

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
УЛЬЯНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Е. Н. Калюкова

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ **АНАЛИЗА**

Учебное пособие для студентов нехимических
специальностей технических вузов

Ульяновск 2008

УДК 54 (075)

ББК 24.4 я 7

К

Утверждено редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия

Рецензент канд. хим. наук Давыдова О. А. (УлГУ)

канд. биол. наук Климентова Е. Г. (УлГУ)

Калюкова, Е.Н.

К Титриметрические методы анализа: Учебное пособие / Е.Н. Калюкова. – Ульяновск: УлГТУ, 2008. – 108 с.

Пособие написано в соответствии с рабочей программой курса «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов, обучающихся по специальности «Инженерная защита окружающей среды»

Работа подготовлена на кафедре «Химия»

Электронное издание

Системные требования:

PC не ниже класса Pentium I;
32 Mb RAM; свободное место на HDD 16 Mb;

Windows 95/98;
Adobe Acrobat Reader;

мышь.

КАЛЮКОВА Евгения Николаевна

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие

Ульяновский государственный технический университет,
432027, Ульяновск, Сев. Венец 32.

© Оформление. УлГТУ. 2008

© Е.Н. Калюкова, 2007

СОДЕРЖАНИЕ

1. Титриметрический или объемный метод анализа	4
1.1. Сущность метода и его достоинства.....	4
1.2. Методы титрования.....	5
1.3. Способы проведения титрования.....	5
1.4. Растворы, применяемые в титриметрических методах анализа.....	6
2. Кислотно-основное титрование в водном растворе	8
2.1. Лабораторная работа. Кислотно-основное титрование в водном растворе.....	12
2.2. Примеры решения задач по кислотно-основному титрованию.....	20
2.3. Задания для самостоятельной работы.....	26
3. Буферные системы	28
3.1. Лабораторная работа. Буферные растворы. Свойства буферных растворов.....	30
3.2. Примеры решения задач по теме "Буферные растворы".....	36
3.3. Задания для самостоятельной работы.....	42
4. Осадительное титрование	43
4.1. Методы осадительного титрования (осаждения).....	43
4.2. Методы осадительного титрования.....	46
4.2.1. Лабораторная работа. Приготовление растворов - титрантов.....	46
4.3. Методы осадительного титрования. Метод прямого титрования.....	49
4.3.1. Лабораторная работа. Аргентометрическое титрование. Определение ионов хлора по методу Мора.....	49
4.3.2. Лабораторная работа. Аргентометрическое титрование. Определение хлоридов по методу Фаянса.....	51
4.3.3. Лабораторная работа. Тиоцианометрическое титрование. Определение серебра по методу Фольгарда	53
4.3.4. Лабораторная работа. Меркурометрическое титрование. Определение содержания ионов хлора.....	54
4.4. Методы осадительного титрования. Метод обратного титрования.....	56
4.4.1. Лабораторная работа. Определение хлоридов, бромидов и иодидов.....	56
4.5. Примеры решения задач по осадительному титрованию.....	58
4.6. Задания для самостоятельной работы.....	63
5. Методы комплексообразования. Комплексометрическое титрование	64
5.1. Метод комплексометрии.....	64
5.2. Комплексометрическое титрование. Определение жесткости воды.....	68
5.2.1. Лабораторная работа. Приготовление стандартных растворов комплексометрического титрования.....	68
5.2.2. Лабораторная работа. Определение жесткости воды.....	71
5.3. Примеры решения задач по комплексометрическому титрованию	74
5.4. Задания для самостоятельной работы.....	76
6. Окислительно-восстановительное титрование	78
6.1. Реакции окисления-восстановления.....	78
6.2. Лабораторная работа. Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия.....	86
6.3. Примеры решения задач по окислительно-восстановительному титрованию.....	93
6.4. Задания для самостоятельной работы.....	99
Библиографический список	101
Приложение	102

1. Титриметрический или объемный метод анализа

1.1. Сущность метода и его достоинства

Титриметрический или объемный метод анализа является одним из методов количественного анализа. В основе этого метода лежит точное измерение объемов растворов двух веществ, реагирующих между собой. Количественное определение с помощью титриметрического метода анализа выполняется довольно быстро, что позволяет проводить несколько параллельных определений и получать более точное среднее арифметическое. В основе всех расчетов титриметрического метода анализа лежит закон эквивалентов.

По характеру химической реакции, лежащей в основе определения вещества, методы титриметрического анализа подразделяют на следующие группы: метод нейтрализации или кислотно-основного титрования; метод окисления-восстановления; метод осаждения и метод комплексообразования.

Титрование – это постепенное прибавление титрованного раствора реагента (титранта) к анализируемому раствору для определения точки эквивалентности.

Титриметрический метод анализа основан на измерении объема реагента точно известной концентрации, затраченного на реакцию взаимодействия с определяемым веществом.

Точка эквивалентности – момент титрования, когда достигнуто эквивалентное соотношение реагирующих веществ.

Достигнув точки эквивалентности, титрование заканчивают и отмечают объем раствора, пошедший на данную реакцию. Следовательно, в титриметрическом методе анализа первостепенное значение имеет точное определение точки эквивалентности. Точку эквивалентности (т.э.) определяют по изменению окраски индикатора (химического индикатора) или с помощью инструментальных индикаторов, приборов фиксирующих изменение какого-то свойства среды в процессе титрования.

Индикаторы – это вещества, которые изменяют свое строение и физические свойства при изменении среды. В области точки эквивалентности индикатор изменяет свой цвет, образует осадок или вызывает какой-то другой наблюдаемый эффект.

Индикаторы – это вещества, которые позволяют с известной степенью достоверности установить конечную точку титрования (к.т.т.).

При правильном выборе индикатора точка эквивалентности (т.э.) должна совпадать с конечной точкой титрования (к.т.т.). На практике между этими точками наблюдается некоторая разница. Чтобы погрешность титрования была минимальной, необходимо чтобы разница между точкой эквивалентности и точкой конца титрования тоже была минимальной.

К реакциям, применяемым в количественном объемном анализе, предъявляют следующие требования:

1. Реакция должна протекать в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции и должна быть практически необратима. Результат

реакции должен отражать количество анализируемого вещества. Константа равновесия реакции должна быть больше 10^8 .

2. Реакция должна протекать без побочных реакций, иначе нельзя применять закон эквивалентов: $C_1(1/z \cdot X) \cdot V_1(p\text{-ра } X) = C_2(1/z \cdot Y) \cdot V_2(p\text{-ра } Y)$

3. Реакция должна протекать с достаточно большой скоростью, т.е. за 1-3 секунды. Это главное достоинство титриметрического анализа.

4. Должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности. Окончание реакции должно определяться достаточно легко и просто.

Достоинства титриметрического анализа:

- 1) быстрота определения;
- 2) простота оборудования;
- 3) возможность автоматизации;
- 4) точность – относительная погрешность 0,1 – 0,01 %.

Титриметрический метод анализа используется для определения неорганических и органических веществ. Титрование можно проводить в водных и неводных средах.

1.2. Методы титрования

В титриметрическом методе анализа используются различные типы химических реакций. В зависимости от характера применяемой химической реакции различают следующие методы титриметрического анализа:

- кислотно-основное титрование;
- осадительное титрование или осаждение;
- комплексометрическое титрование или комплексометрия;
- окислительно-восстановительное титрование или редоксиметрия.

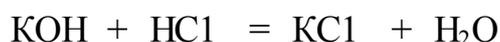
По применяемым реагентам титриметрические методы анализа подразделяются на следующие виды:

- ацидометрическое титрование (титрант кислота – HCl или H₂SO₄);
- алкалиметрическое титрование (титрант – щелочь – NaOH или Ba(OH)₂);
- перманганатометрическое титрование (титрант – KMnO₄);
- хроматометрическое титрование (титрант - K₂Cr₂O₇);
- йодометрическое титрование (титрант I₂ или KI) и т.д.

1.3. Способы проведения титрования

Титрование можно выполнить различными способами. И поэтому различают: **прямое, обратное и заместительное** титрование.

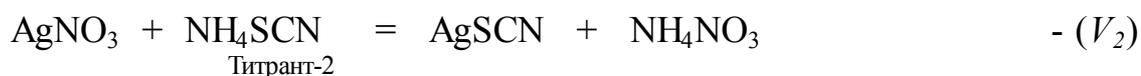
Прямое титрование – к раствору определяемого вещества (KOH) добавляют небольшими порциями титрант – HCl (рабочий раствор).



Определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом. В этом случае закон эквивалентов можно записать следующим образом:

$$v(1/z^* KOH) = v(1/z^* HCl)$$

Обратное титрование – используют два титранта. Сначала к анализируемому раствору добавляют избыток одного титрованного раствора – титранта-1 ($AgNO_3$). Не прореагировавший титрант-1 оттитровывают другим стандартным раствором – титрантом-2 (NH_4SCN). Количество израсходованного титранта-1 на взаимодействие с определяемым веществом определяют по разнице между добавленным объемом (V_1) и объемом (V_2), пошедшим на титрование титранта-2.



При использовании обратного титрования закон эквивалентов можно записать таким образом:

$$v(1/z^* NaCl) = v(1/z^* AgNO_3) - v(1/z^* NH_4SCN)$$

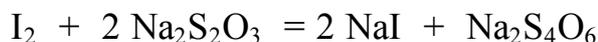
$$v(1/z^* NaCl) = C(1/z^* AgNO_3) \cdot V_1 - C(1/z^* NH_4SCN) \cdot V_2$$

если титрантов равны $C(1/z^* AgNO_3) = C(1/z^* NH_4SCN)$, то:

$$v(1/z^* NaCl) = C(1/z^* AgNO_3) \cdot \Delta V$$

где: $\Delta V = V_1 - V_2$.

Заместительное титрование – применяют в тех случаях, когда прямое или обратное титрование вещества невозможно или вызывает затруднение, т.е. непосредственная реакция исследуемого вещества и реагента не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к реакциям, применяемым в титриметрии. К определяемому веществу добавляют какой-либо реагент, при взаимодействии с которым количественно выделяется продукт реакции. А затем продукт реакции титруют подходящим титрантом.



Закон эквивалентов для заместительного титрования можно записать так:

$$v(1/z^* K_2Cr_2O_7) = v(1/z^* I_2) = v(1/z^* Na_2S_2O_3)$$

Согласно закону эквивалентов, количество вещества эквивалента определяемого вещества и продукта реакции одинаковы. Поэтому расчет можно выполнять, считая, что никакой промежуточной реакции не было:

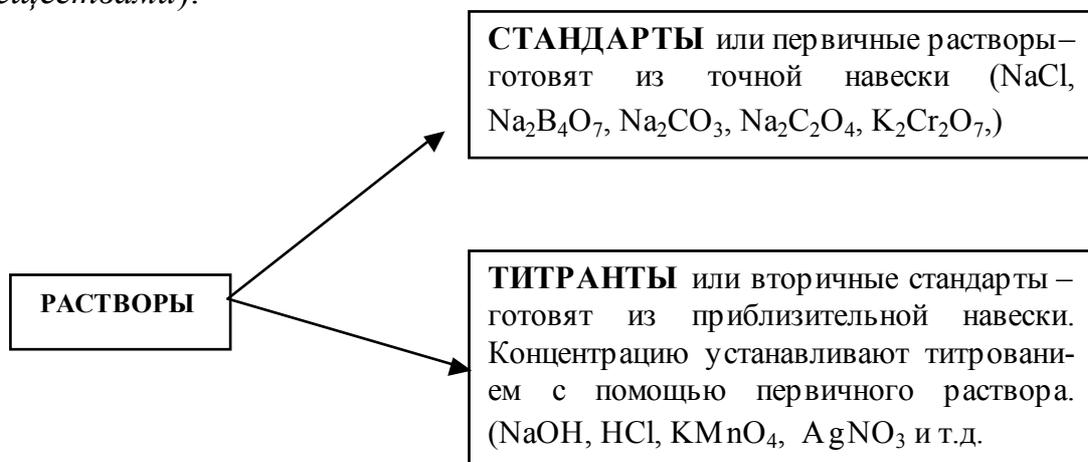
$$v(1/z^* K_2Cr_2O_7) = v(1/z^* Na_2S_2O_3)$$

1.4. Растворы, применяемые в титриметрических методах анализа

При проведении титриметрического анализа применяют растворы реактивов с точной концентрацией.

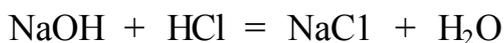
Растворы реактивов с точной концентрацией называют **титрантами** (вторичными стандартными или рабочими растворами).

Концентрацию **титрантов** устанавливают с помощью специальных веществ, называемых **стандартами** (первичными стандартами или установочными веществами).

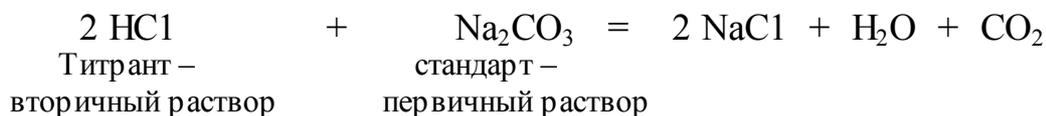


Процесс определения концентрации вторичного стандартного раствора титрованием по первичному стандартному раствору называется **стандартизацией раствора**.

Например, при титровании щелочи используют соляную кислоту, которая является титрантом или вторичным раствором:



Концентрацию раствора HCl устанавливают по точной навеске стандарта – соды Na_2CO_3 или буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (первичного раствора)



Концентрацию титранта можно устанавливать *методом отдельных навесок* или *методом пипетирования*.

К стандартам предъявляются определенные требования. Они должны иметь:

1. *большую молярную массу, так как это снижает ошибку при взвешивании;*
2. *постоянный состав, отвечающий определенной формуле и не изменяющейся при хранении, высушивании, взвешивании;*
3. *они должны легко очищаться кристаллизацией;*
4. *быть устойчивыми к окислению, не поглощать влагу и CO_2 из воздуха.*

Для приготовления титрантов и растворов стандартов применяют также специальные стандарт-титры – **фиксаналы**. **Фиксанал** – раствор или сухое вещество, запаянное в ампулу, с точно известной концентрацией.

Как правило, количество вещества эквивалента в ампуле равно 0,1 моль/л. Растворение содержимого фиксанала в мерной колбе позволят сразу получать титрованный раствор, это значительно сокращает время на приготовление титрованного раствора.

При проведении количественного анализа необходимо:

- все процедуры анализа проводить с особой точностью и аккуратностью;
- объем растворов замеряют с точностью до $0,01 - 0,02 \text{ см}^3$;
- титрант используют с концентрацией $0,1 \text{ н.}$;
- навески веществ берут с точностью до четвертого знака и не менее $0,2 \text{ г}$;
- необходимо проводить калибровку и настройку приборов;
- результаты анализа подвергают математической обработке.

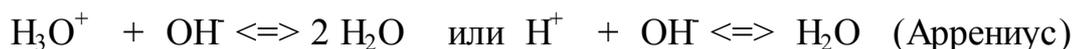
Правила титрования

1. Следует устанавливать титр стандартного раствора и применять один и тот же раствор в присутствии одного и того же индикатора.
2. Для титрования следует брать всегда одно и то же количество индикатора и повторять титрование определяемого вещества несколько раз до тех пор, пока не будут получены три близко сходящихся результата.
3. Необходимо брать, как правило, не более 1-2 капель индикатора, не забывая о том, что индикаторы, применяемые в методе нейтрализации, сами являются кислотами или основаниями. На их нейтрализацию также расходуется часть раствора титранта.
4. Всегда следует титровать до одного и того же оттенка окраски раствора, используя для титрования по возможности одинаковые объемы титруемого раствора.
5. Необходимо выбирать такой индикатор, который изменяет свой цвет вблизи точки эквивалентности.

2. Кислотно-основное титрование в водном растворе

Кислотно-основное титрование широко применяется при мониторинге объектов окружающей среды. Промышленные стоки очень часто имеют кислую или щелочную среду. Закисление или защелачивание природных водоемов и почвы может приводить к необратимым последствиям, поэтому контроль за кислотно-основным балансом стоков имеет большое значение.

В методах кислотно-основного титрования основной является реакция передачи протона от титранта титруемому веществу или, наоборот, от титруемого вещества к титранту. Метод кислотно-основного титрования основан на использовании реакции нейтрализации между кислотой и основанием.

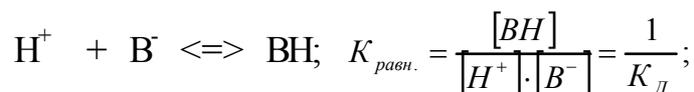


Реакция кислотно-основного взаимодействия

- протекает быстро,
- практически необратима,
- протекает строго стехиометрично,

т.е. удовлетворяет требованиям, предъявляемым к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе.

Возможность применения кислотно-основного титрования определяется по общей константе равновесия кислотно-основной реакции, которая должна быть больше 10^8 .



Если полнота связывания титруемого вещества 99,99 %, а остаток составляет 0,01 % или $1 \cdot 10^{-4}$ от исходного количества, принятого за единицу, то

$$K_{\text{равн.}} = \frac{1}{10^{-4} \cdot 10^{-4}} = 10^8$$

Таким образом, можно определить возможность проведения кислотно-основного титрования.



$$K_{\text{равн.}} = 1/K_{\text{д воды}} = 1/1,86 \cdot 10^{-16} = 5,4 \cdot 10^{15};$$



$$K_{\text{равн.}} = K_{\text{д к-ты}}/K_{\text{д воды}} = 1,78 \cdot 10^{-5}/1,86 \cdot 10^{-16} = 9,6 \cdot 10^{10};$$



$$K_{\text{равн.}} = 1/K_{\text{д C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 1/1,05 \cdot 10^{-10} = 0,95 \cdot 10^{10};$$



$$K_{\text{равн.}} = 1/K_{\text{д HCOOH}} = 1/1,78 \cdot 10^{-4} = 0,56 \cdot 10^4;$$

Полностью можно оттитровать: а) сильную кислоту сильным основанием; б) уксусную кислоту сильным основанием, в) фенолят-ион сильной кислотой. В этих случаях константа равновесия реакции больше чем 10^8 . Формиат-ион (г) полностью оттитровать сильной кислотой нельзя, так как константа равновесия реакции меньше чем 10^8 .

Растворы кислот и оснований, как правило, бесцветны, и реакции между ними не сопровождаются какими-то заметными внешними эффектами. Точка эквивалентности в кислотно-основном титровании определяется по изменению pH раствора. Поэтому для определения характера среды и для приблизительной оценки pH используют кислотно-основные индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы – это довольно сложные органические вещества, слабые электролиты, обладающие кислотными или основными свойствами. Существуют одноцветные (фенолфталеин) и двухцветные (метилоранж, лакмус) индикаторы.

В растворах кислотно-основных индикаторов одновременно имеют место равновесия, обусловленные диссоциацией молекул, и равновесия, связанные с внутримолекулярной перегруппировкой одних форм индикатора в другие, отличающиеся строением. Направление смещения равновесия будет зависеть от характера среды, в которую помещен индикатор.

Если индикатор является слабой кислотой, то уравнение его диссоциации можно записать следующим образом:



Ионизированная и неионизированная формы индикатора придают раствору различную окраску. В зависимости от характера среды равновесие в системе может смещаться в сторону молекулярной или ионной форм индикатора и от этого будет зависеть окраска раствора.

Это равновесие подчиняется закону действующих масс и характеризуется константой диссоциации индикатора:

$$K_{HInd} = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]}$$

При логарифмировании уравнения константы диссоциации индикатора получим:

$$pK_{HInd} = pH + \lg \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

Опытным путем установлено, что окраску одной формы индикатора на фоне другой можно различить при изменении соотношения $\frac{[HInd]}{[Ind^-]}$ от $\frac{1}{10}$ до $\frac{10}{1}$. Отсюда получаем границы интервала pH , в котором происходит изменение окраски раствора индикатора:

$$pH = pK_{HInd} \pm 1$$

Интервал pH , в котором индикатор изменяет свою окраску, называется интервалом перехода индикатора (ИП).

Чем сильнее индикатор как кислота (т.е. больше K_{HInd} и меньше pK), тем в более кислой области находится интервал перехода окраски индикатора и наоборот (Приложение. Таблица 3).

Если концентрации молекулярной и ионной форм индикатора равны $[Ind^-] = [HInd]$, то:

$$pH = pK_{HInd} = pT$$

Показатель титрования (pT) равен pH середины интервала перехода индикатора, когда 50 % молекул индикатора перешло из одной формы в другую, и концентрации обеих форм равны.

Таким образом, **pT** – оптимальное значение pH титруемого раствора, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски индикатора, свидетельствующее об окончании титрования.

Титрование различных кислот и оснований должно проводиться до определенных значений pH раствора. Для правильного определения точки эквивалентности нужно выбирать индикатор, у которого значение показателя титрования (pT) было как можно ближе к значению pH раствора в точке эквивалентности и совпадало со скачком на кривой титрования.

Процесс нейтрализации можно представить графически в виде кривой титрования, изображающей изменение pH титруемого раствора в зависимости от объема добавленного титранта. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение pH раствора, называемое скачком pH .

Скачок pH зависит от концентрации титруемого раствора и титранта, температуры раствора. При титровании также необходимо учитывать силу кислот и оснований.

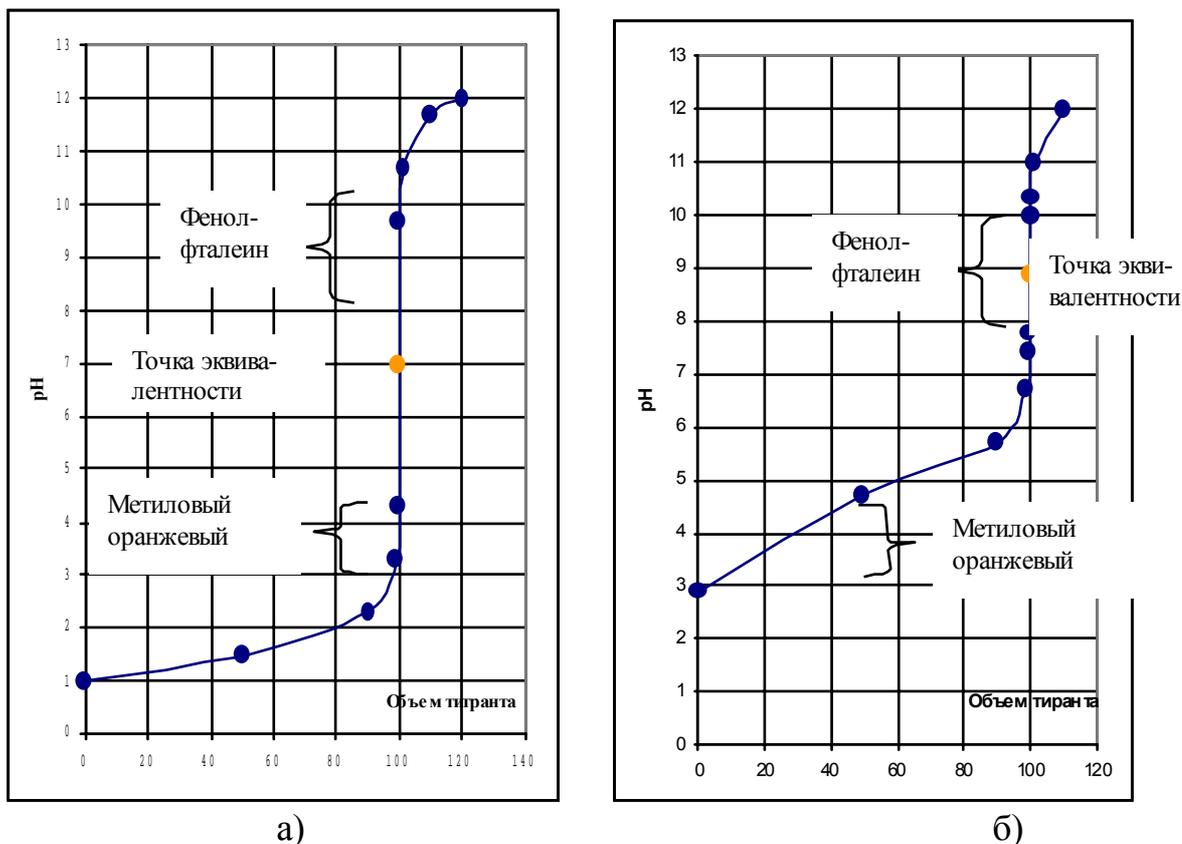


Рис. 2.1. Кривые титрования: а) сильной кислоты сильным основанием; б) слабой кислоты сильным основанием.

