаток которого затем оттитруйте раствором тиосульфата натрия.

Реакции, лежащие в основе титрования:



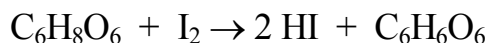
Ход эксперимента. Полученный в мерной колбе раствор (с неизвестным содержанием сульфита) доведите до метки дистиллированной водой, тщательно перемешайте. В колбы для титрования пипеткой отберите исследуемый раствор и прибавьте из бюретки точно измеренный избыточный объем титрованного раствора иода. Колбу закройте часовым стеклом и оставьте в темноте. Через 5 мин избыточный объем иода оттитруйте раствором тиосульфата натрия, используя в качестве индикатора крахмал.

Формула для расчета массы сульфита:

$$m(Na_2SO_3) = \frac{[C(1/z I_2) \cdot V(I_2) - C(1/z Na_2S_2O_3) \cdot \bar{V}(Na_2S_2O_3)]}{V(Na_2SO_3)_{\text{пипетки}}} \cdot M(1/z Na_2SO_3) \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{1000} \quad [г]$$

Контрольно-аналитическая задача Определение содержания аскорбиновой кислоты

Для определения содержания аскорбиновой кислоты применяют метод обратного титрования:



Непрореагировавшее количество (избыток) иода титруют раствором тиосульфата натрия. Молярная масса эквивалента аскорбиновой кислоты в соответствии с приведенным уравнением реакции равна половине $M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$ (фэв $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 1/2$), т.е. 88 г/моль.

(Методика обратного титрования приведена в задании по определению сульфита).

По результатам титрования рассчитывают содержание аскорбиновой кислоты:

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = \frac{[C(1/z \text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) - C(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)] \cdot M(1/z \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{1000}}{V(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_{\text{пипетки}}} \quad [\text{г}]$$

4.6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие вещества (кроме FeSO_4 и H_2O_2) можно количественно определить в растворе с помощью рабочего раствора KMnO_4 ?
2. Почему в колбу для титрования добавляют серную кислоту?
3. Почему для прибавления H_2SO_4 в колбу для титрования используют мерный цилиндр?
4. Всегда ли перекись водорода проявляет свойства восстановителя? Приведите примеры реакций, в которых H_2O_2 является окислителем?
5. Почему содержание аскорбиновой кислоты и глюкозы можно определить с помощью обратного иодиметрического титрования?
6. Можно ли использовать для определения аскорбиновой кислоты метод нейтрализации?
7. Обладают ли аскорбиновая кислота и глюкоза антиоксидантными свойствами?

4.7. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Рассчитайте массу KMnO_4 , необходимую для приготовления 500 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л для титрования в кислой среде.

Ответ: 3,16 г

2. Рассчитайте массу $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, необходимую для приготовления 200 мл стандартного раствора с молярной концентрацией 0,5 моль/л.

Ответ: 9 г

3. Рассчитайте массу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 300 мл рабочего раствора с молярной концентрацией 0,05 моль/л ?

Ответ: 3,72 г

4. На титрование 10 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ затрачено 12 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,105 моль/л. Вычислите молярную концентрацию эквивалента, молярную концентрацию и титр раствора щавелевой кислоты.

Ответ: 0,126 моль/л; 0,063 моль/л; 0,0057 г/мл

5. В мерной колбе на 250 мл приготовили раствор FeSO_4 . На титрование 5 мл этого раствора затрачено 8,3 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,093 моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента, титр и массу FeSO_4 в растворе.

Ответ: 0,154 моль/л; 0,0245 г/мл; 5,87 г

6. На титрование 5 мл раствора H_2O_2 затрачено 8,4 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,088 моль/л. Определите массу H_2O_2 в 250 мл раствора и титр.

Ответ: 0,628 г; 0,0025 г/мл

7. На титрование раствора I_2 затрачено 8,3 мл $Na_2S_2O_3$ с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Рассчитайте массу I_2 в растворе. Напишите уравнение реакции, укажите $f(\text{экв})$ окислителя и восстановителя.

Ответ: 0,0527 г

8. На титрование 10 мл раствора I_2 затрачено 11,2 мл $Na_2S_2O_3$ с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Вычислите титр и молярную концентрацию эквивалента раствора I_2 .

Ответ: 0,0071 г/мл; 0,056 моль/л

9. На титрование раствора H_2O_2 затрачено 6,2 мл $KMnO_4$ с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л. Рассчитайте массу H_2O_2 в растворе. Напишите уравнение реакции, укажите $f(\text{экв})$ окислителя и восстановителя.

Ответ: 0,002 г

5. МЕТАЛЛО-ЛИГАНДНЫЕ РЕАКЦИИ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ.

5.1. Медико-биологическое значение темы

В основе комплексонометрического объёмного анализа лежат металло-лигандные равновесия или равновесия в растворах комплексных соединений.

Комплексные соединения играют большую роль в процессах жизнедеятельности организмов. Многие вещества, присутствующие в организме: аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты и их основания, витамины, гормоны, порфирины - являются активными лигандами и, взаимодействуя с катионами биометаллов, образуют многообразные комплексные соединения, выполняющие определенные биологические функции. Так, например, комплексы порфирина с катионом железа являются основой гемоглобина и цитохромов, с катионом магния – хлорофилла, а с катионами двух металлов: железа и меди – цитохромоксидазы.

Некоторые комплексные соединения применяют в фармации как лекарственные средства (витамин В₁₂).

Метод комплексонометрии широко распространен в медико-биологических исследованиях для определения в биосредах Mg²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ и многих микроэлементов. Комплексонометрию используют для определения общего кальция (ионизированного, связанного, диффундирующего и недиффундирующего) в сыворотке крови, костях и хрящах. Комплексоны используют в медицине для лечения лучевой болезни, свинцовых, ртутных и других отравлений металлами-токсикантами.

5.2. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения – устойчивые химические соединения сложного состава, в которых обязательно имеется хотя бы одна связь по донорно-акцепторному механизму.

Комплексные соединения состоят из комплексообразователя и лигандов, образующих внутреннюю сферу, и внешней сферы, состоящей из ионов, которые компенсируют заряд внутренней сферы.

Рассмотрим состав комплексного соединения на примере [Co(H₂O)₄]SO₄. Частицы [Co(H₂O)₄]²⁺ называется *комплексным ионом (внутренней сферой)*. Заряд внутренней сферы складывается из суммы зарядов комплексообразователя и лигандов (для данного комплексного соединения заряд внутренней сферы равен 2+). Катион Co²⁺ в комплексе называется *комплексообразователем*, в качестве комплексообразователей выступают, главным образом катионы металлов d > p > s. Молекулы H₂O – *лиганды*.

К лигандам относят полярные молекулы (NH₃, H₂O) или анионы – кислотные остатки (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, NO²⁻, SCN⁻, C₂O₄²⁻, CO₃²⁻, и т.п.). При написании формул комплексных соединений комплексообразователь с лигандами, т.е. внутреннюю сферу, заключают в квадратные скобки.

Ионы SO_4^{2-} – *внешняя сфера*, их записывают за квадратными скобками.

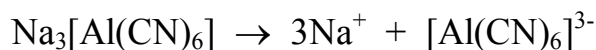
Координационное число кобальта в аквакомплексе равно 4.

Координационное число – это число атомов лигандов, координируемых комплексообразователем. Если один лиганд соединен с комплексообразователем одной донорно-акцепторной связью, то координационное число совпадает с числом лигандов, если две и более донорно-акцепторных связей (би-, и полидентантные лиганды), координационное число принимает иное значение.

Комплексные соединения можно классифицировать по заряду координационной сферы на *катионные*, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, *анионные* – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, *нейтральные* – $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

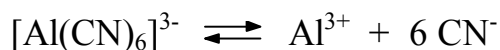
Диссоциация комплексных соединений

Растворяясь в воде, комплексные соединения, имеющие внешнюю сферу, диссоциируют как сильные электролиты на комплексный ион и на ионы внешней сферы:



В растворах комплексные соли ведут себя как простые соли, и для их растворов характерны все свойства, присущие растворам электролитов: повышение температуры кипения, понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором, наличие осмотического давления, электропроводность и др.

Образующиеся при растворении комплексных солей комплексные ионы подвергаются дальнейшей диссоциации как слабые электролиты.



Прочность комплексного соединения характеризуется *константой нестойкости* $K_{\text{нест.}}$:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[[\text{Al}(\text{CN})_6]^{3-}]}$$

Константа нестойкости – это отношение произведения концентраций продиссоциировавших ионов в растворе в степенях их стехиометрических коэффициентов к концентрации комплексного иона в растворе.

Чем меньше константа нестойкости, тем более прочен комплекс.

Иногда вместо константы нестойкости пользуются обратной величиной – *константой устойчивости* β :

$$\beta = \frac{1}{K_{\text{нест.}}}$$

Комплексные соединения с малоустойчивой внутренней сферой называют двойными солями.

Номенклатуру комплексных соединений закрепим с помощью примеров:

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – тетраамминцинк (II) хлорид

$[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ – тетрааквадихлоропалладий (II)

$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ – натрий гексотиоцианоферрат (III)

$\text{Ca}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_4]$ – кальций тетранитритоникелат (II)

5.2. Лабораторная работа № 1

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Цель: Изучение реакций ионов-биометаллов и ионов-токсикантов с неорганическими лигандами на примере образования амминокомплексов, гидроксокомплексов, комплексов Co^{2+} и Hg^{2+} . Изучение свойств комплексных солей и их прочности. Практическое знакомство с гидратной изомерией.

Реактивы. Растворы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, (перечисленные нитраты могут быть заменены на сульфаты и хлориды), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, – с молярной концентрацией 0,2 моль/л; раствор аммиака концентрированный; растворы гидроксида натрия разбавленный и концентрированный; растворы CoSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, KI , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$,

CdCl_2 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, FeCl_3 , CuSO_4 , KMnO_4 , соли Мора - $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, AgNO_3 , $\text{Na}(\text{K})\text{Cl}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – с молярной концентрацией 0,2 моль/л; KSCN (или NH_4SCN) – в ацетоне; раствор серной кислоты концентрированный; сульфат меди (II) в кристаллическом состоянии; хлорид хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в кристаллическом состоянии; дистиллированная вода.

Оборудование. Пробирки; штатив для пробирок; шпатель; спиртовка.