При титровании сильной кислоты сильным основанием в точке эквивалентности образуется соль, которая не подвергается гидролизу, поэтому pH раствора в точке эквивалентности совпадает с pH чистой воды и равен 7 (рис 2.1а). В этом случае точка нейтральности совпадает с точкой эквивалентности. Скачок титрования сильной кислоты сильным основанием находится в пределах от 4,3 до 9,7 pH (при концентрации реагирующих веществ 0,1 моль/л). Поскольку pH в точке эквивалентности равен 7, то в качестве индикатора можно использовать лакмус (pT лакмуса равно 7). Из графика видно, что для фиксирования точки эквивалентности в данном случае могут быть также использованы индикаторы: метиловый оранжевый ($pT = 4$) и фенолфталеин ($pT = 9$). При титровании интервалы перехода этих индикаторов попадают в область скачка pH на кривой титрования. Изменение окраски этих индикаторов происходит при объемах добавленной щелочи (99,9 мл и 100,1 мл), очень близких к объему, который соответствует точке эквивалентности.

При титровании слабой кислоты сильным основанием (рис. 2.1б) вид кривой титрования зависит еще и от константы диссоциации кислоты. В данном случае точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности.

Точка эквивалентности смещается в сторону более высоких значений pH (в щелочную область) из-за гидролиза соли, образующейся в точке эквивалентности. Скачок титрования уменьшается ($7,7 - 10,0$) и будет тем меньше, чем слабее титруемая кислота. При титровании слабой кислоты сильным основанием из рассмотренных в предыдущем случае индикаторов может быть использован только фенолфталеин. Кроме того, в данном случае могут быть использованы и такие индикаторы, как феноловый красный и тимолфталеин.

При титровании слабого основания сильной кислотой в точке эквивалентности образуется соль, гидролиз которой протекает по катиону. Поэтому при титровании раствора аммиака соляной кислотой точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности и смещается в кислую область ($pH = 5,1$). В этом случае точку эквивалентности можно определить с помощью индикаторов – метиловый оранжевый, метиловый красный или бромтимоловый синий.

При титровании слабой кислоты слабым основанием (и, наоборот) на кривой титрования получается маленький скачок титрования. Точка эквивалентности приближается к точке нейтральности. Значение константы равновесия реакции ($K = \frac{K_{к-ты} \cdot K_{осн.}}{K_{H_2O}}$) оказывается меньше чем 10^8 . Поэтому титрование слабых кислот слабыми основаниями не используют.

Таким образом, с помощью кривых титрования, по известному скачку титрования и интервалу перехода индикатора, можно подобрать индикатор, подходящий для данного титрования.

2.1. Лабораторная работа. Кислотно-основное титрование в водном растворе

Цель работы. Приобрести навыки расчета и приготовления растворов с заданной концентрацией для титриметрического анализа. Провести стандартизацию вторичного стандартного раствора титрованием по первичному стандартному раствору. Закрепить навыки титриметрического определения веществ на примере анализа раствора гидроксида натрия, содержащего примесь карбоната натрия.

Оборудование. Мерные цилиндры вместимостью 10 и 100 мл, мерная колба вместимостью 100 мл, воронка, набор ареометров, набор пипеток вместимостью 10 – 15 мл, бюретка вместимостью 25 мл, конические колбы для титрования вместимостью 50-100 мл, стакан для слива избытка раствора из бюретки.

Реактивы. Соляная кислота – исходный раствор с определенной массовой долей. Вода дистиллированная. Карбонат натрия, стандартный раствор 0,1000 н. Na_2CO_3 .

Индикаторы. Метиловый оранжевый 0,1 %-ный водный раствор; фенолфталеин 0,1 %-ный раствор в 60 %-ном этаноле.

Опыт 1. Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л методом разбавления

Получите у преподавателя задание. Измерьте ареометром плотность исходного раствора соляной кислоты. Для этого в мерный цилиндр вместимостью 100 мл налейте примерно 70 мл исходного раствора соляной кислоты. (Тяга!) Из набора ареометров выберите один (с плотностью немного выше, чем $1,0 \text{ г/см}^3$). Осторожно погрузите ареометр в цилиндр с кислотой. Если ареометр всплывает, то выберите ареометр с более высокой плотностью, если тонет – то нужно взять ареометр с меньшей плотностью. Вынув ареометр из раствора кислоты, промойте его водой из промывалки, протрите насухо фильтровальной бумагой и поставьте на место, в ящик для хранения ареометров.

По плотности исходного раствора (ρ_1), который используете для приготовления заданного раствора, определите массовую долю (ω_1) кислоты HCl в этом растворе (Приложение. Таблица 1).

Рассчитайте объем исходного раствора V_1 , который нужно взять для приготовления раствора объемом, равным V_2 , с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Вычислите молярную концентрацию, моляльность, титр раствора кислоты, который вам необходимо приготовить. Все данные внесите в таблицу 2.1. Правильность расчета проверьте у преподавателя.

Таблица 2.1

Экспериментальные и расчетные данные по приготовлению раствора соляной кислоты

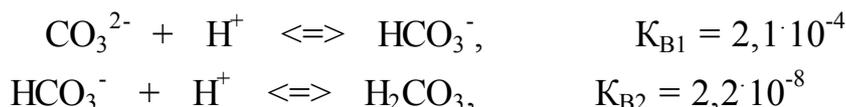
Вещество	Исходный раствор			Заданный раствор				
	Плотность раствора	Массовая доля раствора	Объем раствора	Объем раствора	Молярная концентрация эквивалента	Молярная концентрация	Моляльность	Титр
	ρ_1 г/мл	ω_1 %	V_1 мл	V_2 л	$C_2(1/z \cdot X)$ моль/л	$C_2(X)$ моль/л	$B(X)$ моль/кг	T г/мл
HCl								

Отмерьте мерным цилиндром или мерной пробиркой вычисленный объем V_1 , исходного, более концентрированного раствора. Перелейте его в мерную колбу вместимостью, соответствующей объему V_2 . Ополосните мерный цилиндр 1-2 раза дистиллированной водой, каждый раз, сливая воду в мерную колбу. Затем долейте в колбу дистиллированной воды до метки (последние 0,5 – 1 мл воды прибавляйте по каплям из пипетки или промывалки). Колбу плотно закройте пробкой и перемешайте полученный раствор, переворачивая колбу несколько раз. Приготовленный раствор сохраните для следующих опытов.

Опыт 2. Стандартизация раствора соляной кислоты по раствору карбоната натрия

Титриметрический метод применяется для определения более точных значений концентраций растворов различных веществ. В данной работе необходимо определить концентрацию соляной кислоты, приготовленной в опыте 1, т.е. провести стандартизацию вторичного стандартного раствора HCl титрованием по первичному стандартному раствору карбоната натрия Na_2CO_3 .

Ион CO_3^{2-} является остатком слабой двухосновной кислоты. В реакции нейтрализации играет роль сопряженного основания. Реакция нейтрализации карбонат-иона соляной кислотой протекает ступенчато:



При титровании солей слабых многоосновных кислот точка эквивалентности достигается в момент прибавления теоретически рассчитанного эквивалентного количества сильной кислоты. Кривая титрования Na_2CO_3 хлороводородной кислотой характеризуется двумя скачками титрования, соответствующим двум точкам эквивалентности (рис. 2.2).

Поэтому титровать соду кислотой можно до образования в растворе либо HCO_3^- , либо – H_2CO_3 . В первом случае карбонат натрия оттитровывают на половину, во втором – карбонат натрия оттитровывают полностью.

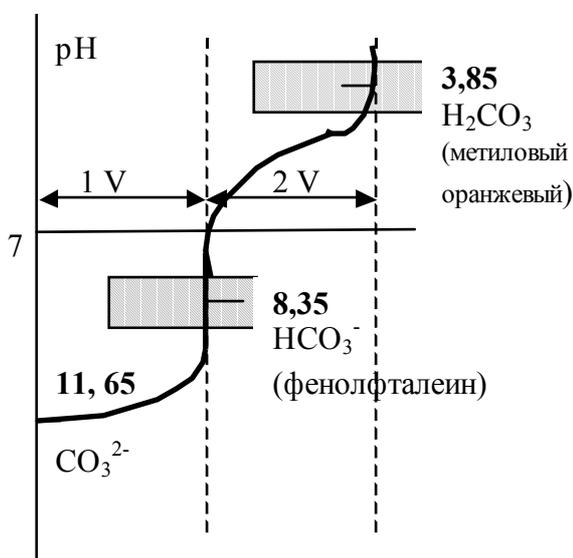


Рис. 2.2. Кривая титрования раствора соды соляной кислотой

В первой точке эквивалентности pH раствора будет иметь значение, равное 8,35 (индикатор – фенолфталеин). $[\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = \frac{1}{2}(6,6 + 10,3) = 8,35]$. Во второй точке эквивалентности pH раствора будет иметь значение, равное 3,85 (индикатор – метиловый оранжевый). $[\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ты}} = \frac{1}{2} 6,4 - \frac{1}{2} \lg 5 \cdot 10^{-2} = 3,85]$.

Если титрование соды проводят в присутствии фенолфталеина (до NaHCO_3), т.е. ион CO_3^{2-} нейтрализуется наполовину, а молярная концентрация эквивалента соли определена с учетом того, что фактор эквивалентности соли равен $\frac{1}{2}$, то для расчета концентрации кислоты в исследуемом растворе нужно

удвоить число миллилитров соляной кислоты, пошедшей на титрование этой соли ($V = 2V_1$).

При титровании по фенолфталеину фактор эквивалентности карбоната натрия (или иона CO_3^{2-}) можно брать, равен единице, так как на этой стадии к иону CO_3^{2-} присоединяется один протон и образуется ион HCO_3^- . Следовательно, молярная масса эквивалента карбоната натрия будет равна молярной массе соли. $M(1/z \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99$ г/моль. В этом случае молярная концентрация эквивалента соли будет равна молярной концентрации, поэтому для расчетов используется объем кислоты, пошедший на это титрование ($V = V_1$ – без удваивания).

Если титруют карбонат натрия в присутствии метилового оранжевого (до образования H_2CO_3), то оттитровывают весь карбонат натрия полностью. Для расчетов используют весь объем кислоты, израсходованный на данное титрование. В этом случае фактор эквивалентности соли равен $1/2$ и $M(1/z \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3) = 52,995$ г/моль.

Выполнение эксперимента. Основным оборудованием в титриметрическом методе анализа являются мерные пипетки и бюретки, мерные и конические колбы. Пипетка служит для измерения и переноса определенного объема жидкости. Для ее наполнения нижний конец пипетки опустите в жидкость (раствор соды) до дна сосуда и с помощью груши наберите жидкость в пипетку, следя за тем, чтобы кончик пипетки всё время находился в жидкости. Пипетку заполняют раствором так, чтобы жидкость в пипетке поднялась на 2-3 см выше метки, затем быстро закрывают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем, придерживая в то же время пипетку большим и средним пальцами. Далее ослабляют нажим указательным пальцем, жидкость начинает медленно вытекать из пипетки. Как только нижний мениск жидкости опустится до метки, палец снова плотно прижимают к верхнему отверстию пипетки.

Затем берут коническую колбу для титрования, в которую нужно перенести жидкость и вводят пипетку в колбу. Ставят ее на горлышко колбы, которую держат наклонно, отнимают указательный палец от отверстия пипетки и дают жидкости стечь вниз по стенке колбы.

Чистую бюретку ополосните раствором кислоты, а затем заполните ее с помощью воронки приготовленным раствором кислоты на 4-5 см выше нулевого деления. Избыток раствора кислоты слейте из бюретки так, чтобы в нижнем конце бюретки не осталось воздуха, и чтобы нижний мениск раствора кислоты установился на нулевом делении бюретки. После этого можно приступить к титрованию.

Пипеткой вместимостью 10,00 мл, отмерьте в три конические колбы раствор соды. В каждую колбу добавьте 20 мл дистиллированной воды и 1 – 2 капли метилоранжа. Поставьте одну из колб с содой под бюретку на лист белой бумаги так, чтобы носик бюретки находился внутри колбы. Одной рукой медленно приливайте кислоту в колбу из бюретки, а другой непрерывно перемешивайте раствор круговым движением колбы в горизонтальной плоскости. Место, куда попадает кислота, окрашивается в розовый цвет, при перемешивании розовая окраска исчезает, раствор снова окрашивается в желтый цвет. Когда этот переход станет довольно медленным, начинайте приливать

раствор кислоты по одной капле, тщательно перемешивая раствор. Титрование считается законченным, когда раствор соды от одной капли кислоты изменяет окраску из желтой в оранжевую.

Запишите объем раствора кислоты, пошедший на титрование с точностью до 0,1 мл. Отсчет делений бюретки ведите по нижней части мениска, глаз при этом должен находиться на уровне мениска. Первое титрование является ориентировочным.

Повторите титрование 2 – 3 раза. Кислоту в бюретке либо доводите до нулевого деления, доливая кислоту, либо, если позволяет объем кислоты, оставшейся в бюретке, доводите до ближайшего деления, от которого удобно вести отсчет, и продолжите титрование. Объемы израсходованной кислоты при титровании не должны отличаться больше чем на 0,2 мл.

При титровании с метиловым оранжевым удобно пользоваться свидетелем, т.е. раствором, который имеет окраску, до которой следует титровать исследуемый раствор. Для приготовления свидетеля в коническую колбу с помощью мерного цилиндра вносят 40 мл дистиллированной воды, одну каплю метилового оранжевого и 1-2 капли 0,1 м раствора кислоты до появления оранжевой окраски.

Из полученных значений объема кислоты, пошедшей на титрование соды, найдите среднее значение и вычислите молярную концентрацию эквивалента кислоты и титр раствора кислоты:

$$C(1/z * HCl) = \frac{V(p - pa Na_2CO_3) \cdot C(1/z * Na_2CO_3)}{V(кислоты)}$$

$$T(HCl) = \frac{C(1/z * HCl) \cdot M(1/z * HCl)}{1000}$$

$$T(HCl / Na_2CO_3) = \frac{m(Na_2CO_3)}{V(p - paHCl)} = \frac{T(HCl) \cdot M(1/z * Na_2CO_3)}{M(1/z * HCl)}$$

или

$$T(HCl / Na_2CO_3) = \frac{C(1/z * HCl) \cdot M(1/z * Na_2CO_3)}{10^3}$$

Полученные данные занесите в таблицу 2.2.

Таблица 2.2

Экспериментальные и расчетные данные стандартизации раствора соляной кислоты

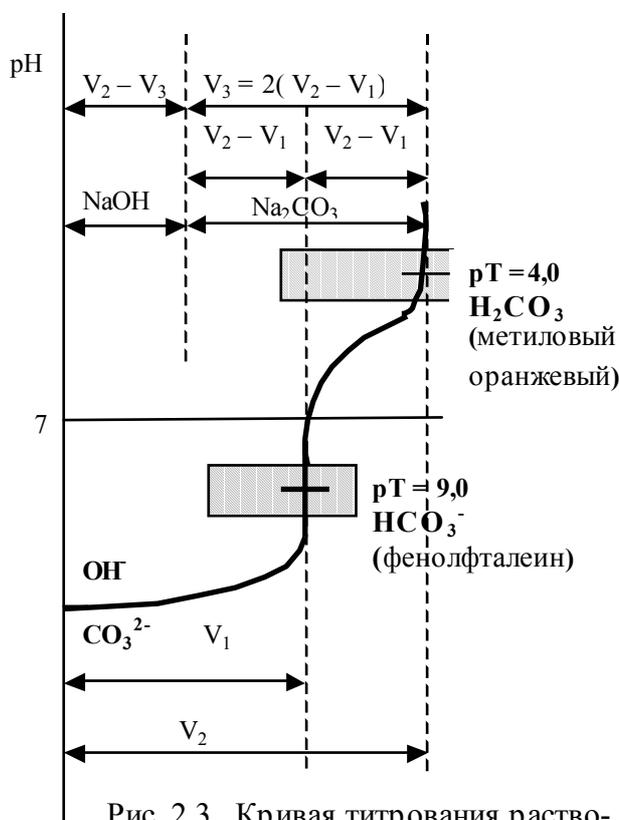
Но- мер опы- та	Объем раствора		Молярная концентрация эквивалента		Титр раствора кислоты	Титр раствора кислоты по Na ₂ CO ₃
	Соды	Кислоты	Соды	Кислоты		
	л	л	моль/л	моль/л	г/мл	г/мл
1						
2						
3						

Стандартизацию раствора соляной кислоты можно провести и с использованием индикатора фенолфталеин, титруя раствор соды кислотой до исчезновения окраски.

Опыт 3. Определение содержания гидроксида натрия и карбоната натрия при их совместном присутствии в растворе.

Растворы щелочей поглощают CO_2 и почти всегда содержат карбонаты в виде примесей. Карбонат-ион является двухкислотным основанием и поэтому последовательно присоединяет два иона водорода. Так как $K_{B1}/K_{B2} = 10^4$, то на кривой титрования ионов CO_3^{2-} кислотой наблюдается два скачка. Пользуясь двумя индикаторами можно наблюдать две точки эквивалентности. Если титровать смесь ионов CO_3^{2-} и OH^- раствором кислоты, используя индикатор фенолфталеин, то будет оттитрована вся щелочь и «наполовину» Na_2CO_3 до NaHCO_3 (V_1). Затем раствор дотитровывают кислотой в присутствии индикатора – метиловый оранжевый (V_2), при этом NaHCO_3 превращается в угольную кислоту (рис 2.3).

Выполнение эксперимента. Получите у преподавателя контрольный раствор, содержащий смесь ионов CO_3^{2-} и OH^- . Полученный раствор в мерной колбе разбавьте водой до метки и хорошо перемешайте. Бюретку заполните раствором соляной кислоты, приготовленным в опыте 1. В коническую колбу для титрования внесите мерной пипеткой 10,00 мл исследуемого раствора, добавьте 20 мл дистиллированной воды и 2 капли индикатора фенолфталеина



и титруете кислотой до исчезновения окраски от одной капли титранта.

Запишите первое значение объема (V_1). В колбу с раствором, оттитрованным по фенолфталеину, добавьте 1-2 капли индикатора метилового оранжевого и продолжайте титрование (кислоту в бюретку не добавлять!) до перехода желтой окраски раствора в оранжевую. Запишите второе значение объема (V_2). Таким образом, титруют не менее трех раз. Результаты трех титрований должны отличаться друг от друга не более чем на 0,1 – 0,2 мл. Результаты всех титрований запишите в лабораторный журнал.

Найдите средние значения V_1 и V_2 . Объем раствора кислоты, затраченный на первое титрование (V_1), эквивалентен содержащейся в растворе щелочи и половине всего количества карбоната, так как ион CO_3^{2-} при этом присоединяет лишь один ион водорода. Объем кислоты, затраченный на второе титрование ($V_2 - V_1$), эквивалентен половине имеющегося количества карбоната, так как на этой стадии ион HCO_3^- присоединяет второй протон. На реакцию с карбонатом на каждой стадии затрачиваются равные объемы кислоты. Поэтому всего на титрование карбоната идет объем кислоты $V_3 = 2(V_2 - V_1)$ мл. На нейтрализацию щелочи затрачивается объем кислоты $V_4 = V_2 - V_3$.

Рассчитайте V_3 и V_4 по найденным объемам затраченной кислоты, рассчитайте концентрацию анализируемого раствора по каждому веществу и их массу. (Таблица 2.3.).

$$C\left(\frac{1}{z} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V_3}{V_{\text{тит}}};$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(1/z \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(1/z \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_K}{1000}$$

$$C(1/z \cdot \text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V_4}{V_{\text{тит}}}$$

$$m(\text{NaOH}) = \frac{C(1/z \cdot \text{NaOH}) \cdot M(1/z \cdot \text{NaOH}) \cdot V_K}{1000}$$

Таблица 2.3

Результаты титрования смеси NaOH и Na₂CO₃

Номер опыта	Объем исходной смеси, мл	Концентрация кислоты, моль/л	Объем HCl, пошедший на титрование, мл				Молярная концентрация эквивалента, моль/л		Масса, г	
	$V_{\text{смеси}}$		$C(\text{HCl})$	V_1	V_2	V_3	V_4	Na ₂ CO ₃	NaOH	Na ₂ CO ₃
1										
2										
3										
Среднее										

Сформулируйте вывод, характеризующий результаты экспериментального определения содержания натрия карбоната и натрия гидроксида в контрольном растворе. Узнайте у преподавателя истинное значение масс веществ в растворе. Рассчитайте ошибки эксперимента. Объясните возможные причины ошибки.

Опыт 4. Определение содержания гидрокарбоната натрия и карбоната натрия при их совместном присутствии в растворе.

Карбонат-ион является двухкислотным основанием и поэтому последовательно присоединяет два иона водорода. Так как $K_{B1} / K_{B2} = 10^4$, Пользуясь двумя индикаторами можно наблюдать две точки эквивалентности.

Если титровать смесь ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- раствором кислоты, то на кривой титрования смеси ионов кислотой наблюдается два скачка.

При использовании индикатора фенолфталеин, будет оттитрован ион CO_3^{2-} до HCO_3^- (V_1). В этом случае молярная масса эквивалента карбоната натрия будет равна молярной массе, так как фактор эквивалентности иона CO_3^{2-} будет равен единице. $M(1/z * \text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99$ г/моль. Затем раствор дотитровывают кислотой в присутствии индикатора метиловый оранжевый (V_2). При этом ион HCO_3^- (присутствующий в растворе и образовавшийся из иона CO_3^{2-}) превращается в угольную кислоту (рис 2.4). В этом случае фактор эквивалентности соли тоже равен единице и $M(1/z * \text{NaHCO}_3) = 84,01$ г/моль.

Выполнение эксперимента. Получите у преподавателя контрольный раствор, содержащий смесь ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- . Бюретку заполните раствором соляной кислоты, приготовленным в опыте 1. В коническую колбу для титрования внесите мерной пипеткой 10,00 мл исследуемого раствора, добавьте 20 мл дистиллированной воды и 2 капли индикатора фенолфталеина и титруйте кислотой до исчезновения окраски от одной капли титранта.

Запишите первое значение объема (V_1). В колбу с раствором, оттитрованным по фенолфталеину, добавьте 1-2 капли индикатора метилового оранжевого и продолжайте титрование (кислоту в бюретку не добавлять!) до перехода желтой окраски раствора в оранжевую.

Запишите второе значение объема (V_2). Таким образом, титруют не менее трех раз. Результаты трех титрований должны отличаться друг от друга не более чем на 0,1 – 0,2 мл. Результаты всех титрований запишите в лабораторный журнал.

Найдите средние значения V_1 и V_2 . Объем раствора кислоты, затраченный на первое

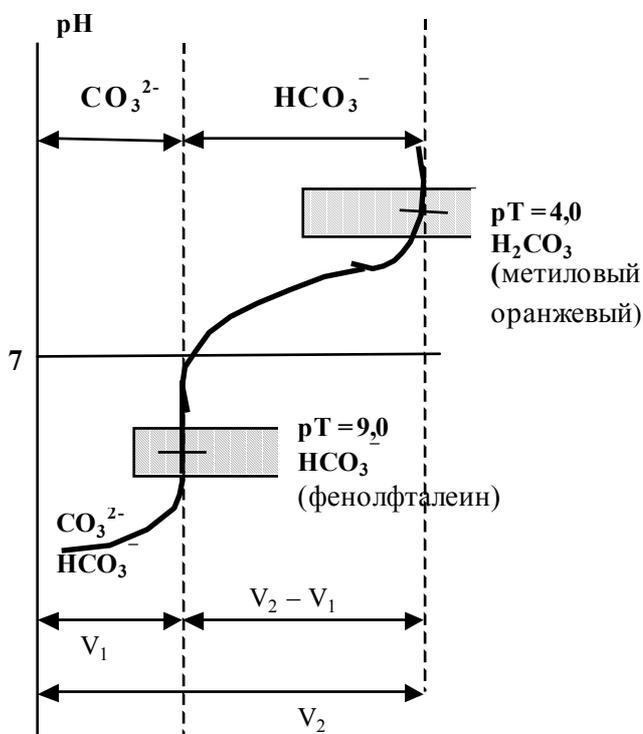


Рис. 2.4. Кривая титрования смеси солей Na_2CO_3 и NaHCO_3 соляной кислотой

титрование (V_1), эквивалентен содержащейся в растворе соли Na_2CO_3 . Объем кислоты, затраченный на второе титрование ($V_2 - V_1$), эквивалентен имеющейся в растворе соли NaHCO_3 . Рассчитайте концентрацию веществ в анализируемом растворе по каждому веществу и их массу в г/л. (Таблица 2.4.).

$$C\left(\frac{1}{z} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V_1}{V_{\text{тит}}};$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_K}{1000}$$

$$C(1/z \text{NaHCO}_3) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot (V_2 - V_1)}{V_{\text{тит}}}$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{C(1/z \text{NaHCO}_3) \cdot M(1/z \text{NaHCO}_3) \cdot V_K}{1000}$$

Таблица 2.4

Результаты титрования смеси Na_2CO_3 и NaHCO_3 .