Образование комплексных соединений

Опыт 1. *Образование катионных амминокомплексов d- и p- металлов.*

В пробирку наливают по 1 мл раствора соли:

- | | | |
|------------------|-----------------|--------------------|
| а) железа (III), | б) цинка (II), | в) меди (II), |
| г) никеля (II), | д) свинца (II), | е) алюминия (III). |

В каждую из пробирок добавляют по 2 мл концентрированного раствора аммиака. Содержимое пробирок взбалтывают.

Напишите уравнения реакций образования амминокомплексов, назовите продукты реакции. Отметьте изменение цвета растворов.

Опыт 2. *Образование анионных гидроксокомплексов d- и p-металлов.*

В пробирку наливают по 1 мл раствора соли:

- | | | | |
|------------------|--------------------|-------------------|-----------------|
| а) железа (III), | б) цинка (II), | в) меди (II), | г) никеля (II), |
| д) свинца (II), | е) алюминия (III), | ж) кобальта (II). | |

В каждую из пробирок по каплям добавляют разбавленный раствор щелочи до образования осадка.

Для изучения возможности образования гидроксокомплексов в каждую из пробирок добавляют по 1-2 мл концентрированного раствора щелочи.

Напишите уравнения реакций и назовите полученные комплексные соединения. Отметьте изменение цвета растворов.

Опыт 3. *Образование анионного комплексного $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$.*

К 3-4 каплям концентрированного раствора сульфата кобальта прилейте по каплям концентрированный раствор тиоционата калия (или аммония) до перехода розовой окраски в ярко-синюю. Напишите реакцию образования тиоционатного комплекса кобальта. Затем по каплям добавьте в полученный раствор дистиллированную воду до обратного перехода окраски раствора в розовую. Напишите уравнения реакции.

$$K_{\text{нест.}} = 1,6 \cdot 10^{-2}$$

Опыт 4. *Получение комплексного соединения, содержащего ион-токсикант.*

Соли ртути ядовиты!

В пробирку внесите 3-5 капель раствора нитрата ртути (II) и добавьте по каплям раствор иодида калия до полного растворения, образовавшегося вначале осадка иодида ртути (II). Напишите уравнения реакций, продукты реакций назовите. Координационное число ртути в полученном комплексном соединении равно 4. Отметьте изменение цвета растворов.

Свойства комплексных соединений

Опыт 5. *Получение более прочных комплексов реакцией конкуренции лигандов за комплексообразователь.*

В пробирку поместите на кончике микрошпателя сульфат меди (II) и добавьте несколько капель дистиллированной воды. Отметьте изменение цвета раствора. Напишите уравнения реакции образования аквакомплекса и назовите его. Координационное число иона меди равно 4.

Затем к образовавшемуся аквакомплексу добавьте 25 %-ный раствор аммиака до полного растворения образующегося в начале реакции осадка гидроксида меди (II). Напишите уравнения реакции образования нового комплексного соединения, назовите его.

Опыт 6. *Получение более прочных комплексов реакцией конкуренции комплексообразователей за лиганд.*

К раствору (3-5 капель) нитрата висмута (III) добавьте несколько капель иодида калия до образования черного осадка иодида висмута (III). Дальнейшее прибавление калий иодида приведет к образованию комплексного соединения оранжевого цвета. Напишите уравнения реакции, назовите продукт реакции. К полученному комплексному соединению добавьте несколько капель хлорида кадмия (II). Почему образуется снова осадок черного цвета? Напишите уравнение реакции образования нового комплексного соединения, назовите его.

Опыт 7. *Обменные реакции с участием комплексных соединений.*

В две пробирки внесите 10-15 капель раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. В одну пробирку внесите несколько капель раствора сульфата меди (II), в другую столько же капель раствора хлорида железа (III). В результате обменных реакций в обеих пробирках образуются новые комплексные соединения: в первой – медь гексацианоферрат (II); во второй – калий железо (III) гексацианоферрат (II), это соединение часто называют "берлинской лазурью". Запишите уравнения реакций.

Опыт 8. *Окислительно-восстановительная реакция с участием комплексного соединения.*

К 4-5 каплям раствора перманганата калия добавьте для создания кислой среды 2-3 капли раствора серной кислоты, а затем по каплям раствор $K_4[Fe(CN)_6]$, обладающей восстановительными свойствами. Обесцвечивание перманганата происходит благодаря окислительно-восстановительной реакции, в которой марганец (+7) восстанавливается до марганца (+2), а железо (+2) окисляется до железа (+3). Напишите уравнение реакции, применяя метод полуреакций, расставьте коэффициенты, продукты реакции назовите.

Исследование прочности комплексных ионов

Опыт 9. *Различия между двойными солями и комплексными соединениями.*

В две пробирки внесите раствор двойную соль $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. В первую пробирку добавьте несколько капель раствора гидроксида натрия, во вторую добавьте раствор тиоцианат калия. Запишите свои наблюдения и уравнения реакции.

Возьмите еще две пробирки и внесите комплексную соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Также как и в предыдущем случае, в первую пробирку добавьте несколько капель раствора гидроксида натрия, во вторую добавьте тиоцианат калия. Запишите свои наблюдения и уравнения реакции. Сделайте выводы.

Опыт 10. *Сравнение устойчивости комплексных ионов.*

В двух пробирках получите осадки хлорида серебра путем взаимодействия растворов нитрата серебра и хлорида натрия (калия). В одну пробирку добавьте 25 %-ный раствор аммиака до полного растворения осадка, в другую - раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, также до растворения осадка. Растворение осадка свидетельствует об образовании комплексных соединений.

В обе пробирки добавьте по 1-2 капли раствора KI и слегка встряхните их. Выпадение осадка AgI в одной из пробирок указывает на непрочность комплексного иона в полученных комплексных соединениях.

Напишите уравнения реакций взаимодействия хлорида серебра с аммиаком и натрий тиосульфатом, координационное число равно 2. Напишите выражение констант нестойкости комплексных ионов. Для какого комплексного иона константа нестойкости больше, какой комплекс прочнее?



Изомерия комплексных соединений

Опыт 11. *Гидратная изомерия комплексов хрома.*

Хлорид хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в кристаллическом состоянии образует несколько изомеров, различающихся числом молекул воды и хлорид-ионов,

расположенных во внешней и внутренней сферах комплексной частицы.

Свойства изомеров, в том числе и окраска, различаются:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	сине-фиолетовая
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	зеленая
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	зеленая
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	светло-зеленая

Изомеры назовите.

При растворении в воде любой из солей образуется равновесная смесь комплексных ионов, по изменению цвета раствора можно судить о смещении равновесия в ту или иную сторону. В разбавленных растворах в основном присутствуют сине-фиолетовые ионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, при повышении концентрации или температуры число хлорид-ионов во внутренней сфере комплекса возрастает и раствор приобретает зеленый цвет.

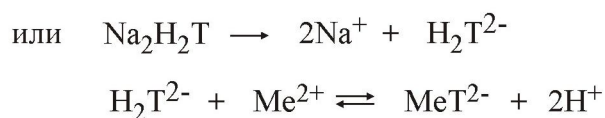
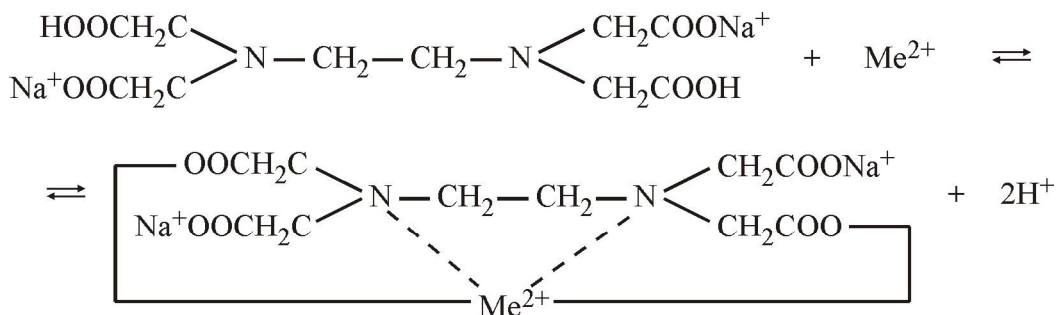
В две пробирки внесите по несколько кристалликов хлорида хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и налейте 4-5 капель воды. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, а другую медленно нагрейте до изменения цвета раствора. Так как несколько изомерных форм имеют зеленую окраску, образовавшийся изомер установить сложно.

5.3. МЕТОД КОМПЛЕКСОМЕТРИИ

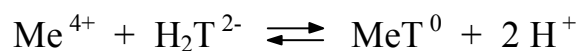
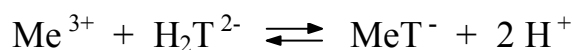
Комплексометрия – титриметрический метод анализа, в основе которого лежит реакция взаимодействия определяемых ионов металлов с комплексоном. Комплексоны – аминополикарбоновые кислоты и их соли, способные образовывать сразу несколько связей с ионами металлов: ковалентные – Me^{n+} с карбоксильными группами, донорно-акцепторные – Me^{n+} с азотом аминогрупп.

Наибольшее значение из комплексонов имеет этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и ее динатриевая соль (комплексон III или трилон Б – Na₂H₂T).

Взаимодействие катиона двухзарядного металла с трилоном Б можно представить **схемой**:



При титровании определяемых металлов, имеющих разные степени окисления, они связываются в бесцветные комплексонаты металлов, например:



Полнота протекания реакции комплексообразования увеличивается по мере связывания ионов H⁺ в щелочной среде. Но, в некоторых случаях, требуется создание оптимального значения pH раствора, т.к. в избытке гидроксид-ионов могут образовываться нерастворимые гидроксиды определяемых металлов. Поэтому постоянство pH во время анализа поддерживается с помощью **аммиачного буферного раствора** (NH₄OH – NH₄Cl).

Рабочим раствором в комплексометрии может служить раствор трилона Б. Его чаще всего готовят приблизительной концентрации, а затем стандартизируют по растворам химически чистых хлорида или сульфата магния (MgSO₄ · 7 H₂O).

Точка эквивалентности (Т.Э.) в комплексометрии устанавливается с помощью металлохромных индикаторов. К ним относят эриохром черный Т,

мурексид и др. Они представляют собой слабые органические кислоты, ионы которых имеют разную окраску в зависимости от pH среды:

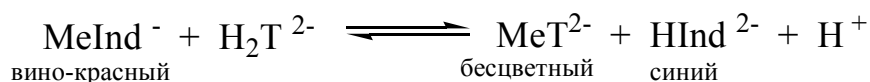
Например, эриохром черный Т – $H_3\text{Ind}$ (трехосновная кислота)



Металлоиндикаторы образуют окрашенные соединения с катионами металлов. Растворы, содержащие ионы Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , после прибавления эриохрома приобретают винно-красную окраску:



При титровании такого раствора трилон Б реагирует с металлами, входящими в состав комплекса $Me\text{Ind}^-$:



Разрушение комплекса $Me\text{Ind}^-$ происходит из-за большей прочности бесцветного комплекса MeT^{2-} , по сравнению с $Me\text{Ind}^-$. В точке эквивалентности окраска переходит из красной в синюю.

5.4. Лабораторная работа № 2

КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ

Цель: Научиться использовать комплексонометрический метод для анализа биожидкости или растворов на содержание в них ионов металлов.

Определение содержания Ca^{2+} (или Mg^{2+}) в биологической жидкости

Задание № 1. Приготовление раствора титранта – трилона Б (Na_2H_2T).

Трилон Б не отвечает требованиям стандартных веществ, поэтому раствор готовят по приблизительной навеске:

$$m(Na_2H_2T) = C(1/z Na_2H_2T) \cdot M(1/z Na_2H_2T) \cdot V_{p-pa} = \dots \quad [г]$$

Рассчитанную навеску взвешивают на аптечных весах и растворяют в дистиллированной воде.

Задание № 2. Приготовление стандартного раствора $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Расчет массы навески осуществляется по формуле:

$$m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})_{\text{теор.}} = C(1/z \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot M(1/z \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{р-ра}} = \dots \quad [\text{г}]$$

Расчитанную массу взвесьте на аналитических весах с точностью до 4-го знака после запятой:

$$m_{\text{пр.}} = \dots \quad [\text{г}]$$

Взвешенную навеску без потерь перенесите в мерную колбу и растворите в дистиллированной воде. Затем рассчитайте титр и молярную концентрацию эквивалента раствора по формулам:

$$t = \frac{m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})_{\text{пр.}}}{V_{\text{колбы}}} \quad [\text{г/мл}]$$

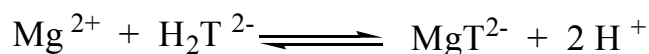
$$C(1/z \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{1000 \cdot t}{M(1/z \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})} \quad [\text{моль/л}]$$

Задание № 3. Стандартизация раствора трилона Б по раствору MgSO_4 .

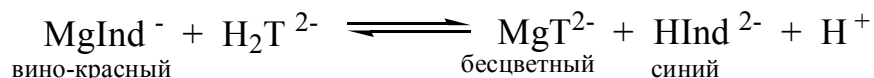
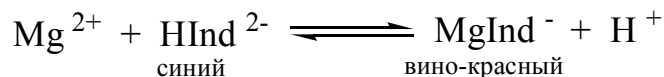
Реактивы. Рабочий раствор Трилона Б; стандартный раствор MgSO_4 ; аммиачный буферный раствор $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$; индикатор эриохром черный Т; вода дистиллированная.

Оборудование. Бюретка; мерные пипетки на 5 и 10 мл; воронка; мерный цилиндр 10 мл; конические колбы.

Реакция, лежащая в основе стандартизации:



Реакции с индикатором:



Ход работы. В колбы для титрования отберите по 5 мл стандартного раствора MgSO_4 . Затем прибавьте с помощью цилиндра 5 мл аммиачного

буферного раствора (до pH=10). В качестве индикатора используйте 0,1 г эриохрома черного Т.

Далее раствор титруйте раствором трилона Б до изменения окраски из винно-красной в синюю.

Результаты титрования:

$V_1 =$

$V_2 = \bar{V}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{T}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad [\text{мл}]$

$V_3 =$

Расчет молярной концентрации эквивалента и титра раствора осуществляется по формулам:

$$C(1/z \text{ Na}_2\text{H}_2\text{T}) = \frac{C(1/z \text{ MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4)}{\bar{V}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{T})} \quad [\text{моль/л}]$$

$$t(\text{Na}_2\text{H}_2\text{T}) = \frac{C(1/z \text{ Na}_2\text{H}_2\text{T}) \cdot M(1/z \text{ Na}_2\text{H}_2\text{T})}{1000} \quad [\text{г/мл}]$$

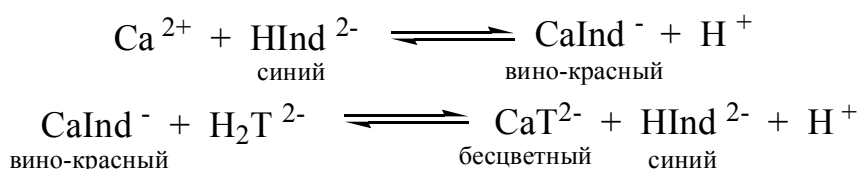
Контрольно-аналитическая задача

Определение ионов Ca^{2+} в биожидкости (сыворотке крови, моче и т.д.)

Реактивы. Рабочий раствор трилона Б; исследуемый раствор Ca^{2+} ; аммиачный буферный раствор $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$; индикатор эриохром черный Т; вода дистиллированная.

Оборудование. Бюретка; мерные пипетки на 5 и 10 мл; воронка; мерный цилиндр 10 мл; мерная колба объемом 50 мл, конические колбы.

Реакции, лежащие в основе определения ионов Ca^{2+} :



Ход работы. Исследуемый раствор разбавьте дистиллированной водой до метки 50 мл. В колбы для титрования отберите по 5 мл исследуемого раствора. Создайте оптимальное значение pH с помощью аммиачного буферного раствора

(5 мл). Буферный раствор прибавляется с помощью мерного цилиндра. Прибавьте индикатор – эриохром черный Т. Титруйте раствором трилона Б до изменения винно-красной окраски в синюю.

Фиксируйте объем трилона Б, затраченный на титрование:

$V_1 =$

$V_2 = \bar{V}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{T}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad [\text{мл}]$

$V_3 =$

Расчет молярной концентрации эквивалента ионов Ca^{2+} осуществляется по формуле:

$$C(1/z \text{Ca}^{2+}) = \frac{C(1/z \text{Na}_2\text{H}_2\text{T}) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{T})}{V(\text{Ca}^{2+})} \quad [\text{моль/л}]$$

Содержание ионов Ca^{2+} в исследуемом растворе рассчитайте по формуле:

$$m(\text{Ca}^{2+}) = C(1/z \text{Ca}^{2+}) \cdot M(1/z \text{Ca}^{2+}) \cdot V_{\text{р-ра}} \quad [\text{г}]$$

Формулы для расчета ошибок эксперимента:

$$D_{\text{абс.}} = |m_{\text{пр.}} - m_{\text{теор.}}| \quad D_{\text{отн.}} = \frac{D_{\text{абс.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%$$

5.5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Почему в колбу для титрования добавляют аммиачный буферный раствор?
2. Каков механизм действия буферного раствора?
3. Почему в комплексометрии используют специальные металлоиндикаторы?
4. Сравните константы устойчивости комплексов MeInd^- и MeT^{2-} ?

5.6. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Сколько (г) соли трилона Б необходимо для приготовления 1 л рабочего раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,025 моль/л. Каков титр такого раствора?

Ответ: 8,4г; 0,0084 г/мл

2. В 100 мл воды растворили 0,5 г смеси веществ, содержащей магний (II). На титрование 25 мл раствора израсходовано 5 мл (среднее значение) раствора

комплексона трилона Б $C(1/z Na_2H_2T) = 0,05$ моль/л. Определите массовую долю магния в смеси.

Ответ: 4,8%

3. Для определения содержания сульфата меди в препарате таблетку массой 0,5 г растворили в 50 мл воды. На титрование 5 мл раствора израсходовано 0,6 мл трилона Б с $C(1/z Na_2H_2T) = 0,02$ моль/л. Рассчитайте массовую долю сульфата меди в препарате.

Ответ: 4%

4. На титрование раствора, содержащего ионы Mg^{2+} , затратили 10 мл раствора трилона Б с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Рассчитайте массу ионов Mg^{2+} в растворе. Приведите уравнения реакций.

Ответ: 0,012 г

5. На титрование 8 мл раствора $ZnSO_4$ израсходовано в среднем 4 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,025 моль/л. Вычислите титр, молярную концентрацию $ZnSO_4$ и его массу в 800 мл раствора.

Ответ: 0,002 г/мл; 0,0125 моль/л; 1,61 г

6. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

6.1. Медико-биологическое значение темы

Клетки, являющиеся основой строения любого организма, отличаются сильно развитой поверхностью раздела (биологические мембраны), на которой осуществляются многие жизненно важные процессы. Особое значение для понимания механизма функционирования различных биологических структур имеет такое явление, как адсорбция.

Адсорбция - самопроизвольное концентрирование (сгущение) веществ на поверхности раздела фаз. С процесса адсорбции начинается взаимодействие любых веществ (питательных и токсических веществ, лекарств и т.д.) с клетками и тканями организма.

Без применения закономерностей протекания адсорбционных процессов не могут быть объяснены такие явления, как взаимодействие ферментов с субстратами, антител с антигенами, поляризация и деполяризация биологических мембран.

В медицине широко применяется адсорбционная терапия с применением адсорбентов (активированный уголь, белая глина, гидроксид алюминия в составе препарата «альмагель» и др.) для связывания токсинов в желудочно-кишечном тракте. Одним из средств интенсивной детоксикации организма является *гемосорбция* – удаление из крови чужеродных организму веществ.

Наконец, в основе существующей в настоящее время системы регенерации воздуха и воды в закрытых циклах (подводная лодка, космический корабль, не загрязняющие среду производства) также лежат адсорбционные процессы.

6.2. АДСОРБЦИЯ

Поверхностными называются явления, протекающие на границе раздела фаз и обусловленные особенностями состава и структуры поверхности. Любая граница раздела фаз обладает избытком свободной энергии $G = \sigma \cdot S$ σ - поверхностное натяжение; S - площадь поверхности. Поверхностные явления (адсорбция, адгезия, смачивание) вызваны самопроизвольным снижением поверхностной энергии. Снижение свободной энергии, энергии Гиббса, может быть достигнуто за счет уменьшения поверхности раздела фаз (образование сферической и идеально гладкой поверхности, укрупнение частиц) и поверхностного натяжения.