Номер опыта	Объем исходной смеси, мл	Концентрация кислоты, моль/л	Объем HCl, пошедший на титрование, мл		Молярная концентрация эквивалента, моль/л		Масса, г/л	
	$V_{\text{смеси}}$		C(HCl)	V_1	V_2	Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3
1								
2								
3								
Среднее								

Сформулируйте вывод, характеризующий результаты экспериментального определения содержания карбоната натрия и гидрокарбоната натрия в контрольном растворе. Узнайте у преподавателя истинное значение масс веществ в растворе. Рассчитайте ошибки эксперимента. Объясните возможные причины ошибки.

2.2. Примеры решения задач по кислотно-основному титрованию

Титр по определяемому веществу

Титр по определяемому веществу $T(A/X)$ – г/мл - это отношение массы определяемого вещества к эквивалентному объему рабочего раствора вещества А.

$$T(A/X) = \frac{m(X)}{V(A)}$$

Титр по определяемому веществу показывает, какая масса анализируемого вещества X реагирует с 1 мл рабочего раствора вещества А.

Зная $T(A/X)$ (г/мл) и объем рабочего раствора $V(A)$ (мл), затраченного на титрование, рассчитывают массу определяемого вещества (г):

$$m(X) = T(A/X) \cdot V(A)$$

При взаимодействии веществ А и Х в процессе титрования в точке эквивалентности:

$$\nu(1/z^* X) = \nu(1/z^* A)$$

$$\frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z^*} X\right)} = \frac{T(A) \cdot V(A)}{M\left(\frac{1}{z^*} A\right)}; \quad m(X) = \frac{T(A) \cdot M\left(\frac{1}{z^*} X\right)}{M\left(\frac{1}{z^*} A\right)} \cdot V(A)$$

Следовательно:

$$T(A/X) = \frac{m(X)}{V(A)} = \frac{T(A) \cdot M(1/z^* X)}{M(1/z^* A)}$$

Титр по определяемому веществу и молярная концентрация эквивалента рабочего раствора связаны между собой следующим образом:

$$\frac{m(X)}{M(1/z^* X)} \cdot 10^3 = \nu(1/z^* X) = C(1/z^* A) \cdot V(A)$$

$$m(X) = \frac{C(1/z^* A) \cdot V(A) \cdot M(1/z^* X)}{10^3} = T(A/X) \cdot V(A)$$

$$T(A/X) = \frac{C(1/z^* A) \cdot M(1/z^* X)}{10^3}$$

$$C(1/z^* A) = \frac{T(A/X) \cdot 10^3}{M(1/z^* X)}$$

Пример 1. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора соляной кислоты, если $T(HCl/KOH)$ равен 0,01353.

Решение.

$$C(1/z^* HCl) = \frac{T(HCl/KOH) \cdot 10^3}{M(1/z^* KOH)} = \frac{0,01353 \cdot 10^3}{56,10} = 0,241 \text{ (моль / л)}$$

Пример 2. Молярная концентрация раствора соляной кислоты 0,0983 моль/л. Вычислите $T(HCl/NaOH)$.

Решение.

$$T(HCl/NaOH) = \frac{C(1/z^* HCl) \cdot M(1/z^* NaOH)}{1000} = \frac{0,0983 \cdot 40,0}{1000} = 0,003932 \text{ (г/мл)}$$

Пример 3. $T(NaOH/HCl) = 0,005630$ г/мл. Вычислите $T(NaOH/H_2SO_4)$.

Решение.

$$C(1/z * NaOH) = \frac{T(NaOH / HCl) \cdot 1000}{M(1/z * HCl)} = \frac{0,005630 \cdot 1000}{36,46} = 0,1544 \text{ (моль / л)}$$

$$T(NaOH / H_2SO_4) = \frac{C(1/z * NaOH) \cdot M(1/z * H_2SO_4)}{1000} = \frac{0,1542 \cdot 49,04}{1000} = 0,00757 \text{ (г / мл)}$$

Пример 4. Для установления точной концентрации раствора гидроксида натрия пипеткой отобрали 25,00 мл раствора NaOH, на титрование которого затратили 23,61 мл раствора соляной кислоты с титром 0,004023 г/мл. Вычислите: T(NaOH); T(NaOH/HCl); T(NaOH/H₂SO₄).

Решение.

При титровании по закону эквивалентов:

$$N(1/z * NaOH) = v(1/z * HCl) \text{ или}$$

$$\frac{T(NaOH) \cdot V(NaOH)}{M(1/z * NaOH)} = \frac{T(HCl) \cdot V(HCl)}{M(1/z * HCl)}$$

$$T(NaOH) = \frac{T(HCl) \cdot V(HCl) \cdot M(1/z * NaOH)}{M(1/z * HCl) \cdot V(NaOH)} = \frac{0,004023 \cdot 23,61 \cdot 40,0}{36,46 \cdot 25} = 0,004168 \text{ (г / мл)}$$

$$T(NaOH / HCl) = \frac{T(NaOH) \cdot M(1/z * HCl)}{M(1/z * NaOH)} = \frac{0,004168 \cdot 36,46}{40,0} = 0,003799 \text{ (г / мл)}$$

$$T(NaOH / H_2SO_4) = \frac{T(NaOH) \cdot M(1/z * H_2SO_4)}{M(1/z * NaOH)} = \frac{0,004168 \cdot 49,04}{40,0} = 0,00511 \text{ (г / мл)}$$

Пример 5. Каков титр раствора соляной кислоты и $T(HCl/CaO)$, если на титрование навески буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ массой 0,4312 г пошло 17,50 мл раствора соляной кислоты.

Решение.

Титрование буры соляной кислотой выполнялось методом прямого титрования, поэтому закон эквивалентов лежащий в основе расчета можно записать следующим образом:

$$\frac{m(\text{буры})}{M(1/z * \text{буры})} = C(HCl) \cdot V(HCl)$$

Вычислим молярную концентрацию или молярную концентрацию эквивалента соляной кислоты, так как они равны, предварительно вычислим молярную массу эквивалента буры:

$$M(1/z^* \text{ бурь}) = 1/2 \cdot 381,2 \text{ г/моль} = 190,6 \text{ г/моль}$$

$$C(\text{HCl}) = \frac{0,4312 \text{ г}}{190,6 \text{ г/моль} \cdot 17,50 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,1293 \text{ (моль/л)}$$

Зная молярную концентрацию HCl, вычислим T(HCl) и T(HCl/CaO):

$$T(\text{HCl}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl})}{1000} = \frac{0,1293 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ л} \cdot 36,46 \text{ г/моль}}{1000 \text{ мл}} = 0,00471 \text{ г/мл}$$

$$T(\text{HCl/CaO}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot M(1/z^* \text{ CaO})}{1000} = \frac{0,1293 \cdot 28,04}{1000} = 0,00362 \text{ (г/мл)}$$

или

$$T(\text{HCl/CaO}) = \frac{T(\text{HCl}) \cdot M(1/z^* \text{ CaO})}{M(1/z^* \text{ HCl})} = \frac{0,00472 \cdot 28,04}{36,5} = 0,00362 \text{ (г/мл)}$$

Пример 6. Определите массовую долю карбоната натрия в загрязненной соде, если навеску соды массой 0,2110 г растворили в 25 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,2022 моль/л. Избыток кислоты оттитровали 5,00 мл раствора гидроксида натрия, 1 мл которого эквивалентен 1,033 мл HCl.

Решение.

Титрование выполнено методом обратного титрования, и закон эквивалентов в данном случае может быть записан следующим образом:

$$\nu(1/z^* \text{ Na}_2\text{CO}_3) = \nu(1/z^* \text{ HCl}) - \nu(1/z^* \text{ NaOH})$$

$$\nu(1/z^* \text{ Na}_2\text{CO}_3) = C_1(1/z^* \text{ HCl}) \cdot V_1 - C_2(1/z^* \text{ NaOH}) \cdot V_2$$

Определим концентрацию гидроксида натрия:

$$\frac{V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})} = \frac{1}{1,033} = \frac{C(\text{HCl})}{C(\text{NaOH})};$$

$$C(\text{NaOH}) = 1,033 \cdot 0,2022 = 0,2089 \text{ (моль/л)}$$

Вычислим количество вещества эквивалента соды и ее массу:

$$\nu(1/z^* \text{ Na}_2\text{CO}_3) = 0,2022 \text{ моль/л} \cdot 25 \text{ мл} - 0,2089 \text{ моль/л} \cdot 5 \text{ мл} = 3,906 \text{ (ммоль)}$$

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= M(1/z^* \text{ Na}_2\text{CO}_3) \cdot \nu(1/z^* \text{ Na}_2\text{CO}_3) = \\ &= 53,0 \text{ г/моль} \cdot 3,906 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 0,2070 \text{ г} \end{aligned}$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{навески})} = \frac{0,2070}{0,2110} \cdot 100 = 98,1\%$$

Пример 7. Азот из 0,8880 г органического вещества переведен в аммиак, который затем перегнан в 20 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,2133 моль/л. Избыток HCl оттитровали 5,50 мл раствора гид-

роксида натрия с молярной концентрацией 0,1962 моль/л. Определите массовую долю азота в органическом веществе.

Решение.

В данном случае используется метод заместительного и обратного титрования:

$$v(N) = v(NH_3) = v(HCl) - v NaOH$$

$$v(N) = 20 \cdot 0,2133 - 5,5 \cdot 0,1962 = 3,187 \text{ (ммоль)}$$

$$m(N) = 14,0 \cdot 3,187 = 44,618 \text{ мг} = 0,0446 \text{ г}$$

$$\omega(N) = \frac{m(N)}{m(\text{навески})} = \frac{0,0446}{0,8880} \cdot 100 = 5,02 \%$$

Пример 8. Навеску смеси Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ массой 1,2 г растворили в воде, к раствору добавили 2 капли фенолфталеина и оттитровали раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/л до обесцвечивания. На это титрование ушло 15,0 мл (V_1) раствора HCl. Затем к раствору добавили 2 капли метилового оранжевого и продолжили титрование до изменения окраски раствора. Дополнительно пошло еще 22,0 мл (V_2) раствора HCl. Рассчитайте массовую долю карбоната и гидрокарбоната в исходной смеси.

Решение.

Карбонат ион (CO_3^{2-}) является двухкислотным основанием с константами основности, равными:

$$pK_{B1} = 14 - (-\lg 4,7 \cdot 10^{-11}) = 14 - 10,33 = 3,67$$

$$pK_{B2} = 14 - (-\lg 4,5 \cdot 10^{-7}) = 14 - 6,35 = 7,65$$

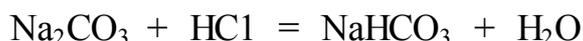
Поскольку pK констант отличаются друг от друга на четыре единицы, то на кривой титрования карбонат ионов кислотой должно наблюдаться два отчетливых скачка титрования. В первой точке эквивалентности $pH = 8,35$ при этом карбонат-ионы переходят в гидрокарбонат-ионы:



Во второй точке эквивалентности ($pH = 3,85$) гидрокарбонат-ионы переходят в угольную кислоту:



Поэтому смесь Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ можно оттитровать с применением двух индикаторов. Обесцвечивание фенолфталеина свидетельствует об окончании реакции:



На эту реакцию пошло 15,0 мл раствора соляной кислоты. Фактор эквивалентности соды в этом случае равен единице, следовательно:

$$m(Na_2CO_3) = \frac{C(HCl) \cdot V_1}{1000} M(Na_2CO_3) = \frac{0,5 \cdot 15,0}{1000} \cdot 106,0 = 0,795 \text{ (г)}$$

После того, как в оттитрованный раствор по фенолфталеину добавили метиловый оранжевый на титрование пошло еще 22,0 мл кислоты, которая пошла на титрование ионов HCO_3^- , присутствующих в исходном растворе и образовавшихся из соды. Таким образом, на титрование гидрокарбоната натрия пошло кислоты $(V_2 - V_1)$:



$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot (V_2 - V_1)}{1000} \cdot M(\text{NaHCO}_3) = \frac{0,5 \cdot (22,0 - 15,0)}{1000} \cdot 84,0 = 0,294 \text{ (г)}$$

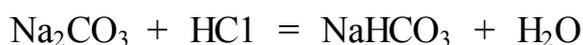
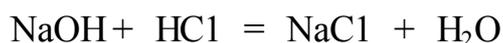
Массовая доля солей в исходной смеси будет равна:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,795}{1,2} 100 = 66,25 \text{ (\%)}; \quad \omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{0,294}{1,2} 100 = 24,5 \text{ (\%)};$$

Пример 9. При определении качества твердого гидроксида натрия из его навески массой 0,560 г приготовили 250 мл раствора. 50, 00 мл этого раствора сначала титровали с индикатором фенолфталеином до обесцвечивания. При этом пошло 22,50 мл раствора HCl с молярной концентрацией 0,1120 моль/л. Затем в исследуемый раствор ввели индикатор метиловый оранжевый и продолжили титрование. Переход окраски индикатора соответствовал 23,44 мл раствора соляной кислоты. Рассчитайте массовую долю гидроксида натрия и соды в анализируемой щелочи.

Решение.

По фенолфталеину титрование заканчивают при $pH \approx 9$ при этом оттитровывают всю щелочь и соду до NaHCO_3 :



На это титрование пошло 22,50 мл (V_1).

При дальнейшем титровании по метиловому оранжевому ($pH \approx 4$) титруется только NaHCO_3 , который превращается в угольную кислоту:



Общий объем кислоты, израсходованный на титрование по метиловому оранжевому, равен 23,44 мл (V_2). Следовательно, на титрование гидрокарбоната расходуется объем, равный $(V_2 - V_1)$, а на титрование соды по обеим ступеням пошло кислоты $2(V_2 - V_1)$ мл.

Поэтому $\nu(1/z^* \text{Na}_2\text{CO}_3)$ и массовую долю соды в исследуемом образце можем рассчитать таким образом:

$$\begin{aligned} \nu(1/z^* \text{Na}_2\text{CO}_3) &= C(\text{HCl}) \cdot 2 \cdot (V_2 - V_1) = 0,1120 \cdot 2(23,44 - 22,50) = \\ &= 0,2109 \text{ (ммоль)} \end{aligned}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53,0 \cdot 0,2109 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{250}{50} = 55,89 \cdot 10^{-3} \text{ (г)}$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{55,89 \cdot 10^{-3}}{0,560} \cdot 100 = 9,98 \%$$

Объем кислоты, пошедший на титрование гидроксида натрия будет равен: $[V_2 - 2(V_2 - V_1)]$. Следовательно, ν ($1/z \cdot \text{NaOH}$) и массовую долю гидроксида натрия можно рассчитать следующим образом:

$$\nu (1/z \cdot \text{NaOH}) = C(\text{HCl}) \cdot [V_2 - 2(V_2 - V_1)] =$$

$$0,1120 \cdot [23,44 - 2(23,44 - 22,50)] = 2,42 \text{ (моль)}$$

$$m(\text{NaOH}) = 40 \cdot 2,42 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{250}{50} = 0,484 \text{ (г)}$$

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{0,484}{0,560} \cdot 100 = 86,43 \%$$

2.3. Задания для самостоятельной работы

1. В чем заключается сущность кислотно-основного титрования? Каким образом можно обнаружить конечную точку титрования?
2. Какие растворы в кислотно-основном титровании относятся к первичным и вторичным растворам? Можно ли приготовленный раствор соляной кислоты непосредственно использовать в качестве титранта?
3. Какие способы и методы кислотно-основного титрования существуют?
4. Как объясняют изменение окраски индикатора в растворе: а) с точки зрения ионной теории; б) с точки зрения хромофорной теории?
5. Что называют показателем титрования и интервалом перехода индикатора? Какая связь существует между константой диссоциации и интервалом перехода индикатора?
6. В каких координатах строят кривые титрования в методе кислотно-основного титрования? Какие факторы влияют на величину скачка и положение точки эквивалентности на кривых титрования сильных кислот сильными основаниями?
7. Какие факторы влияют на величину скачка и положение точки эквивалентности на кривых титрования слабых кислот сильными основаниями и наоборот?
8. Как меняется вид кривой (величина скачка, положение точки эквивалентности) при изменении концентрации, констант кислотности или основности, температуры?
9. Какой индикатор (метиловый оранжевый, фенолфталеин, лакмус) пригоден для определения конца титрования: а) $\text{HCOOH} + \text{NaOH}$; б) $\text{NH}_3 + \text{HCl}$; в) $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$; г) $\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$;
10. При каком условии возможно раздельное титрование смеси кислот или многоосновных кислот по ступеням? Можно ли оттитровать по ступеням щавелевую, угольную или сернистую кислоты?

11. Почему карбонат натрия в растворе реагирует с кислотой? Почему карбонат натрия титруется двухступенчато? Какой объем кислоты был бы затрачен на титрование, если сразу начинать титрование с индикатором метиловый оранжевый?
12. К 1 л 0,001 н HNO_3 прибавлен 1 мл 1 н KOH . Чему равны рН и рОН полученного раствора?
13. К 25,00 мл раствора KOH неизвестной концентрации прибавлено 50,00 мл раствора H_2SO_4 с молярной концентрацией 0,0950 моль/л. На титрование избытка кислоты израсходовано 28,90 мл раствора NaOH с молярной концентрацией 0,0857 моль/л. Чему равна концентрация раствора KOH ? *Ответ:* 0,09092 н.
14. Навеска кальцита массой 1,5780 г растворена в 50,00 мл соляной кислоты ($T=0,04000$). По окончании реакции раствор переведен в мерную колбу на 500,0 мл и доведен до метки. На титрование 50,00 мл полученного раствора расходуется 23,45 мл раствора NaOH ($T=0,00400$). Вычислить массовое содержание CaCO_3 в образце (в %). *Ответ:* 99,59 %
15. Навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ массой 0,600 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовали 18,34 мл NaOH . Определить молярную концентрацию раствора NaOH и его титр по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. *Ответ:* 0,1038; 0,004673 г/мл.
16. Для установки титра раствора NaOH навеска в 0,4826 г янтарной кислоты растворена в мерной колбе на 200,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора расходуется 21,05 мл раствора NaOH . Определить: а) молярную концентрацию NaOH ; б) $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4)$. *Ответ:* 0,03884 н; 0,001905.
17. Навеска калийной щелочи массой 7,6240 г растворена в мерной колбе на 500,0 мл. На титрование 25,00 мл полученного раствора расходуется 32,20 мл HCl . $T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{O}) = 0,006442$. Вычислить массовое содержание KOH в образце (в %). *Ответ:* 98,52%.
18. При анализе смеси HCl и H_3PO_4 пробу объемом 10,00 мл разбавили водой до 200,0 мл. На титрование 15,00 этого раствора с метиловым оранжевым израсходовали 13,90 мл раствора NaOH с молярной концентрацией 0,1015 моль/л. На титрование такого же объема раствора с фенолфталеином израсходовали 26, 20 мл раствора этой же щелочи. Какая масса HCl и H_3PO_4 содержится в 50,00 мл смеси? *Ответ:* 0,3952 г HCl и 8,1600 г H_3PO_4 .
19. Какую массу KH_2PO_4 нужно взять на анализ, чтобы на титрование ее с фенолфталеином потребовалось 20,00 мл 0,1 М KOH . *Ответ:* 0,2700 г.
20. Навеску смеси Na_2CO_3 и Na_2SO_4 массой 0,1032 г обработали 50,00 мл раствора HCl с молярной концентрацией 0,09496 моль/л. Избыток кислоты оттитровали 24,90 мл раствора NaOH с молярной концентрацией 0,1298 моль/л. Вычислите массовую долю (в %) Na_2CO_3 в смеси. *Ответ:* 77,86 %
21. Раствор NaOH загрязнен примесью Na_2CO_3 . При титровании с фенолфталеином 50,00 мл HCl с молярной концентрацией 0,5010 моль/л израсходовали 30,50 мл этой щелочи. Для титрования такого же объема кислоты в присутствии метилового оранжевого потребовалось 30,00 мл щелочи. Определите молярную концентрацию NaOH и Na_2CO_3 в исходном растворе. *Ответ:* $C(\text{NaOH}) = 0,8076$ моль/л; $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0137$ моль/л.

3. Буферные системы

В ряде технологических процессов и при проведении анализов необходимо проводить исследования при постоянном значении рН. Для этих целей используются буферные растворы. Характерной особенностью буферных систем является их способность сохранять постоянное значение рН при разбавлении и при добавлении определенных количеств сильных кислот и оснований. Буферные растворы как бы смягчают действие кислоты или щелочи, поэтому и получили такое название.

Буферные системы – это системы, способные сохранять постоянное значение рН при разбавлении и при добавлении определенных количеств сильных кислот и оснований.

Буферные системы могут быть образованы:

1. слабой кислотой и ее солью ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$; $\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$);
2. слабым основанием и его солью ($\text{NH}_4\text{OH} (\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{NH}_4\text{Cl}$)
3. кислой и средней солью слабой кислоты ($\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$)
4. одно- и двухзамещенной солью слабой кислоты ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$)

Растворы, содержащие буферные смеси, способные вследствие этого противостоять изменению рН, называются **буферными растворами**.

Механизм действия буферной системы рассмотрим на примере аммиачной буферной системы: $\text{NH}_4\text{OH} (\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Гидроксид аммония – слабый электролит, в растворе частично диссоциирует на ионы:



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

$$[\text{OH}^-] = K \cdot \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

При добавлении к раствору гидроксида аммония хлорида аммония, соль как сильный электролит практически полностью диссоциирует на ионы



и подавляет диссоциацию основания, равновесие которого смещается в сторону обратной реакции.

Поэтому $C(\text{NH}_4\text{OH}) \approx C(\text{основания})$; а $C(\text{NH}_4^+) \approx C(\text{соли})$, тогда для буфера $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ получим:

$$[OH^-] = K_{осн.} \cdot \frac{[основания]}{[соли]}$$

$$pOH = pK_{осн.} - \lg \frac{C(основания)}{C(соли)}$$

$$pH = 14 - pK_{осн.} + \lg \frac{C(основания)}{C(соли)}$$

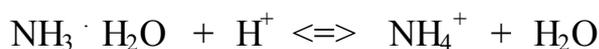
Если в буферном растворе $C(NH_4OH) = C(NH_4Cl)$, то

$$pH = 14 - pK_{осн.} = 14 + \lg 1,8 \cdot 10^{-5} = 9,25$$

В общем случае для сопряженной пары основание – кислота, составляющей буферную систему:

$$pH = pK_A - \lg \frac{[донор H^+]}{[акцептор H^+]} = pK_A + \lg \frac{[акцептор H^+]}{[донор H^+]}$$

Способность буферных смесей поддерживать практически постоянное значение pH раствора основана на том, что входящие в них компоненты связывают ионы H^+ и OH^- , вводимые в раствор или образующиеся в результате реакции, протекающей в этом растворе. При добавлении к аммиачной буферной смеси сильной кислоты, ионы H^+ будут связываться молекулами аммиака или гидроксида аммония, а не увеличивать концентрацию ионов H^+ и уменьшать pH раствора:



При добавлении щелочи ионы OH^- будут связывать ионы NH_4^+ , образуя при этом малодиссоциированное соединение, а не увеличивать pH раствора:



Буферное действие прекращается, как только одна из составных частей буферного раствора (сопряженное основание или сопряженная кислота) полностью израсходуется.

Для количественной характеристики способности буферного раствора противостоять влиянию сильных кислот и оснований используется величина, называемая буферной емкостью. По мере увеличения концентрации буферного раствора возрастает его способность сопротивляться изменению pH при добавлении кислот или щелочей.

Буферная емкость – число эквивалентов кислоты или щелочи, которое следует добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить pH на единицу (понижить при добавлении кислоты и повысить при добавлении щелочи)

$$B = \frac{v(1/z^* \text{ кислоты})}{\Delta pH \cdot V} \quad \text{или} \quad B = \frac{v(1/z^* \text{ основания})}{\Delta pH \cdot V}$$

где V – объем буферного раствора, л.;

$\nu(1/z^*X)$ - количество эквивалента кислоты или щелочи, моль;
 $\nu(1/z^*X) = C(1/z^*X) \cdot V(X)$;
 $c(1/z^*X)$ – молярная концентрация эквивалента кислоты (щелочи), моль/л;
 $V(X)$ – объем раствора кислоты (щелочи), л;
 ΔpH – изменение pH после добавления кислоты (щелочи).

Величина буферной емкости зависит от концентрации компонентов буферной смеси и их отношения между этими концентрациями. С увеличением концентрации компонентов буферной смеси буферная емкость увеличивается. При разбавлении буферной смеси буферная емкость уменьшается.