Рассмотрим адсорбционные процессы в водных растворах, на которых должно быть сосредоточено внимание будущих медиков.

При адсорбции **на границе газ – жидкость** свободная энергия G уменьшается за счет снижения поверхностного натяжения. Как известно, поверхностное натяжение является следствием существования внутреннего давления – силы, втягивающей поверхностные молекулы внутрь жидкости и направленной перпендикулярно поверхности. Поверхностное натяжение можно охарактеризовать как силу, действующую по касательной к поверхности раздела фаз и отнесенную к единице длины этой поверхности.

Все растворимые вещества по их способности адсорбироваться на границе газ – жидкость можно разделить на две группы: поверхностно-активные и поверхностно-инактивные.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) адсорбируются положительно (т.е. их концентрация в поверхностном слое больше концентрации в объеме фазы) и понижают поверхностное натяжение воды. Вода обладает большим поверхностным натяжением, и поэтому по отношению к ней многие вещества проявляют поверхностную активность. Поверхностно-активными веществами в отношении воды являются многие органические соединения: жирные кислоты с большим углеводородным радикалом, соли этих жирных кислот (мыла), сульфокислоты и их соли, высокомолекулярные спирты, амины. ПАВ – вещества дифильного строения, молекулы которых имеют гидрофильную часть и гидрофобный радикал.

Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ) стремятся уйти с поверхности жидкости в объем, в результате чего наблюдается отрицательная адсорбция. Эти вещества повышают поверхностное натяжение воды в результате диффузии к поверхности. Поверхностно-инактивными в отношении воды являются все неорганические электролиты (кислоты, щелочи, соли).

Существуют вещества, которые не влияют на поверхностное натяжение.

Кривые, характеризующие изменение поверхностного натяжения при повышении концентрации вещества называются изотермами поверхностного натяжения (рис. 1).

Изотермы поверхностного натяжения

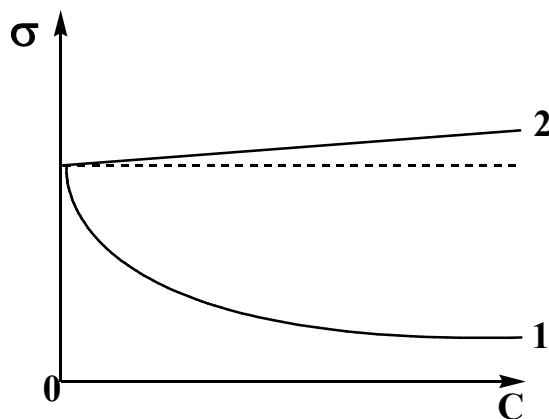


Рис. 1.

1 – поверхностно-активные вещества (ПАВ),

2 – поверхностно инактивные вещества (ПИВ).

Адсорбция (Γ) на подвижных поверхностях раздела (газ-жидкость, жидкость-жидкость), где изменение поверхностного натяжения легко установить экспериментально, количественно определяется по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)$$

Где $g = -\frac{d\sigma}{dc}$ поверхностная активность.

На поверхностной активности молекулы сильно сказывается длина углеводородного радикала ПАВ. Согласно эмпирическому **правилу Дюкло и Траубе** при удлинении углеводородного радикала на одну метиленовую группу $-\text{CH}_2-$ в одном гомологическом ряду поверхностная активность увеличивается в 3 – 3,5 раза. Это правило соблюдается для водных растворов ПАВ при небольшой длине углеводородного радикала и комнатной температуре.

Таким образом, адсорбция, так же как и поверхностное натяжение зависит от природы соприкасающихся фаз и от концентрации растворенного вещества

(рис. 2). По теории Ленгмюра предельной адсорбции Γ_{∞} соответствует образование насыщенного (мономолекулярного) адсорбционного слоя.

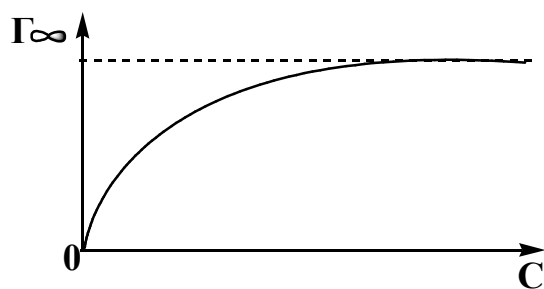


Рис. 2.

Адсорбция на **поверхности твердого тела, граничащего с жидкостью**, в зависимости от природы адсорбтива, адсорбента и механизма процесса может быть молекулярной, ионной и ионообменной.

Молекулярная адсорбция осуществляется из растворов неэлектролитов. Адсорбтивом являются молекулы растворенного вещества. Зависимость адсорбции из раствора на твердом теле от равновесной концентрации адсорбтива описывается уравнением Фрейндлиха $\Gamma = Kc^n$, где Γ - величина адсорбции, c - равновесная концентрация, K и n – константы, зависящие от природы адсорбента и адсорбтива.

Влияние различных факторов на молекулярную адсорбцию

1. *Влияние природы растворителя.* Поскольку молекулы растворенного вещества и молекулы растворителя являются конкурентами за активные центры адсорбента, очевидно, что чем хуже адсорбируется среда на адсорбенте, тем лучше будет происходить адсорбция растворенного вещества. В первом приближении можно принять, что чем лучше среда растворяет адсорбтив, тем хуже в этой среде идет адсорбция.

2. *Влияние свойств адсорбента.* На адсорбцию влияет природа и пористость адсорбента. Неполлярные адсорбенты, как правило, лучше адсорбируют неполярные вещества и наоборот. На неполярных (гидрофобных) адсорбентах следует вести адсорбцию из водных растворов, а на полярных (гидрофильных) – из углеводородных сред.

3. *Влияние свойств адсорбтива.* Согласно **правилу уравнивания полярности Ребиндера** вещество может адсорбироваться на поверхности раздела фаз, если оно будет уравнивать разность полярностей этих фаз.

Явление адсорбции лежит в основе такого ценного метода разделения и анализа многокомпонентных биологических систем и объектов окружающей среды, как хроматография. *Хроматография* - физико-химический метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на многократно повторяющихся процессах сорбции и десорбции разделяемых веществ между подвижной и неподвижной фазами. Различие в скорости движения разделяемых веществ относительно неподвижной фазы связано с разной интенсивностью процессов сорбции и десорбции.

По технике эксперимента различают колоночную, тонкослойную, бумажную хроматографию.

Тонкослойная хроматография проста в исполнении и дает надежные результаты при наличии соответствующих «свидетелей». Тонкослойная хроматография включена в качестве стандартного метода анализа лекарственных препаратов в Государственную Фармакопею России. Особенно большое значение для медицины имеет молекулярно – ситовая хроматография. Разделение смеси веществ происходит вследствие различий в размерах их частиц. В качестве неподвижной фазы используют вещества, имеющие поры определенного размера (цеолиты, декстриновые гели, полиакриламидные гели). Молекулярно-ситовую хроматографию используют для выделения и очистки белков, нуклеиновых кислот и даже клеток (эритроцитов, лимфоцитов).

Хроматография широко применяется в медицине. Качественный и количественный анализ крови и мочи на присутствие в ней алкоголя, наркотиков, допинга осуществляется с помощью хроматографии за несколько минут. Для диагностики заболеваний желчного пузыря, печени, нарушений сердечной деятельности, заболеваний центральной нервной системы, сахарного

диабета, гипертонической болезни определяют хроматографическим анализом качественный состав и количественное соотношение жирных кислот в биологических средах. В гигиене и санитарии хроматография используется для контроля окружающей среды.

6.3. Лабораторная работа № 1

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА АДСОРБЦИЮ ИЗ РАСТВОРОВ

Цель: Определить влияние природы адсорбента, адсорбата (адсорбтива) и растворителя на адсорбцию красителей из растворов.

Реактивы. Водные р-ры метиленового синего, фуксина, эозина; раствор метиленового синего (или фуксина) в этаноле; уголь активированный; каолин.

Оборудование. Пробирки; штатив для пробирок; мерный цилиндр объёмом 10 мл; воронки, фильтровальная бумага.

Опыт 1. *Определение типа красителя.*

На фильтровальную бумагу наносят по 1 капле водных растворов метиленового синего, эозина и фуксина. Наблюдают степень растекания капель. Определяют знак заряда окрашенного иона, учитывая, что поверхность волокон фильтровальной бумаги при смачивании ее водой приобретает отрицательный заряд. Результаты определений записывают в лабораторный журнал.

Опыт 2. *Влияние природы адсорбента и адсорбата на адсорбцию.*

В одну пробирку помещают немного каолина (белой глины), в другую – немного активированного угля. В каждую пробирку добавляют по 5 мл смеси водных растворов эозина и метиленового синего. Содержимое пробирок взбалтывают 2-3 минуты, а затем отфильтровывают. Окраску фильтратов отмечают в таблице.

Опыт 3. Влияние природы растворителя на адсорбцию.

В одну пробирку наливают 10 мл водного раствора метиленового синего (фуксина), в другую – такой же объем спиртового раствора красителя (концентрации растворов равны между собой). В каждую пробирку вносят приблизительно одинаковую массу активированного угля. Содержимое пробирок взбалтывают и отфильтровывают, после чего сравнивают интенсивность окраски фильтратов. Наблюдения записывают в таблицу:

Опыт	Исследуемый фактор	Адсорбент	Адсорбат	Растворитель	Наблюдения

6.4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите примеры полярных и неполярных адсорбентов?
2. Почему природа растворителя оказывает влияние на адсорбцию?
3. Что понимают под адсорбционным равновесием? Как долго оно устанавливается?
4. Почему в качестве объектов исследования во всех заданиях использовались красители?

6.5. Лабораторная работа № 2

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ НОВОКАИНА И АНЕСТЕЗИНА МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Цель: Приобрести навыки разделения смеси веществ с помощью тонкослойной хроматографии.

Оборудование. Мерные цилиндры объемом 10 мл; капилляры; химический стакан с крышкой объемом 100 мл; пластинки для хроматографии «Силуфол».

Реактивы. Раствор гексацианоферрата (II) калия с молярной концентрацией 0,05 моль/л; насыщенный раствор смеси нитрата меди (II) и нитрата железа (III); раствор п-диметиламинобензальдегида в этаноле (W = 5%); насыщенные растворы анестезина в этаноле и новокаина в этаноле; хлороформ.

Порядок выполнения работы:

Из пластинки «Силуфол» аккуратно (чтобы не повредить слой адсорбента) вырезают прямоугольник размером 75 x 50 мм.

Линию старта наносят карандашом на расстоянии 20 мм от края пластинки.

С помощью трех капилляров на линию старта наносят на расстоянии 10 мм друг от друга по 1 капле растворов новокаина, анестезина и их смеси.

В хроматографическую камеру (химический стакан с плотно подогнанной крышкой) наливают подвижную фазу – хлороформ.

Хроматографическую пластинку с нанесенными растворами помещают в хроматографическую камеру. Уровень растворителя должен быть ниже линии старта.

После того как подвижная фаза пройдет по пластинке 50 мм, отмечают карандашом линию фронта растворителя и пластинку высушивают до полного удаления хлороформа.

Для обнаружения зон пластинку опрыскивают из пульверизатора раствором *пара*-диметиламинобензальдегида, при этом должны появиться желтые пятна.

Обработка результатов эксперимента:

Для каждой зоны рассчитывают значение R_f как расстояние от ее центра до линии старта к расстоянию от линии старта до линии фронта растворителя (рис. 3).

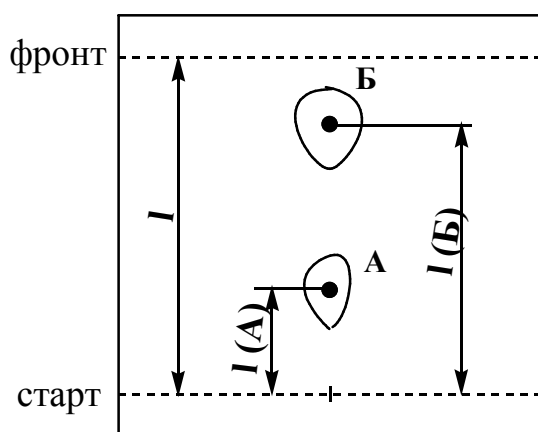


Рис. 3.

Расчет R_f : $R_f(A) = \frac{l(A)}{l}$ $R_f(B) = \frac{l(B)}{l}$

Результаты опытов оформляют в виде таблицы:

Вид хроматографии: 1) по технике исполнения, 2) по механизму	Объект исследования	Химическая природа подвижной фазы	Химическая природа неподвижной фазы	Описание хроматограммы
				Число зон, окраска, R_f (анестезина), R_f (новокаина)

Приведите рисунок хроматограммы.

6.6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Перечислите основные этапы методики хроматографии в тонком слое.

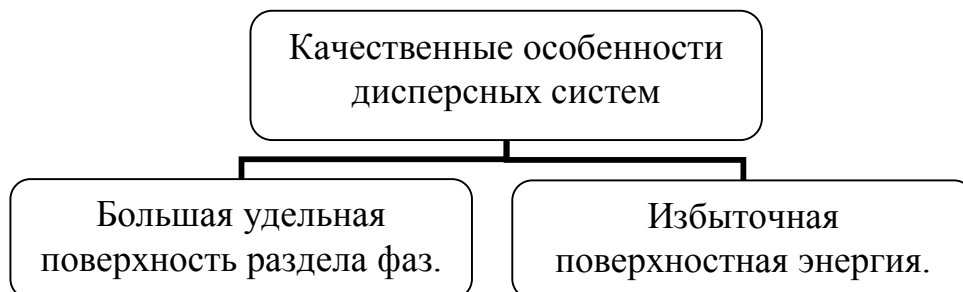
2. Почему хроматографическую пластинку помещают в камеру таким образом, чтобы пятна нанесенных проб не погружались в жидкость?
3. Какая реакция лежит в основе обнаружения новокаина и анестезина после разделения их методом ТСХ?
4. Под действием каких сил перемещается подвижная фаза в тонкослойной хроматографии?
5. Как рассчитывают величину R_f ?
6. Приведите примеры использования хроматографических методов в медицине.

7. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.

7.1. Медико-биологическое значение темы

Дисперсные системы – это гетерогенные системы, которые состоят из двух и более фаз. Раздробленную (прерывную) часть дисперсной системы принято называть *дисперсной фазой*, а нераздробленную (непрерывную) – *дисперсионной средой*. Необходимым условием образования дисперсных систем является нерастворимость или ограниченная взаимная растворимость дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Раздробленность сообщает дисперсным системам новые качества, которые связаны с резким увеличением поверхности раздела фаз:



Дисперсные системы в природе отличаются огромным многообразием, поэтому для них нет единой классификации. В основе существующих

классификаций лежат свойства дисперсных систем: размер частиц ДФ, агрегатное состояние ДФ и ДС, характер взаимодействия дисперсной фазы со средой и другие.

Особое место среди дисперсных систем занимают растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) и коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Эти растворы содержат частицы, размеры которых соответствуют размерам частиц коллоидных растворов. Из двух признаков дисперсных систем (гетерогенность и дисперсность), они обладают только одним – дисперсностью.

Дисперсными являются все живые системы. В крови, лимфе, спинномозговой жидкости находятся в коллоидном состоянии ряд веществ, например, фосфаты, жиры, липиды.

В настоящее время особый интерес представляет разработка моделей клеток, живых мембран, нервных волокон, действующих по законам коллоидной химии.

Явления диализа и ультрафильтрации сочетаются в аппарате «искусственная почка». Для медиков представляет большой интерес изучение процессов коагуляции и пептизации. Коагуляция коллоидных растворов фосфата кальция и холестерина в крови приводит к образованию и отложению осадков на внутренней поверхности кровеносных сосудов. Свертывание крови, слипание эритроцитов в так называемые «монетные столбики» представляют собой процессы, аналогичные коагуляции. В основе процесса растворения тромбов лежит явление пептизации.

В гигиене и санитарии применяют коагуляцию для очистки питьевых и сточных вод.

7.2. КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Методы получения и очистки коллоидных растворов

Коллоидные растворы (золи)– это гетерогенные системы, состоящие из твердых частиц размером порядка $10^{-7} - 10^{-9}$ м, равномерно распределенных в какой-либо жидкости. Вследствие высокой поверхностной энергии золи термодинамически неустойчивы и требуют наличия стабилизатора.

По размеру частиц коллоидные растворы занимают промежуточное положение между истинными растворами низкомолекулярных веществ и грубодисперсными системами. Поэтому они могут быть получены либо путем соединения отдельных молекул или ионов растворенного вещества в агрегаты с появлением границы раздела, либо в результате диспергирования сравнительно больших частиц.

Методы диспергирования основаны на дроблении и измельчении грубых частиц до частиц коллоидных размеров в присутствии стабилизатора с использованием коллоидных и шаровых мельниц, с применением электричества, ультразвука, вибрации. Из методов диспергирования наибольшее значение имеет пептизация как физико-химический метод образования зелей из свежих (рыхлых) осадков.

К **конденсационным методам** получения зелей относятся методы физической и химической конденсации. Физическая конденсация может осуществляться при охлаждении паров или путем понижения растворимости вещества при замене растворителя. При химической конденсации образование вещества, труднорастворимого в дисперсионной среде, происходит в результате химической реакции, которая проводится в разбавленных растворах, когда один из реагентов берется в избытке.

Таким образом, для получения коллоидного раствора необходимо соблюдение следующих условий: 1) нерастворимость (или очень малая растворимость) вещества в дисперсионной среде; 2) достижение коллоидных размеров частиц вещества; 3) присутствие стабилизатора.

Для очистки полученных золей от грубодисперсных примесей применяют фильтрование через бумажный фильтр, а от примеси ионов низкомолекулярного вещества пользуются методами диализа, электродиализа и ультрафильтрации. При *диализе* коллоидный раствор отделен полупроницаемой мембраной от растворителя. Мембрана пропускает молекулы и ионы низкомолекулярного вещества и не пропускает частицы дисперсной фазы золя. В результате диффузии через мембрану примеси удаляются в растворитель. Если низкомолекулярные примеси в золе являются электролитами, диализ может быть ускорен наложением электрического поля. *Электродиализ* особенно эффективен при малых концентрациях удаляемого электролита. *Ультрафильтрацией* называют диализ, проводимый при повышенном давлении во внутреннем сосуде диализатора или при разрежении во внешнем сосуде.

Биологические жидкости, как правило, одновременно содержат вещества в коллоидном состоянии и в виде отдельных молекул и ионов. На практике в качестве мембраны используется пленка из коллодия, а также кишечная ткань.

Свойства коллоидных растворов

Оптические свойства. Специфическим свойством коллоидных растворов является их способность рассеивать свет. Это обусловлено гетерогенностью коллоидных систем и размерами коллоидных частиц. Так как в коллоидных системах размер частиц соизмерим с длиной волны видимого света, лучи света как бы огибают коллоидные частицы, рассеиваясь во всех направлениях. Этот вид рассеяния называют *опалесценцией*. Рассеяние можно наблюдать при боковом освещении коллоидного раствора: в случае точечного источника света – в виде светящегося конуса (эффект Тиндаля), а при обычном боковом освещении – в виде голубоватой опалесценции раствора. Для молекулярных и ионных растворов подобный эффект не наблюдается.

Согласно **закону Рэлея** интенсивность рассеянного света **I** зависит от интенсивности **I₀** и длины волны **λ** падающего света, объема частиц **V** и их концентрации **c**.

$$I = I_0 K \cdot \frac{cV}{\lambda^4}$$

где **K** – константа, зависящая от соотношения коэффициентов преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Из этого выражения следует, что чем больше длина волны, тем больше будет рассеяние. Красный цвет имеет наибольшую длину волны (620-760 нм) в видимой части спектра и рассеивается в меньшей степени. Поэтому запрещающие сигналы светофора имеют красный цвет. Рассеянный солнечный свет, который образуется из-за аэрозольных частиц в атмосфере, имеет голубую окраску и создает голубой цвет неба.

На явлении светорассеяния золь основаны такие методы анализа, как нефелометрия и ультрамикроскопия, которые используются для определения концентрации частиц и их размеров в гетерогенных биологических средах.

Молекулярно-кинетические свойства обусловлены хаотическим тепловым движением молекул дисперсионной среды и проявляются в броуновском движении, диффузии, осмосе.

Броуновским называют непрерывное, хаотическое, равновероятное для всех направлений движение мелких частиц, взвешенных в жидкости или газе, за счет воздействия молекул дисперсионной среды.