Буферная емкость максимальна при одинаковых концентрациях соли и кислоты или соли и основания в буферной смеси. Если молярные концентрации эквивалента кислоты и соли равны, то pH буферной смеси будет равен $pK_{к-ты}$.

Следовательно, для приготовления буферной системы с наибольшей буферной емкостью надо выбирать кислоту с наиболее близкой к заданному значению pH величиной $pK_{к-ты}$ ($pH \approx pK_{к-ты}$).

Для смесей, образованных слабым основанием и его солью, $pH = 14 - pK_{осн.}$, т.е. $pK_{осн.} \approx 14 - pH$.

Свойства буферных растворов

1. pH буферного раствора зависит от отношения концентраций компонентов буферных систем, а также свойств буферной пары и растворителя.
2. Различные буферные растворы обладают определенной буферной емкостью и сохраняют постоянство pH только до прибавления определенного количества кислоты или щелочи.
3. Буферная емкость тем больше, чем выше концентрация компонентов буферного раствора. Максимальная буферная емкость наблюдается у растворов, которые содержат равные концентрации компонентов буферной пары.

3.1. Лабораторная работа. Буферные растворы. Свойства буферных растворов

Цель работы. *Научиться составлять буферные смеси с заданным значением pH. Познакомиться со свойствами буферных растворов. Освоить технику титрования с визуальной индикацией точки эквивалентности при помощи различных индикаторов. Определить буферную емкость раствора. С помощью pH – метра определить значение pH буферного раствора, сравнить расчетные и экспериментальные значения pH буферных растворов.*

Оборудование. Мерные цилиндры вместимостью 10 мл, мерные колбы вместимостью 50 или 100 мл, набор пробирок, воронка, набор пипеток вместимостью 10 – 15 мл, бюретка вместимостью 25 мл, конические колбы для титрования вместимостью 250-100 мл, стакан для слива избытка раствора из бюретки, стаканчик на 50 или 100 мл.

pH-метр, стеклянный (индикаторный) электрод, хлоридсеребряный электрод (электрод сравнения).

Реактивы. Уксусная кислота 0,1 М; гидроксид натрия 1 М и 0,1 М.; гидроксид аммония 0,2 М; соляная кислота 0,1 М, 0,2 М и 1 М HCl; гидроксид калия 0,1 М.

Индикаторы. Универсальный, метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин, тимоловый голубой, лакмус, тимолфталеин, ализариновый желтый.

1. Приготовление буферных растворов и исследование их свойств

Опыт 1.1. Получите у преподавателя задание (варианты смотрите в таблице 3.1).

Таблица 3.1

Задания для лабораторной работы

№ варианта	Объем буферного раствора, мл	pH	Исходные растворы	
1	100	4,5	0,1 М CH ₃ COOH	0,1 М NaOH
2	100	5,0	0,1 М CH ₃ COOH	0,1 М NaOH
3	100	5,2	0,1 М CH ₃ COOH	0,1 М NaOH
4	100	9,5	0,2 М NH ₄ OH	0,2 М HCl
5	100	9,8	0,2 М NH ₄ OH	0,2 М HCl
6	100	10,0	0,2 М NH ₄ OH	0,2 М HCl

Рассчитайте соотношения и абсолютные значения объемов исходных растворов, необходимые для приготовления буферного раствора заданного объема с определенным значением *pH*, используя формулы для расчета водородного показателя буферных растворов.

Выполнение эксперимента. Раствором, объем которого меньше, ополосните бюретку, затем заполните им бюретку. В мерную колбу прилейте из бюретки необходимый объем этого раствора. Вторым раствором в мерной колбе доведите объем буферной смеси до метки, используя воронку (последние 0,5 – 1 мл раствора прибавляйте по каплям с помощью пипетки). Колбу плотно закройте пробкой и перемешайте полученный раствор, переворачивая колбу несколько раз.

В пробирку налейте около 1 – 2 мл буферной смеси. Определите *pH* с помощью универсальной индикаторной бумаги. Нанесите каплю раствора на индикаторную бумагу и сравните ее окраску со стандартным цветом на шкале (приблизительное определение *pH*). Докажите с помощью одного или двух

индикаторов, что pH приготовленного вами раствора лежит в определенных границах. (Приложение. Таблица 3). Для этого к небольшому объему раствора в пробирке прибавьте 1 – 2 капли выбранного вами индикатора. Отметьте окраску растворов. Результаты эксперимента занесите в таблицу 3.2.

Таблица 3.2

Экспериментальные и расчетные данные по приготовлению буферного раствора

Уравнения равновесий в системе	pH буферного раствора	Объем раствора, мл		Цвет раствора и pH по выбранному индикатору		
		1	2	универсальный

Опыт 1.2. В две пробирки поместите по 1 мл приготовленной буферной смеси. В одну пробирку добавьте 1 каплю 1 н. раствора HCl, в другую – 1 каплю 1 н. раствора NaOH. Перемешайте растворы и определите pH этих растворов с помощью универсального индикатора. Аналогичный опыт проделайте с чистой водой.

Таблица 3.3

Экспериментальные данные исследования свойств воды и буферного раствора

Буферный раствор	pH			Вода	pH		
	исходного раствора	после добавления HCl	после добавления NaOH		исходной воды	после добавления HCl	после добавления NaOH

Какие изменения произошли со значением *pH* в буферном растворе и в воде после добавления кислоты и щелочи?

Опыт 1.3. В мерную колбу вместимостью 50 или 100 мл внесите 2 мл исследуемого буферного раствора. К раствору в колбе добавьте дистиллированную воду примерно до половины колбы. Во сколько раз разбавлен раствор? Перемешайте раствор и определите в нем *pH* с помощью универсального индикатора. Затем добавьте дистиллированную воду до метки, закройте пробкой, перемешайте и вновь определите *pH* после разбавления с помощью универсальной индикаторной бумаги.

Наблюдается ли изменение pH буферного раствора при разбавлении? Основной буферный раствор и разбавленный раствор сохраните для следующих опытов. Результаты внесите в таблицу 3.4 и сделайте вывод о влиянии разбавления на pH буферного раствора.

Таблица 3.4

Экспериментальные данные исследования свойств буферного раствора в связи с разбавлением

рН исходного буферного раствора	Объем, мл			рН по универсальному индикатору		
	буферного раствора	воды (V_1)	воды (V_2)	до разбавления	После разбавления в n раз	
					первое разбавление в n_1 раз	второе разбавление в n_2 раз

Наблюдается ли изменение рН буферного раствора при разбавлении в n_1 раз и в n_2 раз?

2. Определение буферной емкости по кислоте или по основанию

Для определения буферной емкости при титровании кислотой или щелочью используются кислотно-основные индикаторы, показатель титрования которых [$pT \approx pK(\text{инд.})$] отличается от pH буферной смеси на 1-3 единицы.

2.1. Определение буферной емкости по кислоте

Опыт 2.1. Отмерьте с помощью пипетки в 3 конические колбы для титрования по 10 мл аммиачного буфера. К раствору в колбе добавьте по 1-2 капли метилового оранжевого ($pT = 4,0$) или метилового красного ($pT = 5,2$). Отметьте окраску исходного раствора. Заполните бюретку раствором HCl с мольной концентрацией 0,1 моль/л. Подложите под колбу лист белой бумаги, начните титрование. Раствор кислоты (титранта) добавляйте к буферной смеси из бюретки по каплям, каждый раз перемешивая кругообразными движениями. Точке эквивалентности соответствует момент перехода окраски из желтой в оранжевую окраску при добавлении одной избыточной капли титранта. Запишите объем кислоты, пошедший на титрование.

Повторите опыт еще 2 раза. Параллельные результаты не должны различаться более чем на 0,2 мл. Рассчитайте буферную емкость раствора, взяв, среднее арифметическое значение объема HCl , и заполните таблицу 3.5.

Проведите титрование с буферным раствором, разбавленным в n раз в предыдущем опыте. Сравните полученные значения буферной емкости.

Таблица 3.5

Экспериментальные и расчетные данные буферной емкости исследуемого буферного раствора

Состав буфера и рН	V(буферного раствора), мл	Индикатор и его переход окраски	C(HCl), моль/л	V(HCl), мл	Буферная емкость, ммоль/л	
					опыт.	теор.
----- ----- Исходный раствор		Метилоранж (рТ = 4,0) – из желтой в красную или Метиловый красный (рТ = 5,2) – из желтой в красную				
Разбавленный раствор						

2.2. Определение буферной емкости по щелочи

Опыт 2.2. Отмерьте с помощью пипетки в 3 конические колбы для титрования по 10 мл ацетатного буфера. К раствору в колбе добавьте по 1-2 капли фенолфталеина ($pT = 9,0$). Отметьте окраску исходного раствора. Заполните бюретку раствором КОН с молярной концентрацией 0,1 моль/л. Подложите под колбу лист белой бумаги, начните титрование. Раствор щелочи (титранта) добавляйте к буферной смеси из бюретки по каплям, каждый раз перемешивая кругообразными движениями. Точке эквивалентности соответствует момент появления розовато-малиновой окраски раствора при добавлении одной избыточной капли титранта. Запишите объем щелочи, пошедший на титрование. Повторите опыт еще 2 раза. Параллельные результаты не должны различаться более чем на 0,2 мл. Рассчитайте буферную емкость раствора по среднему значению щелочи, пошедшей на титрование, и заполните таблицу 3.6.

Проведите титрование с буферным раствором, разбавленным в n раз в предыдущем опыте. Сравните полученные значения буферной емкости.

Таблица 3.6

Экспериментальные и расчетные данные буферной емкости исследуемого буферного раствора

Состав буфера и рН	V(буферного раствора), мл	Индикатор и его переход окраски	C(KOH), моль/л	V(KOH), мл	Буферная емкость, ммоль/л	
					опыт.	теор.
----- ----- Исходный раствор		Фенолфталеин (рТ=9) – из бесцветной в малиновую				
Разбавленный раствор						

3. Определение pH буферного раствора потенциометрическим методом

Наиболее точное определение pH растворов (с точностью $\pm 0,02$) проводят на приборе, называемом pH-метром. Для экспериментального определения pH могут быть использованы различные индикаторные электроды: стеклянный, хингидронный, водородный и другие. Наибольшее распространение получил стеклянный электрод, достоинствами которого являются простота работы, возможность применения его в широком интервале pH , быстрота установления равновесия, возможность определения pH в окислительно-восстановительных системах.

Для определения величины pH раствора с помощью pH-метра чаще всего используют стеклянный электрод, ЭДС которого зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубку на конце которой находится тонкостенный стеклянный шарик, заполненный раствором HCl или каким-либо буферным раствором. Толщина стенок шарика 0,006 – 0,1 мм. Внутри электрода находится хлорид-серебряный электрод. Если стеклянный электрод поместить в раствор со значением pH , отличающимся от pH раствора внутри электрода, то на стеклянной мембране возникает мембранный потенциал. Наружная гидратированная поверхность стекла приобретает заряд, отличающийся по величине от заряда на внутренней стороне мембраны. Стеклянный электрод в паре с электродом сравнения (обычно используется насыщенный хлоридсеребряный электрод) при погружении в анализируемый раствор образуют электрохимическую ячейку. Измеряется ЭДС цепи, составленной из стеклянного электрода (индикаторного) и электрода сравнения (хлоридсеребряного):



Величина ЭДС в такой ячейке определяется соотношением активностей ионов водорода по обе стороны мембраны. Так как активность ионов водорода внутри стеклянного электрода постоянна, то ЭДС зависит от активности ионов водорода в анализируемом растворе:

$$E = K - 0,059 \lg a(\text{H}^+) = K + 0,059 pH,$$

где K – постоянная данного стеклянного электрода, связанная с неоднородностью стеклянной мембраны и неравенством потенциалов внутреннего хлоридсеребряного электрода и электрода сравнения. Эту постоянную « K », как правило, не определяют. При использовании заводских pH-метров эта операция заменяется настройкой приборов по стандартным буферным растворам.

Выполнение эксперимента. Перед началом измерения pH стеклянный электрод некоторое время выдерживают в 0,1 М растворе HCl или дистиллированной воде. Ионы водорода из раствора обмениваются на ионы из стеклянной мембраны, и в системе устанавливается равновесие.

Включив прибор в сеть, дают ему прогреться в течение 30 минут. Проверку электродов и настройку pH-метра проводят по буферным растворам. Для этого используют два эталонных буферных раствора – в кислой и щелочной областях pH . Либо используют один буферный раствор, pH которого

находится в том же диапазоне, что и pH исследуемого раствора. Установите переключатель рода работы в положение pH , погрузите индикаторный электрод и электрод сравнения в стандартный буферный раствор с меньшим значением pH . Вращая ручку потенциометра pH , установите показания цифрового индикатора на точное значение pH этого буфера. Перед каждым погружением электрода в буферный или исследуемый раствор электроды тщательно промывают дистиллированной водой. Избыток воды с поверхности электрода убирают осторожным прикосновением фильтровальной бумагой. Опустите электроды во 2-й стандартный буферный раствор с большим значением pH , установите на цифровом индикаторе вращением ручки mV/pH цифры, соответствующие pH этого буфера. После калибровки прибора можно приступить к измерению pH в исследуемых растворах.

Измерение pH буферного раствора проводите, опуская электроды в стаканчик с исследуемым раствором. По шкале определите значение pH .

После окончания работ промойте электроды дистиллированной водой, оставьте их в стаканчике с дистиллированной водой (показания pH -метра при хорошо промытых электродах с должны составлять значение $pH = 5,5 - 6,0$).

Расчет концентрации ионов гидроксония выполняют, используя соотношение:

$$pH = -\lg a(H^+) \approx -\lg C(H^+) \text{ или } C(H^+) = 10^{-pH}$$

Результаты экспериментального определения pH исходного и разбавленного буферного раствора сравните с теоретическим значением pH этого раствора.

Таблица 3.7

Экспериментальные и расчетные данные по определению pH буферного раствора

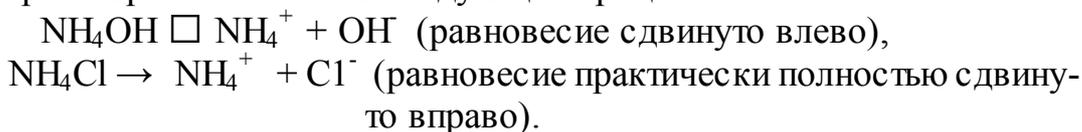
Состав буферной смеси	Буферный раствор	Значения pH буферного раствора		
		теоретическое	по индикаторной бумаге	по pH -метру
	Исходный			
	Разбавленный			

Сформулируйте вывод, характеризующий результаты экспериментального определения pH и буферной емкости исследуемого раствора, сравните их с теоретическим значением.

3.2. Примеры решения задач по теме "Буферные растворы"

Пример 1. Вычислите pH 0,05 М раствора NH_4OH , к 1 л которого прибавили 0,1 моль NH_4Cl .

Решение. В растворе имеют место следующие процессы:



Запишем выражение константы равновесия для NH_4OH :

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Выразим концентрацию ионов $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-] = K \cdot \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Хлорида аммония в растворе практически полностью диссоциирует на ионы и подавляет диссоциацию основания, равновесие которого смещается в сторону обратной реакции.

Поэтому можем принять $C(\text{NH}_4\text{OH}) \approx C(\text{основания})$; а $C(\text{NH}_4^+) \approx C(\text{соли})$, тогда для буфера $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ получим:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{осн.}} \cdot \frac{[\text{основания}]}{[\text{соли}]}$$

$$p\text{OH} = pK_{\text{осн.}} - \lg \frac{C(\text{основания})}{C(\text{соли})} \quad \text{или}$$

$$p\text{H} = 14 - pK_{\text{осн.}} + \lg \frac{C(\text{основания})}{C(\text{соли})}$$

$$pK_{\text{осн.}} = -\lg 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,75$$

$$p\text{H} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,5}{0,1} = 14 - 4,75 + 0,7 = 9,95$$

Пример 2. Как изменится pH фосфатного буферного раствора, содержащего 100 мл 0,1 М раствора KH_2PO_4 и 100 мл 0,3 М раствора K_2HPO_4 при добавлении 10 мл 0,2 М раствора KOH ?

Решение. В исходном растворе буферные свойства раствора обуславливаются наличием равновесия в системе, которое характеризуется второй константой диссоциации кислоты ($K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $pK_2 = 7,21$):



Смесь двух солей представляет буферную систему. Ион H_2PO_4^- играет роль кислоты, а ион HPO_4^{2-} – сопряженного основания.

При смешивании двух растворов увеличивается объем раствора. Следовательно, концентрации исходных веществ в этом общем растворе изменятся, а количество вещества (в моль) останется прежним. Поэтому для того чтобы не пересчитывать концентрации исходных веществ под знаком логарифма вместо отношения концентраций можно взять отношение количества вещества в моль или ммоль. Для исходной буферной смеси pH раствора можно определить по уравнению:

$$pH = pK_2 + \lg \frac{C(\text{акцептора})}{C(\text{донора})} = pK_2 + \lg \frac{C(K_2HPO_4)}{C(KH_2PO_4)} = pK_2 + \lg \frac{\nu(K_2HPO_4)}{\nu(KH_2PO_4)} =$$

$$= 7,21 + \lg \frac{0,3 \cdot 100(\text{ммоль})}{0,1 \cdot 100(\text{ммоль})} = 7,21 + \lg 3 = 7,69$$

При добавлении 10 мл КОН в системе будет протекать реакция:



Концентрация иона $H_2PO_4^-$ уменьшится, а концентрация иона HPO_4^{2-} – увеличится. Вычислим значение pH, соответствующее новому равновесию в системе:

$$pH = pK_2 + \lg \frac{\nu(K_2HPO_4)}{\nu(KH_2PO_4)} = 7,21 + \lg \frac{0,3 \cdot 100 + 0,2 \cdot 10(\text{ммоль})}{0,1 \cdot 100 - 0,2 \cdot 10(\text{ммоль})} = 7,21 + \lg \frac{32}{8} = 7,81$$

Следовательно, после добавления щелочи в исходный буфер произойдет незначительное изменение pH раствора, равное:

$$\Delta pH = 7,81 - 7,69 = 0,12$$

Пример 3. В 500 мл воды растворен 1 г бензойной кислоты и 2 г бензоата натрия. Каково значение pH этого раствора?

Решение.

В растворе буферная смесь образуется за счет присутствия в растворе слабой кислоты и ее соли. Буферные свойства раствора обуславливаются равновесием:



Константа диссоциации бензойной кислоты $K_A = 6,3 \cdot 10^{-5}$, $pK_A = 4,20$.

Для этой буферной системы pH раствора можно вычислить по уравнению:

$$pH = pK_A + \lg \frac{C(\text{акцептора})}{C(\text{донора})} = pK_A + \lg \frac{C(C_6H_5COO^-)}{C(C_6H_5COOH)} = pK_A + \lg \frac{\nu(C_6H_5COO^-)}{\nu(C_6H_5COOH)}$$

В данном случае даны массы веществ и объем раствора. Следовательно, можно определить концентрацию веществ в растворе. Но проще расчет вести по количеству вещества.

$$\nu(C_6H_5COOH) = \frac{1 \text{ г}}{122 \text{ г/моль}} = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 8,2 \text{ ммоль}$$

$$\nu(C_6H_5COONa) = \frac{2 \text{ г}}{144 \text{ г/моль}} = 13,89 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 13,89 \text{ ммоль}$$

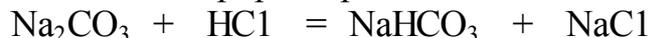
$$\nu(C_6H_5COO^-) = \nu(C_6H_5COONa)$$

$$pH = pK_A + \lg \frac{\nu(C_6H_5COONa)}{\nu(C_6H_5COOH)} = 4,20 + \lg \frac{13,89}{8,2} = 4,43$$

Пример 4. Сколько мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л надо прибавить к раствору, содержащему 1 г карбоната натрия в 250 мл воды, чтобы получить раствор с pH равным 11?

Решение.

В растворе буферная смесь образуется за счет неполного взаимодействия соды с соляной кислотой, при этом концентрация карбоната натрия уменьшится, а гидрокарбоната натрия – увеличится. Количество образовавшегося иона HCO_3^- будет эквивалентно прореагировавшей кислоте.



Буферные свойства раствора обуславливаются наличием в системе равновесия:



Это равновесие характеризуется второй константой диссоциации кислоты ($K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$, $\text{p}K_2 = 10,32$).

Смесь двух солей образует буферную систему: ион HCO_3^- выполняет роль кислоты, а ион CO_3^{2-} – роль сопряженного основания.

Определим концентрацию карбоната натрия в растворе и количество вещества соды в растворе:

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V} = \frac{1 \text{ г}}{106 \text{ г/моль} \cdot 0,25 \text{ л}} = 0,038 \text{ моль/л};$$

$$v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{р-ра}) = 0,038 \text{ моль/л} \cdot 250 \text{ мл} = 9,43 \text{ (ммоль)}$$

Для данной буферной смеси pH раствора можно определить по уравнению:

$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \lg \frac{C(\text{акцептора})}{C(\text{донора})} = \text{p}K_2 + \lg \frac{C(\text{CO}_3^{2-})}{C(\text{HCO}_3^-)} = \text{p}K_2 + \lg \frac{v(\text{CO}_3^{2-})}{v(\text{HCO}_3^-)}$$

Вычислим, какой объем раствора соляной кислоты необходимо добавить к соде, чтобы получить раствор с pH , равным 11:

$$11 = \text{p}K_2 + \lg \frac{v(\text{Na}_2\text{CO}_3) - v(\text{HCl})}{v(\text{HCl})}; \quad 0,68 = \lg \frac{9,43 - v(\text{HCl})}{v(\text{HCl})}; \quad \frac{9,43 - v(\text{HCl})}{v(\text{HCl})} = 4,8;$$

$$v(\text{HCl}) = 1,625 \text{ ммоль} = 1,625 \cdot 10^{-3} \text{ моль}; \quad v(\text{HCl}) = V(\text{р-ра}) \cdot C(\text{HCl});$$

$$V(\text{р-ра}) = \frac{v(\text{HCl})}{C(\text{HCl})} = \frac{1,625 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{0,1 \text{ моль/л}} = 16,25 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 16,25 \text{ мл}$$

Пример 5. В каком соотношении надо смешать растворы аммиака и соляной кислоты равных концентраций, чтобы получить 0,25 л буферного раствора с $\text{pH} = 9$?

Решение.

Для того чтобы система обладала буферными свойствами, реакция нейтрализации основания должна протекать частично, т.е. кислоты должен быть взят недостаток. Тогда в растворе будет присутствовать основание (NH_3) и сопряженная кислота (NH_4^+). При добавлении к раствору аммиака небольшого количества соляной кислоты в системе появляется хлорид аммония и образуется буферная смесь.



Значение pH этой буферной смеси определяется равновесием:



$$K_B = 1,75 \cdot 10^{-5}, pK_B = 4,75.$$

Для буфера основного типа рН определяется следующим образом:

$$pH = 14 - pK_{осн.} + \lg \frac{C(основания)}{C(соли)}$$

Предположим, к раствору аммиака прибавили x моль HCl ($\nu(HCl) = x$), тогда в системе количество аммиака уменьшится на x моль, количество соли увеличится на x моль.

$$pH = 14 - pK_{осн.} + \lg \frac{C(основания)}{C(соли)}$$

$$9 = 14 - 4,75 + \lg \frac{\nu(NH_3) - \nu(HCl)}{\nu(HCl)}$$

$$-0,25 = \lg \frac{\nu(NH_3) - \nu(HCl)}{\nu(HCl)}; \quad 0,25 = \lg \frac{\nu(HCl)}{\nu(NH_3) - \nu(HCl)}; \quad 1,78 = \frac{\nu(HCl)}{\nu(NH_3) - \nu(HCl)};$$

$$1,78\nu(NH_3) - 1,78\nu(HCl) = \nu(HCl); \quad \nu(NH_3) = \frac{2,78}{1,78}\nu(HCl) = 1,56\nu(HCl);$$

Отсюда следует, что растворы должны быть смешаны в соотношении 1,56 : 1.

$$\frac{\nu(NH_3)}{\nu(HCl)} = \frac{1,56}{1}$$

Общий объем раствора равен 250 мл. На одну часть приходится объем равный:

$$\frac{250}{2,56} = 97,66 \text{ (мл)};$$

Следовательно, для приготовления заданного буфера необходимо смешать:

$$V(HCl) = 97,7 \text{ (мл)} \quad \text{и} \quad V(NH_3) = 1,56 \cdot 97,7 = 152,3 \text{ (мл)} \quad \text{или}$$

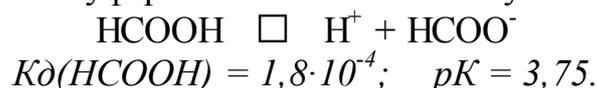
$$V(NH_3) = 250 - 97,7 = 152,3 \text{ (мл)}$$

$$V(HCl) = 97,7 \text{ (мл)}; \quad V(NH_3) = 152,3 \text{ (мл)}.$$

Пример 6. Можно ли приготовить формиатный буфер с $pH = 6,0$?

Решение.

В случае формиатной буферной смеси в системе установится равновесие:

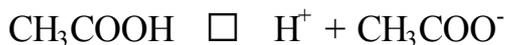


Опираясь на эмпирическое правило, что достаточное буферное действие проявляется в интервале $pH = pK \pm 1$, делаем вывод, что приготовление буфера с $pH = 6,0$ невозможно, поскольку $6,0 > pK + 1$.

Пример 7. Определите буферную емкость по отношению к гидроксиду натрия раствора, содержащего в 1 л 0,1 моль CH_3COOH и 0,06 моль CH_3COONa .

Решение.

В исходном растворе буферные свойства раствора обуславливаются наличием в системе равновесия:



Константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$; $pK = 4,75$.

Для этой буферной системы pH раствора можно вычислить по уравнению:

$$pH = pK_A + \lg \frac{C(\text{акцептора})}{C(\text{донора})} = pK_A + \lg \frac{v(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{v(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,75 + \lg \frac{0,06}{0,1} = 4,53$$

Поскольку буферная емкость определяется числом эквивалентов щелочи, которое следует добавить к 1 л буферного раствора, чтобы повысить pH на единицу при добавлении щелочи. Обозначим $v(\text{NaOH}) = X$. При добавлении NaOH к данной буферной системе в системе будет протекать реакция между кислотой и гидроксидом натрия:



Поэтому в системе количество соли увеличится на X моль, а кислоты уменьшится на X моль. Из уравнения для расчета pH определим значение X.

$$5,53 = 4,75 + \lg \frac{0,06 + X}{0,1 - X}; \quad \lg \frac{0,06 + X}{0,1 - X} = 0,78; \quad \frac{0,06 + X}{0,1 - X} = 6,03; \quad X = 0,077 \text{ (моль)}$$

Пример 8. Сколько г карбоната натрия надо добавить к 200 мл 0,1 М раствора гидрокарбоната натрия, чтобы получить раствор с pH = 10? Напишите уравнения реакций взаимодействия полученного буферного раствора с небольшим количеством сильной кислоты и сильного основания. Объясните действие буферного раствора при добавлении кислот и щелочей. Чему равна буферная емкость полученного буферного раствора.

Решение.

В растворе буферная смесь образуется за счет присутствия в растворе карбоната натрия и гидрокарбоната натрия, т.е. средней и кислой соли угольной кислоты. Буферные свойства раствора обуславливаются наличием в системе равновесия:



Это равновесие характеризуется второй константой диссоциации кислоты ($K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$, $pK_2 = 10,32$).

Смесь двух солей образует буферную систему: ион HCO_3^- играет роль кислоты, а ион CO_3^{2-} – роль сопряженного основания.

Для данной буферной смеси pH раствора можно определить по уравнению:

$$pH = pK_2 + \lg \frac{C(\text{акцептора})}{C(\text{донора})} = pK_2 + \lg \frac{\nu(\text{CO}_3^{2-})}{\nu(\text{HCO}_3^-)}$$

$$10 = 10,32 + \lg \frac{\nu(\text{CO}_3^{2-})}{0,2 \cdot 0,1}; \quad -0,32 = \lg \frac{\nu(\text{CO}_3^{2-})}{0,02};$$

$$0,32 = \lg \frac{0,02}{\nu(\text{CO}_3^{2-})}; \quad \frac{0,02}{\nu(\text{CO}_3^{2-})} = 2,09; \quad \nu(\text{CO}_3^{2-}) = 0,0418 \text{ (моль)}$$

Вычислим массу карбоната натрия, которую нужно прибавить к 200 мл раствора гидрокарбоната, чтобы рН раствора стало равно 10.

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0418 \text{ моль} \cdot 106 \text{ г / моль} = 4,43 \text{ г}.$$

3.3. Задания для самостоятельной работы

1. Что называется буферным раствором? Объясните принцип действия ацетатного и аммиачного буферных растворов. Для каких целей готовят буферные растворы в лаборатории?
2. Приведите примеры других компонентов, из которых мог бы быть приготовлен буферный раствор с тем же значением рН, что и ваш. (См. константы диссоциации слабых электролитов в справочных таблицах).
3. В каком интервале рН наблюдается действие буферного раствора?
4. Как изменяется рН буферного раствора при разбавлении?
5. Объясните механизм поддержания постоянства рН при добавлении в приготовленный ваш буферный раствор: а) кислоты; б) щелочи.
6. Что называется буферной емкостью? От каких факторов она зависит? При каком значении рН буферная емкость раствора максимальна? Предложите способ повышения буферной емкости вашего буфера.
7. Можно ли приготовить буфер с рН = 5 из смеси двух солей Na_2CO_3 и NaHCO_3 ? С помощью, каких смесей это можно сделать?
8. Приведите примеры наличия и функционирования буферных систем в природе.
9. Что такое потенциометрический метод анализа?
10. В 200 мл воды растворено 2,4563 г дигидрофосфата калия. К раствору добавлено 50 мл 0,1078 М раствора соляной кислоты. Вычислите рН полученного раствора. *Ответ:* 7,41.
11. Сколько мл 0,5 М раствора нитрата аммония надо добавить к 10 мл 0,12 М раствора аммиака, чтобы получить раствор с рН = 9,2? *Ответ:* 2,7 мл.
12. К 25 мл 0,2 М раствора гидрофосфата натрия добавили 15 мл 0,2 М раствора дигидрофосфата натрия. Полученную смесь разбавили до 50 мл. Вычислите рН полученного раствора. *Ответ:* 6,98.
13. К 100 мл 0,1 М раствора фтороводородной кислоты прибавлено 5 г фторида натрия. Вычислите рН полученного раствора. *Ответ:* 4,25.
14. К 15 мл 0,28 М раствора гидрокарбоната натрия добавлено 30 мл 0,14 М раствора гидроксида натрия. Вычислите рН полученного раствора. *Ответ:* 11,65.
15. К 20 мл 0,2 М раствора уксусной кислоты добавлено 5 мл 0,3 М раствора гидроксида натрия. Вычислите рН полученной смеси. *Ответ:* 4,52

16. Сколько мл 1 %-го раствора формиата натрия надо добавить к 100 мл 0,05 М раствора HCl, чтобы получить раствор с pH = 3,7? Чему равна буферная емкость полученного буферного раствора. *Ответ:* 64,28 мл
17. Сколько мл 1 %-го раствора гидроксида натрия надо добавить к 25 мл 0,3 М раствора фосфорной кислоты, чтобы получить раствор с pH = 2,5? *Ответ:* 21,17 мл.
18. Вычислите pH раствора, если к 500 мл воды прибавили 1 г муравьиной кислоты и 1 г формиата натрия? *Ответ:* 3,49.

4. Осадительное титрование

4.1. Методы осадительного титрования (осаждения)

4.1.1. Произведение растворимости

Методы осаждения основаны на взаимодействии определяемого вещества с титрованным раствором осадителя, в результате которого выпадает осадок. Использование этого метода для количественного определения анализируемого вещества возможно только в том случае, если выделяющиеся осадки практически нерастворимы, если реакция образования осадка протекает быстро, и если результаты титрования, не искажаются побочными реакциями соосаждения. Кроме того, существуют индикаторы, позволяющие фиксировать точку эквивалентности.

В основе образования осадков лежит закон действия масс.



Произведение концентраций (активностей) ионов в насыщенном растворе малорастворимых электролитов при данной температуре есть величина постоянная.

$$PP^0(Kt_m An_n) = PP^0 = a^x(Kt^{n+})^m \cdot a^y(An^{m-})^n = \text{const}$$

Величину PP^0 называют термодинамическим произведением растворимости или произведением активностей.

Активность ионов связана с концентрацией ионов соотношением:

$$a(\text{иона}) = f(\text{иона}) \cdot C(\text{иона})$$

Следовательно, можно записать:

$$\begin{aligned} PP^0(Kt_m An_n) &= a^m(Kt^{n+})^m \cdot a^n(An^{m-})^n = f(Kt^{n+})^m \cdot C(Kt^{n+})^m \cdot f(An^{m-})^n \cdot C(An^{m-})^n = \\ &= PP \cdot f(Kt^{n+})^m \cdot f(An^{m-})^n = \text{const} \end{aligned}$$

Величину PP [или $PP(Kt_m An_n)$] называют концентрационным произведением растворимости

$$PP = PP(Kt_m An_n) = C^x(Kt^{n+})^m \cdot C^y(An^{m-})^n = \text{const}$$

При нулевой ионной силе числовые значения PP и PP^0 совпадают. Для проведения приближенных расчетов PP и PP^0 приравнивают и в расчетах используют табличное значение PP^0 .

Если величина произведения концентраций ионов в растворе становится больше значения произведения растворимости, то малорастворимое соединение выпадает в осадок.

Связь между произведением растворимости малорастворимого соединения и его растворимостью зависит от состава данного соединения.

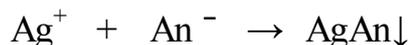
4.1.2. Классификация методов осадительного титрования

В методе осадительного титрования применяются титранты, образующие осадки с определяемыми веществами. При этом используют реакции, дающие осадки с произведением растворимости меньше 10^{-10} . В отличие от гравиметрического метода анализа образовавшиеся осадки не выделяют и не взвешивают.

Наиболее широкое применение получили следующие методы осадительного титрования:

1. Аргентометрическое титрование, титрант – раствор AgNO_3 .

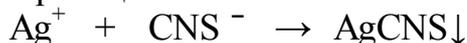
В основе метода лежит реакция образования трудно растворимого галогенида серебра:



Для определения анионов применяют нитрат серебра, для определения катионов серебра – хлорид натрия. Аргентометрическим методом титрования пользуются главным образом для количественного определения галогенид-ионов и ионов серебра.

2. Тиоцианометрическое титрование (роданометрическое), титрант – раствор NH_4CNS .

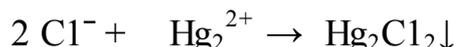
В основе метода лежит реакция:



Роданометрическим методом титрования пользуются для определения галогенид-ионов и ионов серебра. Для определения катионов Ag^+ в качестве стандартного раствора используют роданид (тиоцианат) аммония, для определения галогенидов и других анионов – нитрат серебра и роданид аммония. В качестве индикатора применяют насыщенный раствор железоаммонийных квасцов.

3. Меркурометрическое титрование, титрант – раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

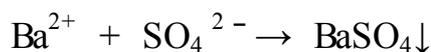
Этот метод основан на реакции осаждения раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ различных анионов:



Меркурометрический метод титрования имеет ряд преимуществ по сравнению с аргентометрическим методом: может применяться для титрования в кислой среде; соли ртути менее дефицитны; меньшее число ионов оказывает влияние на точность определения. Главный недостаток заключается в том, что соли ртути ядовиты. Поэтому при применении меркурометрического титрования необходимо соблюдать особую осторожность и аккуратность.

4. **Сульфатометрическое** титрование, титрант – раствор $BaCl_2$ или раствор H_2SO_4 .

Этот метод применяют для анализа солей бария, титруя их раствором H_2SO_4 или для определения сульфатов титрованием раствором соли бария. В основе метода лежит реакция:



В методе сульфатометрического титрования применяют металлохромные индикаторы. Этим методом все чаще заменяют трудоемкий гравиметрический метод анализа по определению сульфатов и солей бария.

Реакции осаждения при использовании в титриметрическом методе анализе обладают рядом недостатков:

- процесс осаждения обратим;
- небольшая скорость многих реакций осаждения;
- при образовании осадка определяемого вещества происходят процессы соосаждения, адсорбции, образования коллоидов;

4.1.3. Индикаторы осадительного титрования

Точку эквивалентности в методах осадительного титрования определяют химическим путем (индикаторами на избыток титранта или исчезновение определяемого вещества), а также инструментальными методами.

В методе осаждения применяют следующие типы индикаторов: *осадительные, металлохромные (комплексообразующие) и адсорбционные.*

Осадительные индикаторы образуют с титрантом цветные осадки, при появлении которых титрование заканчивают.

Металлохромные индикаторы дают с титрантом цветной комплекс, образующийся около точки эквивалентности. Устойчивость этого комплекса должна быть меньше, чем устойчивость осадка, получающегося при осадительном титровании, иначе комплекс с индикатором будет образовываться раньше осадка.

Адсорбционные индикаторы представляют собой органические соединения, являющиеся слабыми кислотами. Анионы индикатора, адсорбируясь на поверхности положительно заряженных коллоидных частиц, выпадающих в процессе титрования осадков, вызывают изменение цвета поверхности этих осадков. Таким образом, адсорбционные индикаторы вызывают изменение окраски не в растворе, а на поверхности коллоидного осадка, несущего положительный заряд.

В зависимости от способа выполнения осадительного титрования различают следующие способы титрования: прямое, обратное и заместительное титрование.

В зависимости от применяемого индикатора различают следующие методы титрования:

1. *Метод Мора* – основан на использовании в качестве индикатора хромата калия K_2CrO_4 . Хромат-ионы с ионами серебра образуют кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4 .

2. *Метод Фольгарда* – основан на использовании в качестве индикатора железоаммонийных квасцов.

3. *Метод Фаянса* – основан на использовании адсорбционных индикаторов, которые адсорбируются осадками, изменяя при этом свою окраску.

Более подробно эти методы рассматриваются в экспериментальной части.

Процесс титрования может быть охарактеризован кривой титрования, построенной в координатах: pM или $pG - V$, где pM или pG – взятый с обратным знаком логарифм концентрации ионов металла M^{n+} или галогена G^- ; V – объем титранта. Скачок титрования на кривой титрования зависит от растворимости осаждаемого соединения. *Чем меньше растворимость осаждаемого соединения, тем больше скачок титрования.*

4.2. Методы осадительного титрования

4.2.1. Лабораторная работа. Приготовление растворов - титрантов

Цель работы. *Познакомиться с методами осаждения, освоить методику приготовления растворов для осадительного титрования.*

Оборудование. Мерная колба вместимостью 100 мл, воронка, набор пипеток вместимостью 10 – 15 мл, бюретка вместимостью 25 мл, конические колбы для титрования вместимостью 250-100 мл, стакан для слива избытка раствора из бюретки.

Реактивы. Хлорид натрия, 0,1 н. титрованный раствор; нитрат серебра, 0,05 н. раствор; роданид калия или аммония, 0,05 М раствор; азотная кислота 6 моль/л.

Индикаторы. 5 %-ный раствор хромата калия; Железоаммонийные квасцы. Растворяют 140 г соли в 1 л воды, содержащей несколько миллилитров азотной кислоты.

Из методов осаждения наибольшее практическое значение имеют аргентометрия и меркурометрия. Основными рабочими растворами аргентометрии являются растворы нитрата серебра, хлорида натрия и тиоцианата аммония или калия, меркурометрии – нитрат ртути(I).

Опыт 1. Приготовление 0,1 н. раствора нитрата серебра

Раствор нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,1 или 0,05 моль/л (0,1н. или 0,05 н.) получают растворением рассчитанного количества химически чистого кристаллического $AgNO_3$ в определенном объеме воды или растворением определенной навески химически чистого серебра в химически чистой азотной кислоте. Приготовленный раствор $AgNO_3$ изменяется при длительном хранении. Под влиянием света разложение нитрата серебра ускоряется, поэтому раствор хранят в склянках их оранжевого

стекла или в посуде, обернутой черной бумагой. Концентрацию раствора нитрата серебра определяют по раствору химически чистого хлорида натрия.

Опыт 2. Приготовление стандартного раствора хлорида натрия

Стандартный раствор хлорида натрия получают растворением точно известного количества химически чистого хлорида натрия в определенном объеме воды. Химически чистый хлорид натрия или чистую соль, полученную из насыщенного раствора хлорида натрия осаждением хлористым водородом, высушивают. Рассчитанную навеску предварительно взвешивают на технических, а затем на аналитических весах и растворяют в мерной колбе. Объем раствора доводят до метки и тщательно перемешивают. Рассчитывают титр и молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида натрия по формулам:

$$T(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{V_K}$$

$$C(1/z * \text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl}) \cdot 1000}{M(1/z * \text{NaCl}) \cdot V_K}$$

где V_K – вместимость мерной колбы, мл.

Опыт 3. Установка концентрации и титра раствора нитрата серебра по точной навеске хлорида натрия

Концентрацию или титр раствора нитрата серебра по NaCl можно установить двумя способами: методом отдельных навесок и методом пипетирования.

а) Метод отдельных навесок.

Титр раствора нитрата серебра по хлориду натрия устанавливают методом прямого титрования в присутствии индикатора – хромата калия. Для того чтобы на титрование пошло не более 25 мл раствора нитрата серебра, необходимо взять определенную навеску хлорида натрия:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{58,44 \cdot 0,1 \cdot V}{1000} (z)$$

где V – объем титранта.

Выполнение эксперимента. Для титрования берут 3 – 5 навесок высушенного хлорида натрия. Взвешивание проводят на аналитических весах. Отвешенное количество NaCl осторожно пересыпают в коническую колбу и обмывают бюкс 20 – 25 мл дистиллированной воды. Приготовленный раствор нитрата серебра заливают в бюретку, предварительно промытую небольшим количеством этого же раствора. К навеске хлорида натрия, находящейся в конической колбе и растворенной в небольшом количестве воды (~25 мл), прибавляют 1 – 2 мл раствора хромата калия и при энергичном перемешивании титруют раствором AgNO_3 , пока не появится красное не исчезающее окрашивание. Концентрацию раствора нитрата серебра или титр раствора AgNO_3 вычисляют следующим образом:

$$v(1/z * \text{AgNO}_3) = v(1/z * \text{NaCl});$$

$$C(1/z^*AgNO_3) = \frac{m(NaCl) \cdot 1000}{M(1/z^*NaCl) \cdot V(AgNO_3)}$$

$$T(AgNO_3) = \frac{C(1/z^*AgNO_3) \cdot M(1/z^*AgNO_3)}{1000} = \frac{m(NaCl) \cdot M(1/z^*AgNO_3)}{M(1/z^*NaCl) \cdot V(AgNO_3)}$$

б) Метод пипетирования.

Выполнение эксперимента. Для приготовления 0,1 н. раствора хлорида натрия объемом 100 – 250 мл рассчитывают навеску хлорида натрия:

$$m(NaCl) = \frac{58,44 \cdot 0,1 \cdot V}{1000} (г)$$

Навеску хлорида натрия взвешивают на аналитических весах и осторожно через воронку переносят в мерную колбу, смывают NaCl с воронки дистиллированной водой и растворяют навеску в небольшом количестве воды. После растворения навески раствор доводят водой до метки, закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают раствор. Рассчитывают титр и молярную концентрацию эквивалента NaCl по формулам:

$$T(NaCl) = \frac{m(NaCl)}{V_K}$$

$$C(1/z^*NaCl) = \frac{m(NaCl) \cdot 1000}{M(1/z^*NaCl) \cdot V_K}$$

где V_K – вместимость мерной колбы, мл.

Для титрования отбирают из мерной колбы 5 – 10 мл раствора NaCl, переносят раствор в коническую колбу для титрования вместимостью 100 или 250 мл, разбавляют водой до 10 мл, добавляют 2-5 капель раствора индикатора хромата калия (каждый раз одинаковое количество). Раствор титруют приблизительно 0,05 н. раствором $AgNO_3$. Титрование продолжают до тех пор, пока не появится желто-розовое не исчезающее окрашивание. Концентрацию раствора нитрата серебра или титр раствора $AgNO_3$ вычисляют следующим образом:

$$v(1/z^*AgNO_3) = v(1/z^*NaCl)$$

$$C(1/z^*AgNO_3) = \frac{C(1/z^*NaCl) \cdot V(NaCl)}{V(AgNO_3)}$$

$$T(AgNO_3) = \frac{C(1/z^*AgNO_3) \cdot M(1/z^*AgNO_3)}{1000} = \frac{C(1/z^*NaCl) \cdot V(NaCl) \cdot M(1/z^*AgNO_3)}{V(AgNO_3)}$$

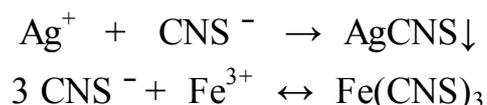
Можно ввести поправку на индикатор, которую определяют холостым опытом. Эта поправка не должна быть более 0,03 – 0,05 мл 0,05 н. раствора $AgNO_3$.

Оттитрованные растворы содержат серебро, поэтому их следует выливать не в раковину, а в специальную склянку для серебряных остатков.

Опыт 4. Приготовление 0,1 н. раствора роданида аммония (или калия)

Раствор точной концентрации роданида аммония приготовить нельзя, так как NH_4CNS гигроскопичен. Поэтому сначала готовят раствор с концентрацией 0,1 н. (или 0,05 н.), взвешивая рассчитанную навеску на технических весах, а затем уже устанавливают титр приблизительно 0,1 н. (0,05 н.) раствора NH_4CNS по стандартному раствору AgNO_3 .

Установку титра раствора роданида аммония по нитрату серебра проводят в присутствии железоаммонийных квасцов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ в качестве индикатора, отличающихся от других солей железа(III) наименьшей склонностью к гидролизу.



Выполнение эксперимента. Бюретку заполняют раствором роданида аммония. В коническую колбу помещают точно отмеренный объем ранее приготовленного титрованного раствора нитрата серебра известной концентрации (5 – 10 мл), к которому прибавляют 2-4 капли концентрированной азотной кислоты и 5-10 капель насыщенного раствора индикатора. Титрование ведут при энергичном перемешивании. По мере прибавления к титруемому раствору AgNO_3 раствора NH_4CNS в месте падения капель роданида аммония появляется красное окрашивание, исчезающее при перемешивании содержимого колбы. Незадолго до достижения точки эквивалентности цвет раствора переходит в оранжево-красный цвет. В точке эквивалентности раствор приобретает коричнево-красный оттенок. Поправку на индикатор определяют холостым опытом.

4.3. Методы осадительного титрования. Метод прямого титрования

4.3.1. Лабораторная работа. Аргентометрическое титрование. Определение ионов хлора по методу Мора

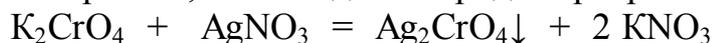
Цель работы. Познакомиться с методом осаждения, освоить методику аргентометрического определения массы хлоридов по методу Мора.

Реактивы.

Нитрат серебра, 0,05 н. титрованный раствор; хлорид натрия, 0,1 н. титрованный раствор; 5 %-ный раствор хромата калия;

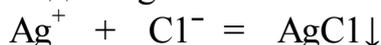
Метод Мора основан на использовании в качестве индикатора хромата калия K_2CrO_4 . Этот метод предназначен для определения хлоридов и бромидов в нейтральной или слабощелочной среде ($\text{pH} = 6,5 - 10$). Иодиды и тиоцианаты этим методом не определяют, так как осадки AgI и AgSCN способны адсорбировать индикатор – хромат калия. И поэтому они окрашиваются до точки эквивалентности и имеют нечеткую окраску.

Определение ионов хлора основано на прямом титровании навески анализируемого вещества или его раствора стандартным раствором AgNO_3 в присутствии индикатора – хромата калия или адсорбционного индикатора. Хромат калия с нитратом серебра образует кирпично-красный осадок хромата серебра, более растворимый, чем осадок хлорида серебра:



Титрование проводят в нейтральном растворе, так как Ag_2CrO_4 растворим в кислотах.

После выпадения белого осадка AgCl в момент эквивалентности:



избыточная капля титранта AgNO_3 образует с ионами CrO_4^{2-} осадок Ag_2CrO_4 , который и окрашивает содержимое колбы в кирпично-красный цвет.

Выполнение эксперимента. Рассчитанную навеску хлорида или его раствор переносят в мерную колбу, доводят объем до метки и перемешивают. В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой аликвотную часть полученного раствора (5 – 10 мл), раствор немного разбавляют водой (примерно до 10мл). К раствору прибавляют 3 – 5 капель 5 %-ного раствора хромата калия и титруют при энергичном перемешивании раствором AgNO_3 до тех пор, пока не появится первое не исчезающее окрашивание суспензии в слабый красновато-коричневый цвет (до перехода окраски содержимого колбы от лимонно-желтой окраски до темно-розовой окраски).

Титрование повторите 3 раза.