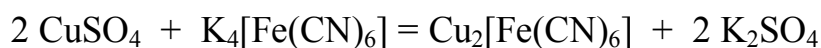
Диффузия – самопроизвольное распространение вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией.

При разделении двух растворов различной концентрации или раствора и чистого растворителя полупроницаемой мембраной возникает поток растворителя от меньшей концентрации к большей, выравнивающий концентрацию. Этот процесс называется *осмосом*.

Эти свойства зависят от размера и массы частиц дисперсной фазы (броуновское движение и диффузия), а также от числа частиц в единице объема системы (осмотическое давление). Так как размеры коллоидных частиц значительно больше размеров отдельных ионов и молекул, то при одинаковой концентрации число коллоидных частиц в единице объема коллоидного раствора будет гораздо меньше, чем число молекул или ионов в единице объема истинного раствора низкомолекулярного вещества. Этим объясняется тот факт, что скорость диффузии в коллоидных растворах очень мала, а осмотическое давление имеет низкое значение.

Структура коллоидных частиц

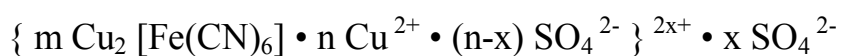
Частицы гидрозолей обычно имеют сложную структуру, которая зависит от условий получения золь, стабилизатора и других факторов. Рассмотрим строение коллоидных частиц гидрозоля гексацианоферрата(II) меди, полученного методом химической конденсации при проведении реакции обмена между сульфатом меди (избыток) и гексацианоферратом (II) калия.



Агрегат, состоящий из множества молекул гексацианоферрата(II) меди, составляет основу коллоидной частицы: $m \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, где m – число структурных единиц, входящих в агрегат. На поверхности твердого тела, соприкасающегося с жидкостью, может возникнуть избыток заряда определенного знака вследствие формирования слоя потенциалобразующих ионов. Возникновение этого слоя происходит в результате избирательной адсорбции ионов дисперсионной среды, способных достраивать кристаллическую решетку. В соответствии с **правилом Панета-Фаянса** на поверхности агрегата избирательно адсорбируются ионы Cu^{2+} , которые сообщают ей положительный заряд и называются *потенциалопределяющими*

(ПОИ). Заряженный агрегат составляет ядро коллоидной частицы $m \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n \text{Cu}^{2+}$, где n – число адсорбированных ионов.

Возникновение потенциалобразующего слоя влияет на ионы, находящиеся в жидкости. К твердой поверхности из жидкой среды притягиваются ионы, знак которых противоположен знаку потенциалопределяющего слоя, их называют *противоионами (ПИ)* (в данном случае, ионы SO_4^{2-}). Возникает двойной электрический слой (ДЭС). По современным представлениям о структуре ДЭС противоионы находятся в двух положениях: одна их часть образует *адсорбционный слой* (их число равно $n-x$), который формируется в результате электростатического взаимодействия с ионами потенциалобразующего слоя и специфической адсорбции. Другая часть противоионов (их число равно x) находится в *диффузном слое*. Они прочно связаны с поверхностью и в результате теплового движения могут перемещаться в пределах диффузного слоя вглубь жидкости. **Условно** мицелла записывается следующим образом:



Мицелла золя является электронейтральной. Заряженную часть мицеллы, обозначенную фигурными скобками, называют *гранулой* или *коллоидной частицей*. Возникновение зарядов на твердом теле приводит к тому, что на границе раздела фаз возникает электрический потенциал, называемый *межфазным* и обозначаемый через ϕ . Значение межфазного потенциала зависит от природы твердой фазы, а также от заряда и концентрации потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на твердой фазе. Потенциал на границе скольжения (граница между адсорбционным и диффузным слоем противоионов) называют *электрокинетическим* или *дзета-потенциалом* и обозначают через ζ . Чем меньше толщиной диффузного слоя противоионов, тем меньше ζ -потенциал. Электрокинетический потенциал является важным фактором устойчивости коллоидных систем.

Наличие и знак заряда коллоидных частиц можно определить методом капиллярного анализа или наблюдая явление электрофореза.

Метод капиллярного анализа основан на том, что поверхность волокон фильтровальной бумаги при смачивании водой или водным раствором заряжается отрицательно. Поэтому, если капля золя на фильтровальной бумаге образует окрашенное пятно небольшого диаметра – коллоидные частицы заряжены положительно, если пятно большого диаметра (расплывчатое) – коллоидные частицы заряжены отрицательно.

Явление перемещения частиц дисперсной фазы (ДФ) относительно дисперсионной среды (ДС) в электрическом поле называют *электрофорезом*, а перемещение частиц ДС относительно неподвижной ДФ – *электроосмосом*. При электрофорезе *гранулы* движутся к одному электроду, а *диффузный слой противоионов* перемещается к другому электроду. Знак заряда коллоидных частиц определяют по тому, к какому электроду они движутся.

Устойчивость коллоидных систем. Коагуляция

Биологические жидкости живого организма, такие как кровь, плазма, лимфа, спинномозговая жидкость, моча представляют собой коллоидные системы. О состоянии организма можно судить по многим показателям этих жидкостей. Наличие патологических процессов сопровождается изменением количества форменных элементов крови (эритроцитов, лейкоцитов и др.), скорости оседания эритроцитов (СОЭ), свертываемости крови. Все эти свойства связаны с устойчивостью биологических жидкостей, поэтому изучение устойчивости коллоидных растворов и факторов, влияющих на нее, очень важно для медиков.

Различают два вида **устойчивости коллоидно-дисперсных систем**: седиментационную (или кинетическую) и агрегативную.

Седиментационная устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы находиться во взвешенном состоянии и не оседать под

действием силы тяжести. Коллоидные системы являются седиментационно-устойчивыми, что объясняется малыми размерами частиц и их интенсивным броуновским движением.

Агрегативная устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы противодействовать слипанию их между собой и тем самым сохранять свои размеры. Лиофобные золи агрегативно-неустойчивы, что объясняется избытком свободной поверхностной энергии на границе раздела фаз. Они могут разрушаться самопроизвольно или под влиянием внешних воздействий (изменение температуры, механическое воздействие, облучение, добавление посторонних веществ). Процесс слипания коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов из-за потери коллоидным раствором агрегативной устойчивости называется *коагуляцией*. Внешне коагуляция проявляется в изменении цвета раствора, помутнении или выпадении осадка (седиментации). Таким образом, причиной коагуляции является потеря агрегативной устойчивости, а следствием коагуляции – уменьшение его седиментационной устойчивости.

Явление коагуляции лежит в основе многих патологических процессов, протекающих в живых системах. Коагуляция коллоидных растворов фосфата кальция и холестерина в крови приводит к образованию осадков и отложению их на внутренней поверхности кровеносных сосудов (склеротические изменения сосудов). Коагуляция проявляется в процессе свертывания крови. Свертывание крови играет в организме две противоположные роли: уменьшает потерю крови при повреждении ткани, а также вызывает образование тромбов в кровеносной системе. Одновременно в крови действует антисвертывающая система, основой которой является гепарин – антикоагулянт. Природу крови необходимо учитывать при ее консервировании.

В биологических системах наибольшее практическое значение имеет коагуляция при добавлении небольших количеств электролитов, поскольку

коллоидные растворы клеток и биологических жидкостей находятся в соприкосновении с электролитами.

Коагуляцию коллоидного раствора может вызвать любой электролит. Однако, для каждого электролита необходима своя минимальная концентрация, называемая порогом коагуляции ($c_{пк}$).

Порогом коагуляции называется минимальное количество электролита, которое надо добавить к коллоидному раствору, чтобы вызвать явную коагуляцию (заметную на глаз) – помутнение или изменение его окраски.

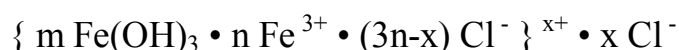
Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующим действием* $\gamma = 1/c_{пк}$.

Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы с ионным стабилизатором подчиняется **правилу Шульце – Гарди**: коагуляцию коллоидных растворов вызывают любые ионы, которые имеют заряд, противоположный заряду гранул. Коагулирующее действие (γ) ионов тем сильнее, чем выше заряд и радиус иона–коагулянта.

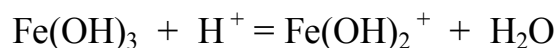
При инъекциях электролита в мышечную ткань или кровь человека его необходимо вводить медленно, чтобы не вызвать коагуляцию биологических коллоидных систем. Быстрое введение электролита из-за малой скорости диффузии его в крови или мышечной ткани приводит к накоплению электролита, локальному превышению его пороговой концентрации и вызывает коагуляцию биосубстратов, которую трудно остановить. При медленном введении электролит успевает уноситься с током крови и диффундировать в соседние ткани, поэтому пороговая концентрация не достигается и коагуляция не наступает. Это явление в живых тканях называется «привыканием».

Процесс, обратный коагуляции, т.е. превращение осадка, образовавшегося в результате коагуляции, в устойчивый коллоидный раствор, называется *пептизацией*. Вызвать пептизацию можно промыванием коагулянта растворителем, а также воздействием пептизаторов. Различают два вида

пептизации электролитами: адсорбционную и химическую (диссолюционную). При **адсорбционной пептизации** происходит адсорбция ионов пептизатора на частицах свежеполученного осадка. Заряд частиц повышается, в результате чего силы отталкивания становятся больше сил молекулярного притяжения, происходит коллоидное растворение осадка. Например, при пептизации осадка гидроксида железа (III) раствором хлорида железа (III) происходит адсорбция ионов Fe^{3+} на частицах осадка (по правилу избирательной адсорбции Панета – Фаянса) и мицелла полученного золя может иметь следующее строение:



Механизм **химической пептизации** состоит в том, что при добавлении электролита происходит его взаимодействие с частью осадка, в результате чего образуется пептизатор, ионы которого адсорбируются на частицах осадка, придавая им заряд. Примером химической пептизации является пептизация осадка гидроксида железа (III) раствором хлороводорода. Происходит химическая реакция HCl с частью осадка:



а затем адсорбция ионов пептизатора на частицах осадка. Возможная формула мицеллы полученного золя:



Ускорить процесс пептизации можно повышением температуры и перемешиванием.

Процесс пептизации лежит в основе лечения ряда патологических изменений в организме человека: рассасывание атеросклеротических бляшек на стенках кровеносных сосудов, почечных и печеночных камней или тромбов в кровеносных сосудах под действием антикоагулянтов. При этом необходимо учитывать своевременность введения лекарственных веществ: застарелые

тромбы в кровеносных сосудах, а также уплотнившиеся камни практически не пептизируются.

Устойчивость гидрофобных золей сильно возрастает при введении в раствор даже небольших количеств высокомолекулярных соединений, растворимых в дисперсионной среде (лиофильного коллоида). Например, коагуляцию многих золей замедляют или предотвращают желатин, яичный белок, крахмал, сахар. Это явление называется коллоидной защитой.

7.3. Лабораторная работа № 1

ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Цель: Научиться получать коллоидные растворы различными методами и отличать коллоидные растворы от истинных растворов низкомолекулярных веществ.

Оборудование. Спиртовка; пробирки; воронка; химический стакан вместимостью 150 мл; пипетки глазные; мерный цилиндр; фильтровальная бумага.

Реактивы. Растворы:

1. канифоли с массовой долей 2 % в этаноле;
2. FeCl_3 с концентрацией 0,05 моль/л и массовой долей 2%;
3. гексацианоферрата(II) калия с концентрацией 0,001 моль/л и насыщенный;
4. щавелевой кислоты с концентрацией 0,1 моль/л;
5. нитрата серебра с массовой долей 0,1 %;
6. танина с массовой долей 1 %;
7. сульфата меди с концентрацией 0,006 моль/л;
8. хлорида натрия с концентрацией 0,1 моль/л;
9. сульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/л;

10. гидрофосфата натрия с концентрацией 0,1 моль/л;
11. желатина с массовой долей 0,5 %;
12. крахмала с массовой долей 0,5 %;
13. аммиака концентрированного.

Получение золь методом конденсации

Опыт 1. *Получение гидрозоль канифоли методом замены растворителя.*

В пробирку наливают приблизительно 10 мл (половина пробирки) дистиллированной воды и добавляют 5 капель раствора канифоли в этаноле. Смесь энергично перемешивают и нагревают до кипения для удаления избытка этанола.

Полученный сильно опалесцирующий золь фильтруют через бумажный фильтр.

Наблюдают пробирку с золем в проходящем и отраженном свете.

Доказывают, что полученный раствор является коллоидным.

Опыт 2. *Получение гидрозоль гидроксида железа (III) методом гидролиза.*

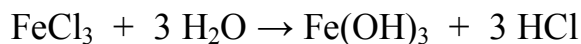
Изучение его свойств.

Получение золь

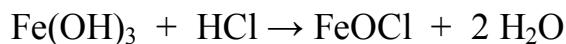
В пробирку наливают приблизительно 10 мл дистиллированной воды и нагревают до кипения.

В кипящую воду добавляют 5 капель 2% раствора хлорида железа (III) и продолжают нагревание до появления красно-бурой окраски.

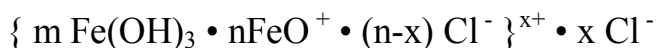
Схема реакции:



Поверхностные молекулы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вступают в химическое взаимодействие с HCl :



Строение мицеллы:



Определение знака заряда коллоидной частицы

На фильтровальную бумагу наносят пипеткой каплю золя. Определяют знак коллоидных частиц, имея в виду, что поверхность волокон бумаги при смачивании водой и водными растворами заряжается отрицательно.

Наблюдают пробирку с золем в проходящем и отраженном свете.

Доказывают, что полученный раствор является коллоидным.

Коагуляция гидрозоля

В три пробирки наливают по 2 мл золя гидроксида железа (III). По каплям из пипетки приливают в пробирки растворы солей с концентрацией 0,1 моль/л, в первую пробирку - NaCl, во вторую – Na₂SO₄, в третью – Na₂HPO₄.

Определяют число капель каждого раствора, которое требуется, чтобы вызвать появление мути, т.е. начало процесса коагуляции.

Сравнивают коагулирующее действие растворов электролитов.

Защитное действие лиофильных коллоидов

В три пробирки наливают по 5 мл золя гидроксида железа (III) и добавляют в первую – 1 мл 0,5 % раствора желатина, во вторую столько же раствора крахмала этой же концентрации, а третья пробирка – контрольная. В каждую пробирку по каплям из пипетки приливают раствор Na₂SO₄ с концентрацией 0,1 моль/л. Определяют число капель раствора Na₂SO₄, которое требуется, чтобы вызвать появление мути, т.е. начало процесса коагуляции.

Сопоставляют защитное действие желатина и крахмала.

Опыт 3. Получение гидрозоля серебра методом восстановления.

В пробирку наливают приблизительно 10 мл дистиллированной воды и добавляют 4-5 капель 0,1% раствора нитрата серебра.

Полученный раствор нагревают до кипения и по каплям, с интервалами в 1 минуту, добавляют свежеприготовленный 1% раствор танина до появления устойчивой желтой окраски. Определяют знак заряда коллоидной частицы.

Наблюдают пробирку с золем в проходящем и отраженном свете. Доказывают, что полученный раствор является коллоидным.

Опыт 4. *Получение гидрозоля гексацианоферрата (II) меди методом обмена.*

В пробирку отбирают равные объемы растворов сульфата меди (II) с концентрацией 0,006 моль/л и гексацианоферрата (II) калия с концентрацией 0,001 моль/л. Определяют знак заряда коллоидной частицы.

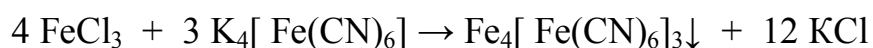
Наблюдают пробирку с золем в проходящем и отраженном свете.

Доказывают, что полученный раствор является коллоидным. Приводят химизм процесса.

Получение золей методом диспергирования

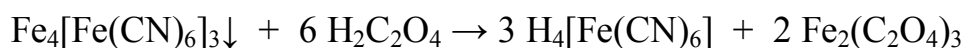
Опыт 5. *Получение гидрозоля берлинской лазури методом пептизации.*

В пробирку наливают приблизительно 1 мл 0,05 моль/л раствора хлорида железа (III) и 1 мл насыщенного раствора гексацианоферрата(II) калия.

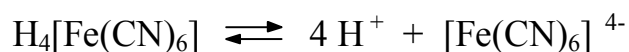


Полученный осадок отфильтровывают и промывают на фильтре до удаления избытка гексацианоферрата(II) калия. К оставшемуся на фильтре промытому осадку берлинской лазури добавляют 2-3 мл раствора щавелевой кислоты. При этом образуется синий золь берлинской лазури.

При добавлении щавелевой кислоты поверхностные молекулы осадка вступают в реакцию:



В результате диссоциации кислоты образуются ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, имеющие сродство с поверхностью частиц осадка берлинской лазури.



Их адсорбция на агрегатах берлинской лазури ведет к получению мицелл:



Определяют знак заряда коллоидной частицы. Наблюдают полученный золь в проходящем и отраженном свете. Доказывают, что полученный раствор является коллоидным.

Результаты всех опытов обобщают в таблицах по форме:

Опыт	Золь	Метод получения	Внешний вид золя в проходящем и отраженном свете	Метод очистки
1				
2				
3				

Опыт	Химические реакции, лежащие в основе получения золь	Схемы строения мицелл

Опыт 6. Пептизация осадка гидроксида железа (III) электролитами.

В пробирку наливают 5 мл раствора 0,5 моль/л хлорида железа (III) и прибавляют по каплям раствор аммиака до полного осаждения гидроксида железа (III). Полученный осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ заливают дистиллированной водой, перемешивают и дают ему отстояться. Жидкость над осадком осторожно сливают. Процесс повторяют до полного удаления аммиака. К промытому осадку добавляют 10 мл дистиллированной воды и перемешивают до получения взвеси, которую разливают поровну в три пробирки. В первую пробирку добавляют 5-10 капель насыщенного раствора FeCl_3 , во вторую – 10-15 капель 1 моль/л раствора HCl . Третью пробирку оставляют для сравнения. Содержимое

каждой пробирки тщательно перемешивают и через 10 минут проводят наблюдения. Результаты наблюдений записывают в таблицу по форме:

Пробирка	Внешний вид содержимого пробирки	Добавленный электролит	Наблюдаемые изменения	Вид пептизации	Формула мицеллы
1					
2					
3					

Приводят химизм процесса.

7.4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как классифицируют дисперсные системы по размеру частиц дисперсной фазы?
2. Какие системы называют коллоидными? Назовите две основные группы методов получения коллоидных растворов, сформулируйте их сущность.
3. Назовите методы очистки коллоидных растворов от примесей: а) растворенных низкомолекулярных веществ, б) грубодисперсных частиц.
4. Что такое диализ? Для каких целей его применяют? От каких факторов зависит скорость диализа?
5. Напишите формулу мицеллы золя иодида серебра, полученного добавлением 40 мл раствора AgNO_3 с концентрацией 0,02 моль/л к 50 мл раствора KI с концентрацией 0,001 моль/л. Каким методом получен золь?
6. Назовите методы определения знака заряда частиц.
7. Что называется агрегативной и кинетической устойчивостью зольей?
8. Какое явление называется коагуляцией? В чем выражаются видимые признаки коагуляции?
9. Воздействием каких факторов можно вызвать коагуляцию лиофобных зольей?

10. Что называется порогом коагуляции? В каких единицах выражается его величина?
11. Что такое коагулирующая способность электролита? От каких факторов зависит ее величина?
12. Какие ионы электролитов Na_2SO_4 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ являются коагулирующими для гидрозоля гидроксида железа (III), полученного методом гидролиза?
13. Определите знак заряда коллоидных частиц, если при его коагуляции электролитами получены следующие пороги коагуляции (в ммоль/л): $C(\text{KNO}_3) = 300$; $C(\text{MgCl}_2) = 320$; $C(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,6$.
14. Какой из электролитов: Na_2SO_4 или MgCl_2 будет обладать большей коагулирующей способностью для золя иодида серебра, полученного смешением равных объемов раствора иодида серебра с концентрацией 0,01 моль/л и раствора иодида калия с концентрацией 0,015 моль/л?
15. Какое явление называют пептизацией? Чем отличается химическая пептизация от адсорбционной?
16. Напишите формулу мицеллы гидроксида алюминия, полученного из осадка пептизацией раствором гидроксида натрия.

7.5. ГРУБОДИСТЕРНЫЕ СИСТЕМЫ.