Рассчитайте содержание хлорида натрия в исследуемом растворе. Результаты внесите в таблицу 4.1.

$$v(1/z * \text{AgNO}_3) = v(1/z * \text{NaCl});$$

$$C(1/z * \text{NaCl}) = \frac{C(1/z * \text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{V(\text{NaCl})}$$

$$T(\text{NaCl}) = \frac{C(1/z * \text{NaCl}) \cdot M(1/z * \text{NaCl})}{1000}$$

Массу хлорида натрия в исследуемом растворе можно вычислить, используя вычисленные выше концентрацию раствора или титр.

$$m(\text{NaCl}) = \frac{C(1/z * \text{NaCl}) \cdot V_{\kappa} \cdot M(1/z * \text{NaCl})}{1000};$$

или

$$m(\text{NaCl}) = \frac{C(1/z * \text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(1/z * \text{NaCl}) \cdot V_{\kappa}}{1000 \cdot V_{\text{н}}};$$

$$m(\text{NaCl}) = T(\text{NaCl}) \cdot V_{\kappa};$$

или

$$m(\text{NaCl}) = \frac{T(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(1/z * \text{NaCl}) \cdot V_{\kappa}}{M(1/z * \text{AgNO}_3) \cdot V_{\text{н}}};$$

где $V_{\text{н}}$ – объем аликвотной части раствора определяемого вещества, мл;

V_{κ} – общий объем исследуемого раствора, мл.

Таблица 4.1.

Экспериментальные данные определения ионов хлора по методу Мора

Номер пробы	Общий объем исследуемого раствора	Объем аликвотной части	Объем раствора AgNO ₃	Концентрация раствора AgNO ₃	Титр раствора AgNO ₃	Концентрация раствора NaCl	Титр раствора NaCl	Масса NaCl
	мл	мл	мл	моль/л	г/мл	моль/л	г/мл	г
1								
2								
3								

Этот метод неприменим в кислых растворах и сильно щелочных растворах. Так как в кислотах хромат калия переходит в дихромат калия, который образует с ионами серебра красный осадок, растворимый в кислотах. В сильнощелочном растворе образуется оксид серебра. Поэтому *pH* раствора должен быть не меньше 6,5 и не больше 10. Если раствор кислый, то его предварительно нейтрализуют раствором буры или раствором бикарбоната натрия, или оксидом магния.

4.3.2. Лабораторная работа. Аргентометрическое титрование. Определение хлоридов по методу Фаянса

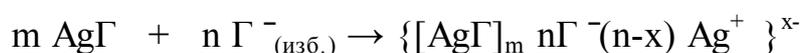
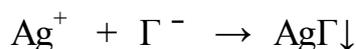
Цель работы. Познакомиться с методом осаждения, освоить методику аргентометрического определения массы хлоридов по методу Фаянса.

Реактивы.

Нитрат серебра, 0,1 н. титрованный раствор; флуоресцеин; крахмал, 0,5% раствор

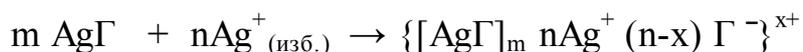
Метод Фаянса основан на прямом титровании галогенидов стандартным раствором AgNO₃ в присутствии адсорбционных индикаторов, которые адсорбируются осадками, изменяя при этом свою окраску. Адсорбционные индикаторы (эозин, флуоресцеин) являются органическими соединениями. Эозин (*pK* = 2) и флуоресцеин (*pK* = 8) относятся к органическим кислотам (НЭ). Изменение окраски индикатора происходит не в растворе, а на поверхности осадка.

Установлено, что образующиеся при титровании частицы осадка AgΓ↓ до точки эквивалентности адсорбируют находящиеся в растворе в избытке одноименные ионы Γ⁻.

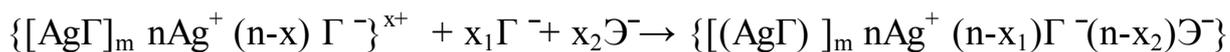


Образуются отрицательно заряженные частицы, которые препятствуют адсорбции ионов красителя Э⁻. Для нейтрализации отрицательного заряда к

частицам осадка будут притягиваться положительно заряженные ионы из раствора. В точке эквивалентности заряд частиц меняется на обратный, так как происходит адсорбция частицами осадка избыточных ионов Ag^+ .



И теперь для нейтрализации положительного заряда осадка из раствора будут притягиваться отрицательно заряженные ионы, в том числе и анионы индикатора Э⁻. Анионы красителей, адсорбируясь на осадке, изменяют свой цвет.



При титровании хлоридов хорошим адсорбционным индикатором является флуоресцеин, который в растворе имеет желто-зеленую окраску, а в точке эквивалентности флуоресцеин окрашивает осадок AgCl в красный цвет и тогда титрование считается законченным.

Эозин чаще применяют при определении бромидов, иодидов и тиоцианатов. При использовании эозина поверхность осадка окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

Выполнение эксперимента. Для определения хлорида отбирают аликвотные части исследуемого раствора (2-10 мл), переносят раствор в коническую колбу, прибавляют по 5 капель флуоресцеина и титруют стандартным раствором AgNO_3 , непрерывно перемешивая раствор до появления розовато-красного окрашивания жидкости или осадка. Окрашивание жидкости вызывается тем, что часть осадка AgCl удерживается в коллоидно-растворенном состоянии. Поэтому исследуемый раствор можно разбавить до 0,05 н. и к раствору кроме индикатора прибавляют 1- 4 мл 0,5 % раствора крахмала (или декстрина). При таких условиях переход окраски достаточно отчетлив. По мере прибавления по каплям раствора AgNO_3 титруемая смесь мутнеет. Вблизи точки эквивалентности наблюдается частичная коагуляция коллоидного осадка AgCl . В этот момент титруют еще более внимательно и осторожно, сильно перемешивая содержимое колбы. Титрование заканчивают, когда белый осадок AgCl окрашивается в красный цвет. Титрование выполняют 3 – 4 раза и делают вычисления. Результаты исследований занесите в таблицу 4.2.

$$v(1/z * \text{AgNO}_3) = v(1/z * \text{NaCl});$$

$$m(\text{NaCl}) = \frac{C(1/z * \text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(1/z * \text{NaCl}) \cdot \frac{V_k}{V_n}}{1000},$$

$$\text{или} \quad m(\text{NaCl}) = \frac{T(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(1/z * \text{NaCl}) \cdot \frac{V_k}{V_n}}{M(1/z * \text{AgNO}_3)},$$

где V_n – объем аликвотной части раствора определяемого вещества, мл;

V_k – общий объем исследуемого раствора, мл.

Таблица 4.2.

Экспериментальные данные определения ионов хлора по методу Фаянса

Номер пробы	Общий объем исследуемого раствора	Объем аликвотной части	Объем раствора AgNO ₃	Концентрация раствора AgNO ₃	Титр раствора AgNO ₃	Концентрация раствора NaCl	Титр раствора NaCl	Масса NaCl
	мл	мл	мл	моль/л	г/мл	моль/л	г/мл	г
1								
2								
3								

4.3.3. Лабораторная работа. Тиоцианометрическое титрование. Определение серебра по методу Фольгарда

Цель работы. Познакомиться с методом осаждения, освоить методику роданометрического определения массы серебра по методу Фольгарда.

Реактивы.

Железоаммонийные квасцы. Растворяют 140 г соли в 1 л воды, содержащей несколько миллилитров азотной кислоты; роданид калия, 0,05 М титрованный раствор; раствор азотной кислоты с молярной концентрацией 6 моль/л.

Метод Фольгарда – роданометрический метод осадительного титрования, основан на применении в качестве осадителя титрованного раствора, содержащего ионы CNS⁻:



В качестве индикатора для определения точки эквивалентности используют раствор железоаммонийных квасцов. Этим методом пользуются для определения галогенов и серебра. Метод может быть использован для определения ионов в кислых растворах, в которых неприменим метод Мора. Титрование можно проводить в кислой среде, лучше всего в 0,4 – 0,6 н. растворе азотной кислоты.

Метод Фольгарда – это важнейший метод определения серебра. В нем используется малая растворимость роданида серебра. Анализируемый раствор титруют раствором роданида калия, о конце реакции узнают по образованию красного комплекса FeCNS²⁺.

Мешающие ионы: никель, кобальт, свинец, медь, ртуть и другие металлы, образующие комплексы с роданид-ионами. Мешают также ионы, связывающие в комплексы ионы серебра и железа(III), а также вещества, окисляющие роданид-ионы.

Выполнение эксперимента. К 5 мл анализируемого раствора прибавляют 5-10 капель 6 н. азотной кислоты и 3-5 капель раствора железоаммонийных квасцов. Затем титруют раствором роданида до появления розовой окраски.

При приближении к концу титрования раствор надо сильно перемешивать. Вычислите массу серебра в исследуемом растворе. Результаты работы представьте в виде таблицы 4.3.

$$v(1/z * Ag) = v(1/z * NH_4CNS);$$

$$m(Ag) = \frac{C(1/z * NH_4CNS) \cdot V(NH_4CNS) \cdot M(1/z * Ag)}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_n};$$

$$\text{или} \quad m(Ag) = \frac{T(NH_4CNS) \cdot V(NH_4CNS) \cdot M(1/z * Ag)}{M(1/z * NH_4CNS)} \cdot \frac{V_k}{V_n};$$

$$\text{или} \quad m(Ag) = T(NH_4CNS / Ag) \cdot V(NH_4CNS) \cdot \frac{V_k}{V_n};$$

где V_n – объем аликвотной части раствора определяемого вещества, мл;
 V_k – общий объем исследуемого раствора, мл.

Таблица 4.3.

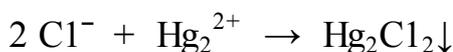
Экспериментальные данные определения серебра по методу Фольгарда

Номер пробы	Общий объем исследуемого раствора	Объем аликвотной части исследуемого раствора	Объем раствора NH ₄ CNS	Концентрация раствора NH ₄ CNS	Титр раствора NH ₄ CNS	Титр раствора NH ₄ CNS по Ag	Масса Ag
	мл	мл	мл	моль/л	г/мл	г/мл	г
1							
2							
3							

4.3.4. Лабораторная работа. Меркурометрическое титрование. Определение содержания ионов хлора

Цель работы. Познакомиться с методом осаждения, освоить методику меркурометрического определения массы хлоридов с использованием адсорбционного индикатора.

Меркурометрическое определение хлоридов основано на образовании труднорастворимых солей ртути(I):



Реактивы. Хлорид натрия, 0,05 н. стандартный раствор; нитрат ртути(I), 0,05 н. титрованный раствор; раствор азотной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/л; раствор дефинилкарбазона.

А) Определение концентрации рабочего раствора нитрата ртути(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

Выполнение эксперимента. В колбу для титрования отбирают мерной пипеткой аликвотную часть стандартного раствора хлорида натрия, подкисляют 5-7 мл раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/л и добавляют 8-10 капель индикатора дифенилкарбазона. Затем проводят ориентировочное титрование с точностью до 1 мл. Во время титрования раствор приобретает голубую окраску, которая при переходе через точку эквивалентности становится сине-фиолетовой. Чтобы голубая окраска раствора не мешала фиксированию точки эквивалентности, при повторном титровании индикатор вводят перед концом титрования, когда не дотитровано 1-2 мл. Одним из признаков приближения точки эквивалентности является осветление раствора над осадком. Для расчетов берут среднее значение объемов, пошедших на титрование без учета ориентировочного объема. Молярную концентрацию эквивалента и титр $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ вычисляют по формулам:

$$v[1/z * \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2] = v(1/z * \text{NaCl});$$

$$C[1/z * \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2] = \frac{C(1/z * \text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{V[\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2]}$$

$$\begin{aligned} T[\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2] &= \frac{C(1/z * [\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2]) \cdot M(1/z * [\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2])}{1000} = \\ &= \frac{C(1/z * \text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl}) \cdot M(1/z * [\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2])}{V[\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2]} \end{aligned}$$

$$T[\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 / \text{Cl}^-] = \frac{C(1/z * [\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2]) \cdot M(1/z * \text{Cl}^-)}{1000}$$

Б) Определение содержания хлорид-ионов в растворе

Выполнение эксперимента. Полученный раствор доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования отбирают аликвотную часть исследуемого раствора, подкисляют 5-7 мл раствора азотной кислоты и добавляют 8-10 капель индикатора дифенилкарбазона. Проводят ориентировочное титрование с точностью до 1 мл. Во время титрования раствор приобретает голубую окраску, которая при переходе через точку эквивалентности становится сине-фиолетовой. Чтобы голубая окраска раствора не мешала фиксированию точки эквивалентности, при повторном титровании индикатор вводят перед концом титрования, когда не дотитровано 1-2 мл. Одним из признаков приближения точки эквивалентности является осветление раствора над осадком. Для расчетов берут среднее значение объемов, пошедших на титрование без учета ориентировочного объема. Содержание хлорид-ионов в растворе рассчитывают по формулам:

$$m(Cl^-) = \frac{C[1/z * Hg_2(NO_3)_2] \cdot V[Hg_2(NO_3)_2] \cdot M(1/z * Cl^-) \cdot \frac{V_k}{V_n}}{1000}$$

$$\text{или } m(Cl^-) = T[1/z * Hg_2(NO_3)_2 / Cl^-] \cdot V[Hg_2(NO_3)_2] \cdot \frac{V_k}{V_n}$$

где V_n – объем аликвотной части раствора определяемого вещества, мл;

V_k – общий объем исследуемого раствора, мл.

Результаты исследований представьте в виде таблицы 4.4.

Таблица 4.4.

Экспериментальные данные определения ионов хлора

Номер пробы	Общий объем исследуемого раствора	Объем аликвотной части	Объем раствора $Hg_2(NO_3)_2$	Концентрация раствора $Hg_2(NO_3)_2$	Тип раствора $Hg_2(NO_3)_2$	Концентрация раствора ионов Cl^-	Тип раствора ионов Cl^-	Масса ионов Cl^-
	мл	мл	мл	моль/л	г/мл	моль/л	г/мл	г
1								
2								
3								

4.4. Методы осадительного титрования. Метод обратного титрования.

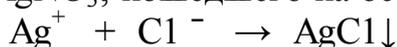
4.4.1. Лабораторная работа. Определение хлоридов, бромидов и иодидов

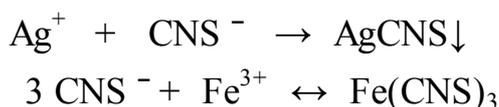
Цель работы. Познакомиться с методом осаждения, освоить методику тиоцианометрическое определения массы хлоридов по методу Фольгарда.

Реактивы.

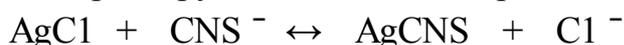
Железоаммонийные квасцы, насыщенный раствор (приблизительно 140 г/л); нитрат серебра, 0,05 н. титрованный раствор; роданид аммония (или калия), 0,05н. (0,1 н.) титрованный раствор; нитробензол, чистый

Определение хлорид-ионов по методу Фольгарда основано на применение метода обратного титрования. Ионы Cl^- сначала осаждают определенным объемом стандартного раствора $AgNO_3$, взятого в с избытком. Выпадает осадок галогенида серебра. Затем оттитровывают не вступивший в реакцию с хлоридом избыток $AgNO_3$ стандартным раствором $KCNS$ (или NH_4CNS) в присутствии железоаммонийных квасцов в качестве индикатора. Как только будет прибавлен избыток титрующего реактива, появится красная окраска роданида железа(III). По разности двух объемов раствора нитрата натрия определяют объем раствора $AgNO_3$, пошедшего на осаждение хлорид-ионов.





Этим методом определение можно проводить даже в сильно кислых растворах. При определении бромид- и иодид-ионов никакие затруднения не возникают. При определении хлорид-ионов титрование осложняется тем, что хлорид серебра более растворим, чем роданид серебра, поэтому может переходить в это соединение, реагируя с избыточными роданид-ионами:



Чтобы избежать этой реакции, хлорид серебра или отфильтровывают, или кипятят раствор, что вызывает агломерацию частиц осадка, или, наконец, отделяют осадок AgCl от раствора, прибавляя немного нитробензола, который обволакивает частицы осадка, отделяя его, таким образом, от водной фазы.

Выполнение эксперимента. К 5 – 10 мл анализируемого раствора хлорида прибавляют 1 мл 6 н. азотной кислоты и прибавляют в избыточном количестве титрованный раствор нитрата серебра, точно его отмеривая. Вводят в раствор 1 мл нитробензола, 1 мл раствора железоммонийных квасцов и энергично перемешивают для коагуляции осадка. Избыток ионов серебра титруют раствором роданида до появления оранжевой окраски, сохраняющейся в течение 1 минуты. Цвет раствора можно легко наблюдать, если дать осадку осесть на дно сосуда.

$$v(1/z * \text{NaCl}) = v(1/z * \text{AgNO}_3) - v(1/z * \text{NH}_4\text{SCN});$$

$$C(\text{NaCl}) = \frac{[C(1/z * \text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) - C(1/z * \text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})] \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n}}{1000}$$

$$m(\text{NaCl}) = \frac{[C(1/z * \text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) - C(1/z * \text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})] \cdot M(1/z * \text{NaCl}) \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n}}{1000}$$

или

$$m(\text{NaCl}) = \frac{C(1/z * \text{NaCl}) \cdot V_{\kappa} \cdot M(1/z * \text{NaCl})}{1000}$$

где $V_{\text{п}}$ – объем аликвотной части раствора определяемого вещества, мл;

V_{κ} – общий объем исследуемого раствора, мл.

Таблица 4.5

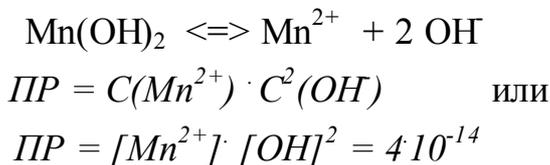
Экспериментальные данные определения ионов хлора

Номер пробы	Общий объем исследуемого раствора	Объем аликвотной части	Объем раствора AgNO ₃	Концентрация раствора AgNO ₃	Объем раствора NH ₄ CNS	Концентрация раствора NH ₄ CNS	Концентрация NaCl	Масса NaCl
	мл	мл	мл	моль/л	мл	моль/л		г
1								
2								
3								

4.5. Примеры решения задач по осадительному титрованию

Пример 1. Выпадет ли осадок $Mn(OH)_2$ ($PP = 4 \cdot 10^{-14}$), если к 20,0 мл раствора, содержащего 0,2 моль/л $MnCl_2$, прибавить 10,0 мл раствора аммиака с молярной концентрацией 2 моль/л?

Решение. Произведение растворимости гидроксида марганца(II) определяется соотношением



Определим концентрацию исходных веществ и ионов после разбавления. Соль $MnCl_2$ является сильным электролитом и полностью распадется на ионы:



$$C(MnCl_2) = C(Mn^{2+}) = \frac{V(соли) \cdot C(соли)}{V(смеси)} = \frac{20,0 \cdot 0,2}{30,0} = 0,133 \text{ (моль / л)}$$

Определим концентрацию аммиака в растворе:

$$C(NH_4OH) = \frac{V(NH_3) \cdot C(NH_3)}{V(смеси)} = \frac{10,0 \cdot 2}{30,0} = 0,667 \text{ (моль / л)}$$

Гидроксид аммония относится к слабым электролитам, поэтому концентрацию ионов OH^- вычисляем, используя закон разбавления Оствальда:



$$C(OH^-) = \sqrt{K_{д осн.} \cdot C(осн)} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,667} = 3,426 \cdot 10^{-3} \text{ (моль / л)}$$

Определим произведение ионов (ПИ) в растворе и сравним его с PP для данного малорастворимого электролита:

$$ПИ = [Mn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 0,133 \cdot (3,426 \cdot 10^{-3})^2 = 1,561 \cdot 10^{-6}$$

$ПИ > PP$, следовательно, осадок образуется.

Пример 2. Выпадет ли осадок $Mg(OH)_2$ ($PP = 1,2 \cdot 10^{-11}$), если к 25,0 мл раствора, содержащего 0,03 моль/л $MgCl_2$ и 0,5 моль/л аммиака прибавить 8 г NH_4Cl .

Решение. Запишем уравнения равновесий существующих в исходном растворе:



$$PP = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$$



$$K_{д(NH_4OH)} = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = 1,76 \cdot 10^{-5};$$

При добавлении к данному раствору соли хлорида аммония, которая в растворе полностью распадается на ионы:



в растворе увеличится концентрация ионов аммония NH_4^+ и равновесие, характеризующее процесс диссоциации аммиака (**), сместиться в сторону исходных продуктов. Концентрация ионов OH^- уменьшится, а константа диссоциации аммиака остается величиной постоянной.

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_d(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}, \quad [\text{NH}_4^+] \approx C(\text{соли})$$

Вычислим концентрацию соли в растворе:

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = [\text{NH}_4^+] = \frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{V(p - pa) \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl})} = \frac{8}{0,025 \cdot 53,46} = 5,986 \text{ (моль / л)}$$

Концентрация ионов OH^- будет равна:

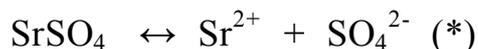
$$[\text{OH}^-] = \frac{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5}{5,986} = 1,47 \cdot 10^{-6} \text{ (моль / л)}$$

$$\text{ПИ} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = [3 \cdot 10^{-2}] \cdot [1,47 \cdot 10^{-6}]^2 = 6,48 \cdot 10^{-14}$$

$\text{ПИ} < \text{ПР}$, следовательно, осадок не образуется.

Пример 3. Вычислите растворимость сульфата стронция ($\text{ПР} = 3,2 \cdot 10^{-7}$) в чистой воде и в растворе сульфата калия с молярной концентрацией 0,01 моль/л: а) без учета ионной силы раствора; б) с учетом ионной силы раствора.

Решение. В насыщенном растворе сульфата стронция устанавливается равновесие:



$$\text{ПР} = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 3,2 \cdot 10^{-7}$$

А) Без учета ионной силы раствора.

Если растворимость соли SrSO_4 обозначить через S моль/л, то между зависимостью ПР и растворимостью будет определяться уравнением: $\text{ПР} = S^2$.

Следовательно, растворимость SrSO_4 в чистой воде будет равна:

$$S = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-7}} = 5,66 \cdot 10^{-4} \text{ (моль / л)}$$

В разбавленном растворе сульфата калия соль K_2SO_4 полностью диссоциирует на ионы:



При растворении сульфата стронция в растворе сульфата калия равновесие (*) между твердой фазой SrSO_4 и ионами Sr^{2+} и SO_4^{2-} в растворе сместиться в сторону обратной реакции за счет увеличения в растворе концентрации ионов SO_4^{2-} , образовавшихся при диссоциации K_2SO_4 . Таким образом, растворимость соли SrSO_4 уменьшится. Обозначим растворимость соли SrSO_4 в растворе сульфата калия как S' моль/л. Тогда концентрация ионов Sr^{2+} будет равна S' моль/л, а концентрация ионов SO_4^{2-} будет определяться как сумма $(S' + 0,01)$ моль/л. Слагаемое 0,01 представляет собой дополнительную концентрацию ионов SO_4^{2-} за счет диссоциации соли K_2SO_4 в рас-

творе с молярной концентрацией 0,01 моль/л. Произведение концентрации ионов в этом растворе будет равно:

$$PP = S' \cdot (S' + 0,01) = 3,2 \cdot 10^{-7}; \text{ или } S'^2 + 0,01 S' = 3,2 \cdot 10^{-7}.$$

Учитывая, что S'^2 – очень маленькая величина, которой можно пренебречь, приходим к выражению:

$$0,01 S' = 3,2 \cdot 10^{-7}; \text{ откуда } S' = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, растворимость сульфата стронция в 0,01 молярном растворе сульфата калия меньше его растворимости в воде $\frac{5,66 \cdot 10^{-4}}{3,2 \cdot 10^{-5}} = 17,7$ раза.

В действительности растворимость SrSO_4 в 0,01 молярном растворе K_2SO_4 несколько больше вычисленного значения $3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Увеличение растворимости вызывается присутствием в растворе сульфата калия, резко увеличивающего ионную силу насыщенного раствора сульфата стронция. С увеличением ионной силы раствора уменьшается активность ионов (Sr^{2+} и SO_4^{2-}), так как усиливается их межйонное взаимодействие. Поэтому уменьшается доля ионов, участвующих в равновесии с твердой фазой SrSO_4 . Это уменьшение способствует сдвигу вправо равновесия диссоциации SrSO_4 , что и вызывает увеличение растворимости соли.

Таким образом, добавление сильного хорошо растворимого электролита к насыщенному раствору малорастворимого электролита с общим для них ионом действует двояко. С одной стороны, увеличение концентрации общего иона влечет за собой уменьшение растворимости малорастворимого электролита, а с другой стороны, за счет увеличения ионной силы раствора растворимость несколько увеличивается. Это явление получило название **солевого эффекта**.

Б) С учетом ионной силы раствора.

Ионная сила раствора будет равна:

$$I = I(\text{SrSO}_4) + I(\text{K}_2\text{SO}_4)^1 = 4 \cdot 5,66 \cdot 10^{-4} + 3 \cdot 0,01 \approx 0,03$$

Первым слагаемым можно пренебречь, так как ионная сила насыщенного раствора SrSO_4 намного меньше ионной силы раствора K_2SO_4 .

Коэффициенты активности ионов Sr^{2+} и SO_4^{2-} равны, так как ионы имеют одинаковый заряд. Коэффициенты вычисляем по формуле:

$$\lg f(\text{Sr}^{2+}) = \lg f(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{-0,5Z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{-0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,03}}{1 + \sqrt{0,03}} = -0,29 = \bar{1},71; \quad f(\text{иона}) = 0,51$$

$$PP = a(\text{Sr}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) = S'' f(\text{Sr}^{2+}) \cdot (S'' + 0,01) f(\text{SO}_4^{2-})$$

¹ Ионная сила электролита, распадающегося на два двухзарядных иона равна $4 \cdot C(\text{электролита})$, электролита, диссоциирующего на три иона равна $3 \cdot C(\text{электролита})$.

Величиной S''^2 можно пренебречь, как очень маленькой величиной по сравнению с $0,01 S''$. ($S''^2 \ll 1$; $S''^2 \rightarrow 0$)

$$PP = 0,01 S'' f(Sr^{2+}) \cdot f(SO_4^{2-}) = 0,01 S'' (0,51)^2 = 3,2 \cdot 10^{-7};$$

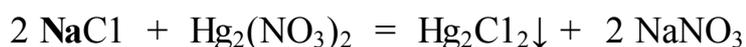
$$S'' = \frac{3,2 \cdot 10^{-7}}{(0,51)^2 \cdot 0,01} = 1,23 \cdot 10^{-4} \text{ (моль / л)}$$

Растворимость соли $SrSO_4$ в $0,01$ молярном растворе K_2SO_4 уменьшилась в $\frac{5,66 \cdot 10^{-4}}{1,23 \cdot 10^{-4}} = 4,6$ раза. Таким образом, растворимость сульфата стронция в растворе сульфата калия уменьшилась не в $17,7$ раза, а только в $4,6$ раза.

Солевой эффект для малорастворимых электролитов проявляется и в растворах сильных электролитов, не содержащих одноименные ионы.

Пример 4. Рассчитайте молярную концентрацию $Hg_2(NO_3)_2$, если на титрование $0,1050$ г $NaCl$ прошло $20,00$ мл раствора $Hg_2(NO_3)_2$.

Решение. В растворе протекает реакция:



Расчет результатов прямого титрования можно провести по уравнению:

$$v(1/z * NaCl) = v[1/z * Hg_2(NO_3)_2]$$

$$\frac{m(NaCl)}{M(NaCl)} = C[1/z * Hg_2(NO_3)_2] \cdot V[Hg_2(NO_3)_2]$$

$$C[1/z * Hg_2(NO_3)_2] = \frac{0,1050 \cdot 1000}{58,5 \cdot 20,00} = 0,0897 \text{ (моль / л)}$$

$$C[Hg_2(NO_3)_2] = 0,1794 \text{ (моль/л)}$$

Пример 5. К навеске хлоридов массой $0,2266$ г прибавлено 30 мл $0,1121$ н. раствора $AgNO_3$. Избыток раствора нитрата серебра оттитровали $6,50$ мл $0,1158$ н. NH_4SCN . Рассчитайте массовую долю хлора в анализируемом веществе.

Решение. В данном случае применяется прием обратного титрования (титрование остатка). По условию задачи можем записать следующее соотношение:

$$v(1/z * Cl^-) = v(1/z * AgNO_3) - v(1/z * NH_4SCN);$$

Подставим значения и вычислим массовую долю хлора в анализируемом веществе:

$$m(Cl) = \frac{[C(1/z * AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) - C(1/z * NH_4SCN) \cdot V(NH_4SCN)] \cdot M(1/z * Cl^-)}{1000};$$

$$m(Cl) = \frac{[0,1121 \cdot 30 - 0,1158 \cdot 6,50] \cdot 35,5}{1000} = 0,0925 \text{ г};$$

$$\omega(Cl) = \frac{0,0925}{0,2266} \cdot 100 = 40,82\%$$

Пример 6. Пестицид массой 0,510 г разложили сплавлением с карбонатом натрия и выщелачиванием плава горячей водой. Фторид, содержащийся в пробе осадил в виде $PbClF$ добавлением HCl и $Pb(NO_3)_2$. Осадок отфильтровали, промыли и растворили в азотной кислоте. Хлорид-ион осадил добавлением 50,00 мл 0,200 н. раствора нитрата натрия. Осадок $AgCl$ покрыли слоем нитробензола, Избыток $AgNO_3$ оттитровали, затратив 7,42 мл 0,176 н. раствора NH_4SCN . Рассчитайте массовую долю F и Na_2SeF_6 в пробе.

Решение. В данном случае применяется прием заместительного и обратного титрования. По условию задачи можем записать следующие соотношения:

$$v(1/z^* F^-) = v(1/z^* Cl^-)$$

$$v(1/z^* Cl^-) = v(1/z^* AgNO_3) - v(1/z^* NH_4SCN);$$

$$v(1/z^* Cl^-) = 50,00 \cdot 0,200 - 7,42 \cdot 0,176 = 8,694 \text{ ммоль/л}$$

$$m(F) = 19 \cdot 8,694 \cdot 10^{-3} = 0,165 \text{ г}; \quad \omega(F) = 0,165/0,510 \cdot 100 = 32,39 \%$$

$$v(Na_2[SeF_6]) = 1/6 \cdot v(F^-) = 8,694/6 = 1,449 \text{ ммоль}$$

$$m(Na_2[SeF_6]) = 239 \cdot 1,449 \cdot 10^{-3} = 0,346 \text{ г};$$

$$\omega(Na_2[SeF_6]) = 0,346/0,510 \cdot 100 = 67,9 \%$$

Пример 7. Установлено, что на титрование 20,00 мл раствора азотнокислого серебра требуется 21,00 мл раствора роданида (тиоцианата) аммония. К навеске соли хлорида натрия массой 0,1173 г добавили 30,00 мл нитрата серебра, а на титрование избытка ионов Ag^+ затрачено 3,20 мл NH_4SCN . Рассчитайте концентрацию растворов $AgNO_3$, NH_4SCN и титр нитрата серебра по хлору.

Решение. В данном случае применяется прием обратного титрования (титрование остатка). По условию задачи можем записать следующее соотношение:

$$v(1/z^* AgNO_3) = v(1/z^* NaCl) + v(1/z^* NH_4SCN);$$

В условии задачи даны объемы растворов $AgNO_3$ и NH_4SCN , но неизвестны их концентрации. Из закона эквивалентов находим:

$$\frac{V(AgNO_3)}{V(NH_4SCN)} = \frac{C(NH_4SCN)}{C(AgNO_3)}; \quad \frac{C(NH_4SCN)}{C(AgNO_3)} = \frac{20,00}{21,00} = 0,952$$

Обозначим: $C(AgNO_3) = x$; $C(NH_4SCN) = 0,952x$

$$v(1/z^* NaCl) = v(1/z^* AgNO_3) - v(1/z^* NH_4SCN);$$

$$\frac{0,1173}{58,45} \cdot 10^3 = 30,00 \cdot x - 3,2 \cdot 0,952 \cdot x = 26,95 \cdot x$$

$$x = C(AgNO_3) = 0,0745 \text{ (моль/л)}$$

$$C(NH_4SCN) = 0,0952 \cdot 0,0745 = 0,0709 \text{ (моль/л)}$$

$$T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}) = \frac{C(1/z * \text{AgNO}_3) \cdot M(1/z * \text{Cl})}{1000} = \frac{0,0745 \cdot 35,45}{1000} = 0,00264 \text{ (г/мл)}$$

4.6. Задания для самостоятельной работы

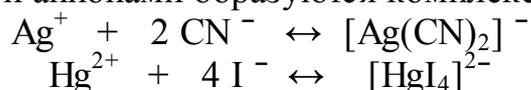
1. Какие реакции лежат в основе метода осаждения? Какие требования к ним предъявляются? Классификация методов осаждения.
2. Какие типы индикаторов применяются в осадительном титровании? Какие реакции лежат в основе метода Мора, Фаянса, Фольгарда?
3. На чем основано применение хромата калия в качестве индикатора при титровании хлоридов раствором нитрата серебра? Почему нельзя проводить количественное определение по методу Мора а) в кислой среде, б) в щелочной среде?
4. На чем основано применение железоаммонийных квасцов в качестве индикатора?
5. Каков механизм действия адсорбционных индикаторов в аргентометрии? Какие вещества применяются в качестве адсорбционных индикаторов?
6. Как можно приготовить титрованные растворы аргентометрического метода?
7. В чем сущность тиоцианометрического (роданометрического) метода определения серебра и галогенидов? Какие реакции лежат в основе этого метода?
8. Какие реакции положены в основу меркурометрического метода. Стандартные растворы метода и индикаторы.
9. В каких координатах целесообразно строить кривые осадительного титрования? От каких факторов зависит величина скачка на кривой осадительного титрования?
10. К 125 мл насыщенного раствора сульфата свинца прибавили 5 мл 5 % -го раствора сульфата калия. Чему равна концентрация ионов свинца в растворе? *Ответ:* $1,06 \cdot 10^{-7}$
11. Выпадет ли осадок гидроксида железа(II), если к 20 мл раствора, содержащего 0,002 моль/л сульфата железа(II) и 0,05 моль/л аммиака, прибавить 5 г хлорида аммония? *Ответ:* ПИ = $7,4 \cdot 10^{-17}$; осадок не образуется.
12. Выпадет ли осадок гидроксида марганца(II), если к 20,0 мл раствора хлорида марганца с молярной концентрацией 0,2 моль/л, прибавить 10,0 мл раствора аммиака с молярной концентрацией 2 моль/л? ПИ = $1,54 \cdot 10^{-6}$; осадок образуется.
13. Вычислите растворимость AgCl в растворе AgNO_3 с молярной концентрацией 0,05 моль/л: а) без учета ионной силы раствора; б) с учетом ионной силы раствора. Во сколько раз изменилась растворимость соли по сравнению с растворимостью в чистой воде? *Ответ:* а) $3,6 \cdot 10^{-9}$ моль/л; б) $5,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л.
14. Вычислите растворимость BaSO_4 в воде и в растворе хлорида натрия с молярной концентрацией 0,01 моль/л. *Ответ:* $1,05 \cdot 10^{-5}$ и $\approx 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л
15. Для анализа образца рассола 10,0 мл его разбавили в колбе на 500,0 мл. На титрование 25,00 мл полученного раствора расходуется 24,42 мл раствора AgNO_3 ($K=0,9245$ к 0,1000 н). Сколько граммов NaCl содержится в 1 л образца? *Ответ:* 263,9 г.
16. Сколько граммов HCl содержится в 1 л раствора HCl , если 25,00 мл соляной кислоты нейтрализовано и разбавлено водой в мерной колбе на 250,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора расходуется 24,37 мл 0,9850 н AgNO_3 . *Ответ:* 437,7 г.
17. Определите массовую долю серебра (%) в сплаве при условии, что после растворения навески сплава массой 0,4000 г объем раствора довели до 100 мл. На

титрование 15,00 мл полученного раствора пошло 10,15 мл раствора роданида калия с молярной концентрацией 0,0500 моль/л. *Ответ:* 91,24 %

18. Рассчитайте массовую долю (%) хлора в хлорацетофеноне $C_6H_5COCH_2Cl$, если к его навеске массой 0,3134 г после разложения добавили 25,00 мл раствора $AgNO_3$ с молярной концентрацией 0,1000 моль/л, на титрование избытка которого затратили 10,55 мл раствора $KSCN$ с молярной концентрацией 0,0500 моль/л. $M(C_6H_5COCH_2Cl) = 154,60$ г/моль. *Ответ:* 22,31 %

5. Методы комплексообразования. Комплексометрическое титрование

Методы комплексообразования основаны на реакциях, в результате которых между катионами и анионами образуются комплексные ионы:



Комплексы, полученные в результате этих реакций, должны быть устойчивыми. Устойчивость комплексов определяется константой нестойкости или константой устойчивости (константой образования – β):

$$K_{н. [Ag(CN)_2]^-} = \frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

$$K_{н. [HgI_4]^{2-}} = \frac{[Hg^{2+}] \cdot [I^-]^4}{[HgI_4^{2-}]} = 1,38 \cdot 10^{-30}$$

$$K_{уст. [Ag(CN)_2]^-} = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2} = 1,0 \cdot 10^{21} = \beta$$

$$K_{уст. [HgI_4]^{2-}} = \frac{[HgI_4^{2-}]}{[Hg^{2+}] \cdot [I^-]^4} = 7,25 \cdot 10^{29} = \beta$$

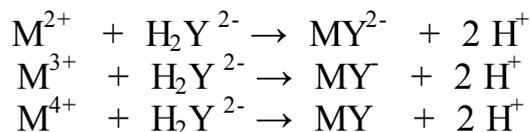
Чем меньше константа нестойкости или чем больше константа устойчивости, тем более устойчивый комплексный ион образуется и тем больше вероятность применения его в объемном анализе. При титровании концентрация титруемых ионов постепенно уменьшается, а концентрация реагирующих с ними ионов рабочего раствора постепенно увеличивается. Если реакция идет в несколько стадий, то на кривой титрования будет несколько ступеней. Для определения точки эквивалентности применяют индикаторы, которые дают либо окрашенные, либо нерастворимые соединения с определяемым веществом. Причем эти соединения индикатора должны быть менее прочными, чем соединения, получаемые по основной реакции титрования.

В настоящее время наиболее широко применяется *метод комплексонометрии*, основанный на реакциях, осуществляемых с помощью комплексонов.

5.1. Метод комплексонометрии

Метод комплексонометрии основан на реакциях, которые сопровождаются образованием комплексных соединений катионов с органическими реагентами – *комплексонами*. При этом образуются комплексные соединения, которые называют внутрикомплексными или хелатными комплексными со-

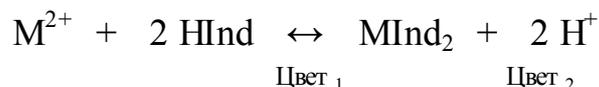
В реакциях комплексообразования реакции между трилоном Б и ионами металлов протекают стехиометрически в соотношении 1 : 1. Следовательно, молярная масса эквивалента ЭДТА и определяемого иона металла равны их молярным массам. При титровании ЭДТА солей металлов-комплексообразователей протекают следующие реакции:



Из приведенных реакций следует, что на 1 моль ионов металла, независимо от степени окисления металла, идет 1 моль трилона Б и освобождается 2 моль ионов водорода. Образующиеся комплексные соединения различаются лишь по заряду. Ионы водорода понижают pH раствора, в результате повышения кислотности среды требуемого комплексного соединения может не получиться. Поэтому титрование проводят в буферном растворе, поддерживающем определенное значение pH . Все это позволяет использовать ЭДТА для титриметрического определения солей металлов.

5.1.1. Индикаторы комплексометрического титрования

Для определения точки эквивалентности при комплексометрическом титровании часто используют металл-индикаторы, представляющие собой органические красители, образующие с катионами определяемых металлов растворимые в воде окрашенные комплексы.

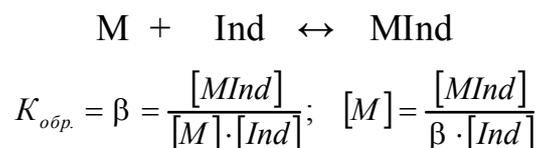


Эти комплексные соединения менее устойчивы, чем внутрикомплексные соли, которые образуются при титровании раствора катиона комплексоном.



В точке эквивалентности комплексное соединение индикатора и металла разрушается, индикатор выделяется в свободном виде, а определяемый катион образует комплексное соединение с комплексоном. Окраска комплексного соединения индикатора и катиона отличается от окраски свободного индикатора, поэтому в точке эквивалентности происходит изменение окраски титруемого раствора.

Процесс образования комплекса между металлом и индикатором характеризуется константой устойчивости:



Заметное изменение цвета раствора происходит при равенстве концентраций $[\text{MInd}] = [\text{Ind}]$, тогда:

$$[M] = \frac{1}{\beta}; \quad pM = \lg \beta_{Ind};$$

Интервал перехода индикатора устанавливается при изменении соотношения $[MInd] / [Ind]$ от 1/10 до 10/1 и будет равен:

$$pM = \lg \beta \pm 1$$

Наиболее широкое применение в комплексонометрии имеет хромоген черный. В зависимости от pH раствора существуют три окрашенные формы этого красителя. При $pH < 6$ раствор имеет винно-красный цвет, при $pH = 7 - 11$ – синий цвет, при $pH > 11,5$ – желто-оранжевый цвет. В слабо щелочном растворе хромоген черный образует с ионами магния, цинка и некоторыми другими катионами интенсивно окрашенные винно-красные комплексы. При $pH 8-10$ переход окраски индикатора из винно-красной в синюю окраску проявляется наиболее отчетливо.

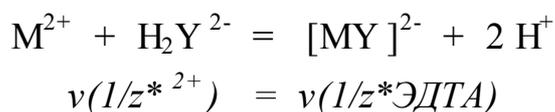
Устойчивость комплексов металлов с ЭДТА зависит от иона металла, его заряда и от pH среды. Наиболее устойчивые комплексы образуются с многозарядными комплексами р- и d-элементов. Наименее устойчивые комплексы образуют s-элементы.

Титрование ЭДТА проводится при строго определенных условиях, из которых большое значение имеет pH титруемого раствора. В сильно кислых растворах образуются менее устойчивые комплексные соединения, а в сильно щелочных растворах образуются осадки гидроксидов металлов определяемых катионов. Поэтому для поддержания pH на определенном уровне титрование проводят в присутствии буферного раствора, отвечающего определенному значению pH . Титрование большинства катионов проводят в аммиачной буферной среде при $pH = 8 - 9$. Иногда наряду с буферным раствором добавляют вспомогательный комплексообразователь, например тартрат натрия, триэтиламин, цитрат и ацетат натрия.

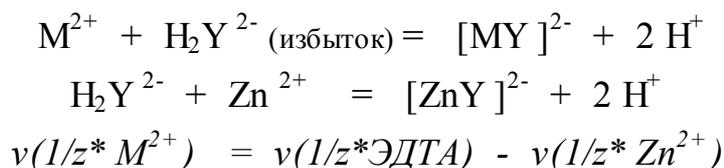
5.1.2. Методы комплексонометрического титрования

Комплексонометрическое титрование может быть выполнено различными методами:

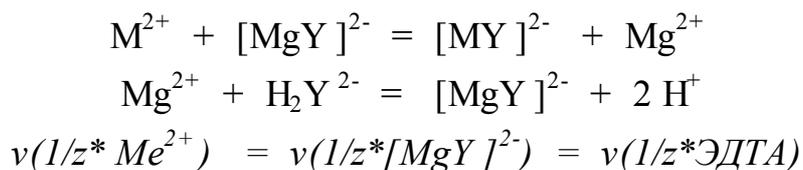
а) **методом прямого титрования** – определяемый металл оттитровывают эквивалентным количеством ЭДТА:



б) **методом обратного титрования** – добавляют избыток комплексона и оттитровывают его сульфатом магния или цинка:



в) **методом заместительного титрования** – к определяемому иону металла добавляют раствор относительно малоустойчивого комплексоната магния и оттитровывают выделившийся магний раствором ЭДТА:



Некоторые металлы (Co, Ni, Cu, Al) образуют слишком прочные комплексы с индикатором, окраска раствора изменяется необратимо. Поэтому данные металлы титруют в присутствии другого индикатора или используют метод обратного титрования. К раствору прибавляют определенное количество трилона Б, избыток которого титруют раствором соли магния или цинка. Метод обратного титрования применяют и в том случае, если металлы (Pb, Hg, In и др.) образуют слабо окрашенные комплексы с ЭДТА.

Процесс титрования может быть охарактеризован кривой титрования, построенной в координатах: $pM - V$, где pM – взятый с обратным знаком логарифм концентрации ионов металла M^{n+} , V – объем титранта. Скачок титрования на кривой титрования зависит от устойчивости комплексного соединения и в значительной степени зависит от pH среды.

5.2. Комплексонометрическое титрование. Определение жесткости воды

Цель работы. *Познакомиться с методами комплексонометрического титрования, освоить методику приготовления растворов для комплексонометрического титрования.*

Оборудование. Мерная колба вместимостью 100 мл, воронка, набор пипеток вместимостью 10 – 15 мл, бюретка вместимостью 25 мл, конические колбы для титрования вместимостью 250-100 мл, мерные цилиндры, стакан для слива избытка раствора из бюретки.

Реактивы. Растворы трилона Б (0,1 М; 0,05 М; 0,01 М), сульфата магния (0,1 н.; 0,01 н.), сульфата цинка (0,1 н.; 0,01 н.), аммиачной буферный раствор, растворы NaOH или KOH, 2 М.

Индикаторы. Эриохром черный Т, мурексид; флуорексон; кальцион (смеси с хлоридом натрия в соотношении 1 : 100)

5.2.1. Лабораторная работа. Приготовление стандартных растворов комплексонометрического титрования

Опыт 1. Определение титра раствора ЭДТА

В качестве титрантов в комплексонометрическом титровании используют растворы: трилона Б (0,1 М; 0,05 М; 0,01 М), сульфата магния (0,1 н.; 0,01 н.), сульфата цинка (0,1 н.; 0,01 н.). Раствор ЭДТА готовят из точной навески х. ч. трилона Б или двуназатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты ($Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$) на дистиллированной воде свободной от примесей солей кальция и магния.

$M(\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 372,25 \text{ г/моль}$,

Для установки титра ЭДТА применяют химически чистые вещества: карбонат кальция, оксид цинка, цинк, сульфат цинка или сульфат магния.

Опыт 1.1. Установка титра и концентрации раствора трилона Б по стандартному раствору сульфата магния (сульфата цинка)

а) Приготовление стандартного раствора MgSO_4 (или ZnSO_4)

Рассчитывают массу $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ для приготовления 100 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л:

$$m(\text{MgSO}_4) = \frac{C(1/z * \text{MgSO}_4) \cdot M(1/z * \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot V_K}{1000}$$

где V_K – объем мерной колбы, мл.

Рассчитанное количество соли взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу, растворяют в воде и доводят объем раствора до метки. Раствор тщательно перемешивают. Если навеска отличается от расчетной навески, то производят перерасчет по формулам:

$$T(\text{MgSO}_4) = \frac{m(\text{MgSO}_4)}{V_K}; \quad C(1/z * \text{MgSO}_4) = \frac{T(\text{MgSO}_4) \cdot 1000}{M(1/z * \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}$$

б) Определение концентрации рабочего раствора трилона Б (ЭДТА)

Выполнение эксперимента. Отбирают аликвотную часть раствора MgSO_4 , добавляют мерным цилиндром 5 мл аммиачной буферной смеси, щепотку индикатора эриохром черного Т. Смесь титруют трилоном Б до тех пор, пока винно-красная окраска не перейдет в ярко-голубую окраску. Расчет концентрации рабочего раствора ЭДТА и титр по определяемому веществу (например, по кальцию) выполняют по формуле:

$$C(\text{ЭДТА}) = \frac{C(\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4)}{V(\text{ЭДТА})}$$

$$T(\text{ЭДТА}/\text{Ca}) = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{Ca})}{1000}$$

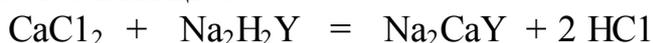
Опыт 1.2. Установка титра 0,1 н. раствора трилона Б по стандартному раствору кальция

Установку титра по кальцию можно проводить двумя методами: а) по мурексиду, б) с индикатором хромоген черным в присутствии комплексоната магния (или цинка).

а) Установка титра в присутствии мурексида

Определение основано на образовании ионами кальция с мурексидом малодиссоциированного, прочного комплексного соединения (при $\text{pH} \approx 12$), окрашенного в малиновый цвет. При титровании кальций связывается трило-

ном Б в еще менее диссоциированный комплекс и мурексид окрашивает щелочной раствор в фиолетовый цвет:



Выполнение эксперимента.

Приготовление стандартного раствора кальция. 5,0045 г CaCO_3 х. ч. высушенного до постоянной массы при 100 – 105 °С помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в 20 мл концентрированной HCl , доводят объем раствора до 1 л и тщательно перемешивают. 1 мл полученного раствора содержит 2,004 мг кальция, т. е. Раствор является точно 0,1 н.