ЭМУЛЬСИИ

Эмульсиями называются гетерогенные системы из несмешивающихся жидкостей, состоящие из мельчайших капелек одной жидкости с размерами $10^{-6} - 10^{-4}$ м (дисперсная фаза), распределенных в другой жидкости (дисперсионная среда).

К эмульсиям относится ряд важнейших жиросодержащих продуктов питания: молоко, сливки, сметана, сливочное масло, маргарин, майонез и др. Нерастворимые в воде жидкие растительные и твердые животные жиры,

попадая в организм, переводятся в эмульгированное состояние под действием желчных кислот. Затем капельки водной эмульсии жира подвергаются воздействию ферментов желудочного сока и при большой поверхности соприкосновения с желудочным соком они легко усваиваются организмом.

Эмульсии образуются из двух несмешивающихся жидкостей, сильно различающихся по полярности. Практически всегда одной из жидкостей является вода (полярная жидкость), а другой – какая-либо неполярная жидкость, обычно называемая маслом.

Эмульсии относятся к лиофобным дисперсным системам, поэтому они требуют присутствия стабилизатора, который называется эмульгатором. Хорошими эмульгаторами являются ПАВ, ВМС, дифильные молекулы которых, адсорбируясь на границе раздела масло/вода и ориентируясь в соответствии с правилом уравнивания полярностей, снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз. При этом вокруг мельчайших капелек дисперсной фазы образуется прочный слой из молекул эмульгатора, который увеличивает сродство дисперсной фазы к дисперсионной среде, т.е. лиофилизируют эмульсию.

Образование эмульсии типа М/В или В/М не зависит от соотношения объемов жидкостей, а определяется природой *эмульгатора*. Дисперсионной средой всегда является та жидкость, в которой хорошо растворим эмульгатор. Если эмульгатор хорошо растворим в воде, то образуется эмульсия типа М/В, если он растворим в масле, то - эмульсия типа В/М. Так, желчные кислоты, хорошо растворимые в воде, являются эмульгатором для жиров, попадающих в организм, и образуют эмульсии типа М/В.

Тип эмульсии можно установить: а) измерением электрической проводимости (для эмульсий М/В характерна высокая электрическая проводимость а для эмульсий В/М – низкая); б) смешение с избытком полярной или неполярной жидкости; в) окрашивание водорастворимыми или

жирорастворимыми красителями; г) по смачиванию гидрофобной или гидрофильной поверхности.

Агрегативная устойчивость эмульсий обеспечивается присутствием эмульгатора. Понижение агрегативной устойчивости эмульсии приводит к самопроизвольному слиянию капелек дисперсной фазы – *коалесценции*. Коалесценция, в свою очередь, может привести к разделению эмульсии на два жидких слоя. В разбавленных эмульсиях, стабилизированных ионогенными ПАВ, коалесценция может быть вызвана теми же факторами, что и коагуляция лиофобных коллоидных растворов.

Эмульсии относятся к седиментационно-неустойчивым системам.

Эмульсии широко распространены в природе и играют большую роль в практической медицине. Многие лекарства готовят в виде эмульсий. Как правило, внутрь принимают эмульсии типа М/В, а наружные лекарственные препараты представляют собой эмульсии типа В/М.

7.6. Лабораторная работа № 2

ПОЛУЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ. ОБРАЩЕНИЕ ФАЗ ЭМУЛЬСИЙ. ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЭМУЛЬСИЙ.

Цель: Научиться получать эмульсии, определять их тип различными методами. Провести обращение фаз эмульсии. Убедиться в справедливости правила Банкрофта. Исследовать агрегативную и седиментационную устойчивость эмульсий.

Оборудование. Пробирки, парафинированные пластинки, пипетки.

Реактивы. Дистиллированная вода; раствор мыла с массовой долей 5%; подсолнечное масло, (бензин, ацетон); жирорастворимый краситель «Судан»; раствор CaCl_2 с массовой долей 2%.

Опыт 1. Приготовление эмульсии.

В пробирку налейте 10 мл дистиллированной воды и прибавьте 5 мл какой-либо органической жидкости, малорастворимой в воде (бензин, ацетон, подсолнечное масло). Сильным встряхиванием перемешайте смесь. Запишите наблюдения в отчет.

Добавляют в пробирку 3 мл раствора мыла с массовой долей 5% (или несколько капель шампуня). Снова встряхните. Запишите наблюдения. Как быстро происходит расслоение эмульсии после прекращения взбалтывания.

Опыт 2. Определение типа эмульсии.

Определяют экспериментально тип полученной эмульсии, используя следующие методы: а) метод разбавления водой; б) метод смачивания гидрофобной поверхности; в) метод окрашивания жирорастворимым красителем.

Методы определения типа эмульсии

Метод	Тип эмульсии	
	М/В	В/М
1. Метод разбавления водой.	Смешивается с водой.	Не смешивается с водой.
2. Метод парафинированной пластинки.	Не растекается.	Растекается.
3. Инструментальный метод измерения электропроводности эмульсии.	Проводит электрический ток.	Не проводит.
4. Избирательное окрашивание одной из фаз эмульсии. Метиленовая синь - водорастворимый краситель. Судан III – жирорастворимый краситель.	Метиленовая синь окрашивает дисперсионную среду. Судан III окрашивает дисперсную фазу.	Метиленовая синь окрашивает дисперсную фазу Судан III окрашивает дисперсионную среду.

Делают вывод о типе полученной эмульсии и дают объяснение с помощью правила Банкрофта.

Опыт 3. Обращение фаз эмульсии.

К эмульсии, стабилизированной мылом, добавляют по каплям при встряхивании 1 мл раствор CaCl_2 с массовой долей 2%. Определяют тип вновь полученной эмульсии с использованием перечисленных ранее методов.

7.7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое коалесценция? Каковы ее причины?
2. Какие вам известны типы эмульгаторов? Объясните стабилизирующее действие раствора мыла на эмульсию.
3. Какие факторы устойчивости играют главную роль при применении в качестве эмульгаторов растворов ПАВ и ВМС?
4. От каких факторов зависит тип образующейся эмульсии?
5. Перечислите области практического использования эмульсий.
6. Почему лекарственные препараты для внутреннего применения готовят в виде эмульсии типа М/В, а для наружного применения – в виде эмульсий типа В/М?

8. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев О.С. Исследовательский практикум по общей химии. Учебное пособие. М.: издательство МГУ, 1994. – 480 с.
2. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Под редакцией В.А. Попкова, А.В. Бабкова – М.: Высшая школа, 2001. – 237 с.
3. Бабков А.В., Горикова Г.Н., Кононов А.М. Практикум по общей химии с элементами количественного анализа. М.: Высшая школа, 1978. – 239 с.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ В ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ.....	3
1.1. Инструкция по технике безопасности для предотвращения несчастных случаев	3
1.2. Медицинская помощь	4
1.3. Правила работы с посудой, применяемой в объемном анализе	6
1.4. Правила оформления лабораторного отчета.....	7
1.5. Методы получения химической информации.....	8
2. ВВЕДЕНИЕ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ (ОБЪЁМНЫЙ) АНАЛИЗ.....	11
2.1. Основные понятия, определения, используемые в титриметрическом анализе	11
2.2. Способы выражения концентрации растворов и расчеты в объемном анализе	12
2.3. Приготовление титрантов в объемном анализе	15
2.4. Проведение титрования.....	16
2.5. Приёмы титрования.....	16
2.6. Классификация методов объёмного анализа по типу реакции, лежащей в основе титрования	17
2.7. Задачи для самостоятельного решения	18
3. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ	19
3.1. Медико-биологическое значение темы	19
3.2. Метод нейтрализации и его применение в медико-санитарной практике	19
3.3. Лабораторная работа № 1 Ацидиметрия.....	25
3.4. Лабораторная работа № 2 Алкалиметрия.....	28
3.6. Задачи для самостоятельного решения	32
4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ	33
4.1. Медико-биологическое значение темы	33
4.2. Редоксиметрия	34
4.3. Лабораторная работа № 1 Перманганатометрия	39
4.4. Иодометрия	45
4.5. Лабораторная работа № 2 Иодометрия	45
4.6. Контрольные вопросы.....	48
4.7. Задачи для самостоятельного решения	49

5. МЕТАЛЛО-ЛИГАНДНЫЕ РЕАКЦИИ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ.	50
5.1. Медико-биологическое значение темы	50
5.2. Комплексные соединения	51
5.2. Лабораторная работа № 1 Изучение реакций комплексообразования с неорганическими лигандами.....	53
5.3. Метод комплексонометрии	58
5.4. Лабораторная работа № 2 Комплексонометрия.....	60
5.5. Контрольные вопросы.....	63
5.6. Задачи для самостоятельного решения	63
6. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ	64
6.1. Медико-биологическое значение темы	64
6.2. Адсорбция	65
6.3. Лабораторная работа № 1 Влияние различных факторов на адсорбцию из растворов.....	70
6.4. Контрольные вопросы.....	71
6.5. Лабораторная работа № 2 Разделение смеси новокаина и анестезина методом тонкослойной хроматографии	72
6.6. Контрольные вопросы.....	73
7. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.	74
7.1. Медико-биологическое значение темы	74
7.2. Коллоидно-дисперсные системы.....	75
7.3. Лабораторная работа № 1 Получение коллоидных растворов и изучение их свойств.....	85
7.4. Контрольные вопросы.....	90
7.5. Грубодисперсные системы. эмульсии	91
7.6. Лабораторная работа № 2 Получение эмульсий. Обращение фаз эмульсий. Изучение свойств эмульсий.....	93
7.7. Контрольные вопросы.....	95
8. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	96

Учебное издание

Передерина Ирина Александровна

Дьякова Александра Сергеевна

Тверякова Елена Никитична

Быстрова Марина Олеговна

Юсубов Мехман Сулейманович

Учебное пособие

Отпечатано в авторской редакции

Редакционно-издательский отдел СибГМУ

634050, г. Томск, пр. Ленина, 107

тел. 8(382-2) 51-57-08

факс. 8(382-2) 51-53-15

E-mail: bulletin@bulletin.tomsk.ru

Подписано в печать 16.09.2010 г.

Формат 60x84^{1/16}. Бумага офсетная.

Печать ризограф. Гарнитура «Times». Печ. лист. 5,75

Тираж 200 экз. Заказ № 224

Отпечатано в лаборатории оперативной полиграфии СибГМУ

634050, Томск, ул. Московский тракт, 2