20 –30 мл стандартного раствора кальция разбавляют водой до объема 100 мл, прибавляют 5 мл 1 н. раствора NaOH (до pH 12), 0,05 – 0,1 г смеси мурексида с NaCl (внося ее небольшими порциями шпателем до розового окрашивания раствора) и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до отчетливого перехода розовой окраски раствора в лилово-фиолетовую.

Концентрацию раствора трилона Б рассчитывают по формуле:

$$C(\text{ЭДТА}) = \frac{C(\text{CaCl}_2) \cdot V_1(\text{CaCl}_2)}{V_2(\text{ЭДТА})}$$

V_1 – объем стандартного раствора соли кальция, взятый для титрования, мл;

V_2 – объем 0,1 н. раствора трилона Б, пошедший на титрование, мл.

б) Установка титра с индикатором хромоген черным в присутствии комплексоната магния (или цинка).

При прямом титровании кальция трилоном Б в присутствии индикатора хромоген черного переход окраски в точке эквивалентности недостаточно четок. Ввиду этого рекомендуют в исследуемый раствор прибавлять небольшое количество комплексоната магния (или цинка). Вследствие протекающей реакции вытеснения кальцием магния (или цинка) переход окраски хромоген черного становится отчетливым, так как конец титрования устанавливается по исчезновению из раствора ионов магния (или цинка).

Выполнение эксперимента. *Приготовление раствора для установки титра.* Раствор комплексоната магния (или цинка): к 10 мл 0,1 н. раствора MgSO_4 (или ZnSO_4) добавляют 10 мл 0,1 н. раствора трилона Б. Смесь нейтрализуют гидроксидом натрия до pH = 8-9 (по фенолфталеину или универсальной индикаторной бумаге), затем добавляют 0,5 мл буферной смеси и индикатор хромоген черный. Если окраска раствора грязно-фиолетовая, то комплексонат годен к употреблению. Если окраска раствора синяя, то следует добавить MgSO_4 (или ZnSO_4) до появления грязно-фиолетовой окраски, если же раствор имеет сиреневую окраску, добавляют трилон Б.

25,0 мл стандартного раствора кальция нейтрализуют 25 % раствором NH_4OH по метиловому красному, добавляют 2 мл буферного раствора, 2 мл комплексоната магния (или цинка) и до 100 мл воды. Титруют трилоном Б в присутствии индикатора хромогена черного до синего окрашивания, добав-

ляют еще небольшое количество индикатора и дотитровывают до синего окрашивания. Рассчитывают концентрацию раствора ЭДТА. При отсутствии резких колебаний температур концентрацию и титр раствора можно проверить через 5 – 6 месяцев.

5.2.2. Лабораторная работа. Определение жесткости воды

Цель работы. *Познакомиться с методами комплексонометрического титрования. Освоить методику комплексонометрического определения жесткости воды.*

Опыт 1. Определение кальция и магния при совместном присутствии

Оборудование. Мерная колба вместимостью 100 мл, воронка, набор пипеток вместимостью 10 – 15 мл, бюретка вместимостью 25 мл, конические колбы для титрования вместимостью 250-100 мл, мерные цилиндры, стакан для слива избытка раствора из бюретки.

Реактивы. Стандартный раствор ЭДТА, 0,05 М; аммиачный буферный раствор с рН 10; растворы NaOH или KOH, 2 М;

Индикаторы – эриохромовый черный Т; мурексид; флуорексон; кальцион (смеси с хлоридом натрия в соотношении 1 : 100)

Константы устойчивости комплексных соединений кальция и магния с трилоном Б различаются на два порядка ($2 \cdot 10^{11}$ и $2 \cdot 10^9$), поэтому эти ионы нельзя оттитровать отдельно, используя только различие в константах устойчивости комплексов. Титруя исследуемый раствор при рН=10 с эриохромовым черным Т определяют сумму кальция и магния. В другой аликвотной части, создавая рН ≈ 12 с помощью NaOH, осаждают магний в виде гидроксида. В растворе определяют кальций в присутствии мурексида (флуорексона или кальциона).

По разности объемов, пошедших на титрование, определяют магний.

Опыт 1.1. Определение суммы кальция и магния (общей жесткости воды)

Выполнение эксперимента. Пипеткой отбирают 10 мл анализируемого раствора и переносят в коническую колбу вместимостью 100 – 250 мл, прибавляют 2 – 3 мл буферного раствора с рН 10 и 15 мл воды. К раствору прибавляют на кончике шпателя смеси эриохромового черного Т с хлоридом натрия. Раствор перемешивают до полного растворения индикаторной смеси и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в голубую.

Измерив объем трилона Б, пошедший на титрование данной порции воды, результат титрования запишите и внесите в таблицу 5.1. Если результаты титрования совпадают ($\Delta V \leq 0,1$ мл), то рассчитайте общую жесткость воды. В противном случае оттитруйте еще одну пробу воды. Найдите среднее значение объема раствора трилона Б и по закону эквивалентов рассчитайте общую жесткость воды (ммоль/л):

$$C(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1}$$

$$Ж_{\text{общ.}} = C[1/z * (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})] \cdot 10^3 = 2 \cdot [C(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})] \cdot 10^3$$

где V_1 – объем анализируемой воды, мл;

V_2 - объем раствора трилона Б, мл;

C_2 – молярная концентрация раствора трилона Б, моль/л;

10^3 – коэффициент перевода моль/л в ммоль/л.

Таблица 5.1.

Результаты определения общей жесткости воды

Номер опыта	Объем исследуемой пробы воды	Молярная концентрация трилона Б	Объем раствора трилона Б	Общая жесткость воды
	V_1	C_2	V_2	$Ж_0$
	мл	моль/л	мл	ммоль/л
1				
2				
3				

Опыт 1.2. Определение кальция

Выполнение эксперимента. Пипеткой отбирают 10 мл анализируемого раствора и переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл. В колбу добавляют 2- 3 мл раствора NaOH или KOH, разбавляют раствор примерно до 25 мл. К раствору добавляют 20 –30 мг индикаторной смеси мурексида или флуорексона с хлоридом натрия и раствор титруют трилоном Б до изменения окраски раствора от одной капли раствора титранта.

При использовании мурексида окраска изменяется из розовой в фиолетовую; при использовании флуорексона – из желтой с зеленой флуоресценцией в бесцветную или розовую с резким уменьшением интенсивности флуоресценции.

Опыт 1.3. Определение магния

Объем титранта, пошедший на титрование магния, можно вычислить по разности объемов трилона Б, пошедшей на титрование при pH 10 и при pH 12. Найдите среднее значение объема раствора трилона Б и по закону эквивалентов рассчитайте массу кальция и магния в растворе:

$$m(M) = \frac{V_2 \cdot C_2}{1000} \cdot M(M) \cdot \frac{V_x}{V_1}$$

где V_1 – объем анализируемого раствора (аликвотная часть), мл;

V_x – объем мерной колбы, из которой отбирали аликвотную часть раствора, мл;

V_2 - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, мл;
 C_2 – молярная концентрация раствора трилона Б, моль/л;
 $M(M)$ – молярная масса определяемого металла, г/моль.

Определите массовую концентрацию (в г/л) кальция и магния в исследуемом растворе. Результаты представьте в таблице 5.2.

Таблица 5.2.

Экспериментальные данные определения кальция и магния

Номер опыта	Объем исследуемой пробы раствора	Молярная концентрация трилона Б	Объем раствора трилона Б, пошедший на титрование			Масса	
			мл			г	
	мл	моль/л	Ca ²⁺ и Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1							
2							
3							

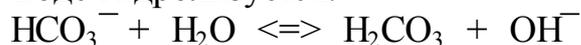
Опыт 2. Определение карбонатной и некарбонатной жесткости воды

Карбонатную жесткость воды (Ж_к) определяют титрованием исследуемой воды раствором соляной кислоты. При этом растворенные в воде гидрокарбонаты количественно реагируют с соляной кислотой по уравнению:



Выполнение эксперимента. В две конические колбы с помощью мерной колбы отмерьте по 20 – 50 мл жесткой воды или 100 мл водопроводной воды. Добавьте к исследуемой воде 2-3 капли раствора индикатора метилового оранжевого. Метилоранжевый изменяет свою окраску от красной при $pH < 3,1$ до желтой при $pH > 4,4$. В точке перехода метилоранжевый имеет оранжевую окраску.

Анион HCO_3^- в воде гидролизуеться:



Поэтому вода, содержащая гидрокарбонаты кальция и магния, имеет щелочную реакцию среды. Индикатор метилоранжевый, добавленный к исследуемой воде, окрашивает ее в желтый цвет. При титровании исследуемой воды раствором соляной кислоты протекает реакция нейтрализации:



Количество ионов OH^- эквивалентно концентрации ионов HCO_3^- , следовательно, и концентрации гидрокарбонатов кальция и магния.

Оттитруйте подготовленную пробу раствором соляной (хлороводородной) кислоты известной концентрации при постоянном перемешивании до тех пор, пока раствор не приобретет оранжевую окраску (но не розовую). Ре-

зультат титрования занесите в таблицу 5.3. Оттитруйте исследуемую воду во второй и третьей колбах. Если результаты титрований совпадают ($\Delta V \leq 0,1$ мл), то вычислите карбонатную жесткость воды. Карбонатную или временную жесткость воды (ммоль/л) рассчитайте, используя закон эквивалентов:

$$Ж_K = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1} \cdot 10^3$$

где V_1 – объем анализируемой воды, мл;

V_2 - объем раствора соляной кислоты, мл;

C_2 – молярная концентрация эквивалента или молярная концентрация раствора HCl, моль/л;

10^3 – коэффициент перевода моль/л в ммоль/л.

Некарбонатную жесткость воды ($Ж_{НК}$) определяют по разности:

$$Ж_{НК} = Ж_0 - Ж_K$$

Таблица 5.3.

Экспериментальные данные определения различных видов жесткости воды

Номер опыта	Объем исследуемой пробы воды	Объем раствора соляной кислоты	Молярная концентрация соляной кислоты	Жесткость воды		
				Карбонатная	Некарбонатная	Общая
	V_1	V_2	C_2	$Ж_K$	$Ж_{НК}$	$Ж_0$
	мл	мл	моль/л	ммоль/л		
1						
2						
3						

5.3. Примеры решения задач по комплексометрическому титрованию

Задача 1. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора трилона Б (ЭДТА) по CaO, если на титрование навески карбоната кальция массой 0,1045 г пошло 21,06 мл раствора ЭДТА.

Решение. Для расчета можно использовать метод прямого титрования. По закону эквивалентов:

$$v(1/z \cdot CaCO_3) = v(1/z \cdot ЭДТА)$$

Но поскольку ионы металлов и ЭДТА реагируют в соотношении 1 : 1, то фактор эквивалентности для этих веществ равен единице. Поэтому можно записать:

$$v(CaCO_3) = v(ЭДТА)$$

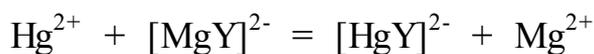
$$\frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)} = C(\text{ЭДТА}) \cdot V(p - p_{\text{ЭДТА}})$$

$$C(\text{ЭДТА}) = \frac{0,1045 \text{ г} \cdot 10^3}{100 \text{ г/моль} \cdot 21,06 \text{ мл}} = 0,0496 \text{ моль/л}$$

$$T(\text{ЭДТА/СаО}) = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{СаО})}{1000} = \frac{0,0496 \text{ моль/л} \cdot 56 \text{ г/моль}}{1000} = 0,00278 \text{ г/мл}$$

Задача 2. К 25 мл раствора нитрата ртути(II) добавили избыток комплексоната магния. На титрование выделившихся ионов магния пошло 2,45 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,05145 моль/л. Вычислите для исходного раствора: а) молярную концентрацию ЭДТА; б) массовую концентрацию (в г/л); в) молярную концентрацию раствора ЭДТА в реакции титрования хлоридов; г) титр нитрата ртути(II) по хлору.

Решение. При выполнении указанных действий в системе протекают следующие реакции:



Расчет проводят по методу заместительного титрования:

$$v(\text{Hg}^{2+}) = v(\text{Mg}^{2+}) = v(\text{ЭДТА})$$

$$v(\text{Hg}^{2+}) = v(\text{ЭДТА})$$

$$C_1[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] \cdot V_1([\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]) = C_2(\text{ЭДТА}) \cdot V_2(\text{ЭДТА})$$

$$\text{а) } C_1[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = \frac{2,45 \cdot 0,05145}{25} = 0,0462 \text{ (моль/л)}$$

$$\text{б) } C_m = C[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] \cdot M[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 0,0462 \cdot 324,6 = 15 \text{ (г/л)}$$

В реакции титрования хлоридов фактор эквивалентности нитрата ртути равен $\frac{1}{2}$:



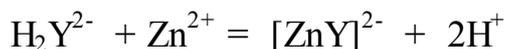
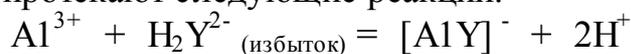
поэтому молярная концентрация нитрата ртути будет равна:

$$\text{в) } C[1/z * \text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 2 \cdot 0,0462 = 0,0924 \text{ (моль/л)}$$

$$T[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 / \text{Cl}] = \frac{C[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] \cdot M(\text{Cl})}{1000} = \frac{0,0924 \cdot 35,5}{1000} = 0,003276 \text{ (г/мл)}$$

Задача 3. Вычислите массовую Al_2O_3 в силикате, если навеску силиката массой 1,022 г перевели в раствор и добавили 25,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,2151 моль/л, а на титрование избытка ЭДТА пошло 9,85 мл раствора сульфата цинка с молярной концентрацией 0,1015 моль/л.

Решение. В системе протекают следующие реакции:



Расчет следует выполнять по методу обратного титрования:

$$v(Al^{3+}) = v(ЭДТА) - v(Zn^{2+})$$

$$v(Al^{3+}) = 0,2151 \cdot 25,00 - 0,1015 \cdot 9,85 = 4,3777(\text{ммоль})$$

$$m(Al_2O_3) = v(Al_2O_3) \cdot M(Al_2O_3) = \frac{1}{2} \cdot v(Al^{3+}) \cdot M(Al_2O_3) =$$

$$= \frac{1}{2} \cdot 4,3777 \cdot 102 \cdot 10^{-3} = 0,2233 \text{ (г)}$$

$$\omega(Al_2O_3) = 0,2233 / 1,022 = 0,2184 = 21,84 \%$$

Задача 4. Определите молярные концентрации эквивалента ионов кальция и магния, обуславливающие жесткость воды. При нахождении суммарного количества Ca^{2+} и Mg^{2+} на титрование 20 мл воды 19,2 мл ЭДТА с молярной концентрацией 0,0500 моль/л в присутствии хромогена черного Т и аммиачного буферного раствора. К другой порции воды объемом 20,00 мл добавили гидроксид натрия для осаждения гидроксида магния и 20,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0500 моль/л. На титрование избытка ЭДТА пошло 12,15 мл раствора хлорида кальция с молярной концентрацией 0,0485 моль/л.

Решение. Для определения общего количества кальция и магния расчет ведем по методу прямого титрования:

$$v(Ca^{2+} + Mg^{2+}) = v(ЭДТА)$$

$$C[Ca^{2+} + Mg^{2+}] \cdot V(H_2O) = C(ЭДТА) \cdot V(ЭДТА)$$

$$C[Ca^{2+} + Mg^{2+}] = \frac{0,0500 \cdot 19,20}{20,00} = 0,0480 \text{ (моль/л)}$$

Содержание кальция в воде определяют по методу обратного титрования:

$$v(Ca^{2+}) = v(ЭДТА) - v(CaCl_2)$$

$$C(Ca^{2+}) = \frac{0,0500 \cdot 20,00 - 0,0485 \cdot 12,15}{20,00} = 0,0205 \text{ (моль/л)}$$

Содержание магния определяют по разности концентраций:

$$C[Ca^{2+} + Mg^{2+}] - C(Ca^{2+}) = C(Mg^{2+}) = 0,0480 - 0,0205 = 0,0275 \text{ (моль/л)}$$

$$C(1/z \cdot Mg^{2+}) = 2 \cdot 0,0275 = 0,0550 \text{ (моль/л)} = 55,0 \text{ (ммоль/л)}$$

$$C(1/z \cdot Ca^{2+}) = 2 \cdot 0,0205 = 0,0410 \text{ (моль/л)} = 41,0 \text{ (ммоль/л)}$$

5.4. Задания для самостоятельной работы

1. Какой метод титрования называется комплексонометрическим? Какие вещества можно определять этим методом?
2. Какие органические реактивы называются комплексонометрами? Требования к веществам, применяемым в качестве титрантов. Какие группы в комплексонометрах определяют их способность образовывать комплексы? Какой тип комплексных соединений образуется в данном случае? От чего зависит их устойчивость?

3. Что такое трилон Б? Какими характерными свойствами обладают комплексные соединения катионов металлов с ЭДТА?
4. Какие вещества могут использоваться как установочные для трилона Б?
5. Какие индикаторы применяют в комплексонометрическом титровании? На чем основано их действие?
6. Какие условия необходимо особенно тщательно соблюдать при комплексонометрическом титровании? Какие буферные растворы часто применяются в этом методе?
7. Какие виды титрования используют в комплексонометрии?
8. Жесткость воды. На чем основано комплексонометрическое определение общей жесткости воды?
9. Рассчитайте условные константы устойчивости комплексов меди(II) и алюминия(III) с ЭДТА при $pH = 8,0$. Можно ли в этих условиях титровать медь(II) раствором ЭДТА в присутствии алюминия(III)?
10. Возможно ли определение никеля в присутствии кальция (и наоборот) титрованием ЭДТА при $pH = 5,0$? Нарисуйте кривые титрования.
11. На титрование 20,00 мл раствора $NiCl_2$ израсходовано 21,22 мл раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,02065 моль/л. Чему равна концентрация раствора (г/л) соли никеля? *Ответ:* 2,836 г/л.
12. При определении железа в пробе сточной воды объемом 200,0 мл его окислили до $Fe(III)$, осадили аммиаком, отделили осадок от раствора и после растворения осадка в соляной кислоте оттитровали железо, израсходовав 5,14 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0050 моль/л. Рассчитайте общую концентрацию железа в воде. *Ответ:* 7,20 мг/л
13. К 10,00 мл раствора, содержащего пиридин, добавили спиртовой раствор $CdCl_2$. Выпавший осадок $Cd(C_5H_5N)_2Cl_2$ отфильтровали, растворили и оттитровали 15,25 мл 0,01 М раствора ЭДТА с эриохромом черным Т в аммиачном буферном растворе. Рассчитайте концентрацию (г/л) пиридина в исходном растворе. *Ответ:* 2,41 г/л.
14. При анализе пробы производственной сточной воды объемом 100,0 мл на содержание сульфат-ионов их осадили раствором хлорида бария. Осадок сульфата бария отфильтровали, промыли и растворили в 30,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0250 моль/л. Избыток ЭДТА оттитровали, израсходовав 15,00 мл раствора хлорида магния с молярной концентрацией раствора 0,0250 моль/л. Рассчитайте концентрацию сульфат-ионов (мг/л) в образце. *Ответ:* 360,4 мг/л.
15. Ионы серебра, содержащиеся в 25,00 мл пробы, связали в цианидный комплекс, добавив избыток раствора $[Ni(CN)_4]^{2-}$. На титрование выделившихся ионов никеля израсходовали 43,70 мл 0,0240 М раствора ЭДТА. Напишите уравнения реакций и рассчитайте концентрацию (г/л) серебра в растворе пробы. *Ответ:* 9,05 г/л.
16. Для анализа отобрали 20,0 мл сточной воды, содержащей соединения железа, окислили их до железа(III) и осадили в виде гидроксида. Промытый осадок растворили в хлороводородной кислоте и оттитровали 4,05 мл 0,0505 М раствора комплексона III. Вычислите массовую концентрацию железа в сточной воде (мг/л). *Ответ:* 571 мг/л.

6. Окислительно-восстановительное титрование

6.1. Реакции окисления-восстановления

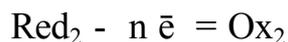
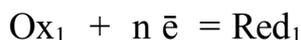
6.1.1. Требования, предъявляемые к реакциям, используемым в окислительно-восстановительном титровании

В окислительно-восстановительном титровании используют реакции, протекающие с изменением степени окисления реагирующих веществ – окислительно-восстановительные реакции.

Как и кислотно-основные реакции окислительно-восстановительные реакции представляют важнейший вид обменных реакций.

Окислением называют процесс отдачи электронов, *восстановлением* – процесс присоединения электронов. При этом донор электронов является восстановителем, акцептор электронов – окислителем.

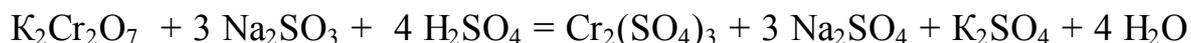
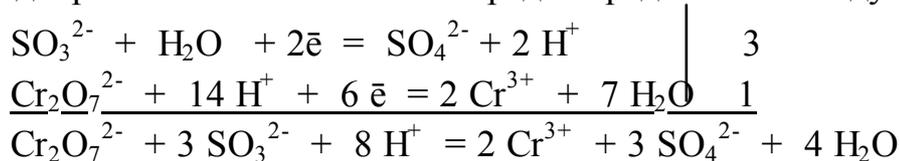
Каждую окислительно-восстановительную реакцию можно представить как сумму двух полуреакций. Одна реакция отражает превращение окислителя, а вторая – восстановителя.



Процессы окисления и восстановления могут протекать только совместно как единая окислительно-восстановительная реакция.

Наиболее наглядный и универсальный метод подбора коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях – электронно-ионный метод.

Стехиометрические коэффициенты для реакции окисления сульфита натрия дихроматом калия в кислой среде определяются следующим образом:



Молярная масса эквивалента окислителя или восстановителя зависит от числа принятых или отданных электронов одной молекулой окислителя или восстановителя в данной реакции.

Молярная масса эквивалента окислителя (восстановителя) равна произведению фактора эквивалентности данного вещества на его молярную массу:

$$M(1/z^* X) = f_{\text{э.кв.}}(X) \cdot M(X) = 1/n \cdot M(X),$$

где $M(1/z^* X)$ – молярная масса эквивалента вещества X ; $M(X)$ – молярная масса вещества X ; n – число принятых или отданных электронов одной молекулой окислителя или восстановителя в данной реакции.

К реакциям, применяемым в окислительно-восстановительном титровании, предъявляются определенные требования:

- а) Реакции протекают до конца, без побочных реакций и являются необратимыми. В количественном анализе используют реакции с $K > 10^8$.
- б) Образуют продукты определенного состава.
- в) Реакции протекают быстро.
- г) Позволяют фиксировать точку эквивалентности. Точка эквивалентности зависит от величины ЭДС.

Недостатком окислительно-восстановительных реакций в большинстве случаев является их небольшая скорость, это затрудняет процесс титрования. Для ускорения реакций, протекающих с маленькой скоростью, применяют нагревание. Если нагревание использовать нельзя (вещество разлагается или улетучивается), то увеличивают концентрацию вещества или используют катализаторы.

Для любой окислительно-восстановительной реакции справедливо термодинамическое соотношение:

$$\Delta G = - n \cdot F \cdot \Delta E.$$

Химическая реакция протекает, если $\Delta G < 0$, то $\Delta E > 0$.

$$\lg K = (n \cdot \Delta E) / 0,059$$

6.1.2. Окислительно-восстановительные потенциалы

Окислительно-восстановительные реакции количественно характеризуются окислительно-восстановительным потенциалом или редокс-потенциалом. Величину окислительно-восстановительного потенциала измеряют с помощью электрода сравнения – стандартного водородного электрода:



$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_{\text{изм.}} - E_{\text{срав}}$$

Электродный потенциал E (или ϕ) зависит от природы окислительно-восстановительной пары, активности ионов окислителя и восстановителя, температуры. Количественно зависимость от этих параметров определяется уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ox}}^x}{a_{\text{red}}^y}$$

Для полуреакции $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ уравнение Нернста может быть записано следующим образом:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a(\text{MnO}_4^-) \cdot a^8(\text{H}^+)}{a(\text{Mn}^{2+})}$$

Если учесть, что $a(\text{иона}) = f_{\text{иона}} \cdot C(\text{иона})$, то

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C(\text{MnO}_4^-) \cdot C^8(\text{H}^+) \cdot f(\text{MnO}_4^-) \cdot f^8(\text{H}^+)}{C(\text{Mn}^{2+}) \cdot f(\text{Mn}^{2+})}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C(\text{MnO}_4^-) \cdot C^8(\text{H}^+)}{C(\text{Mn}^{2+})} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{f(\text{MnO}_4^-) \cdot f^8(\text{H}^+)}{f(\text{Mn}^{2+})}$$

$$E = E^{o/} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C(\text{MnO}_4^-) \cdot C^8(\text{H}^+)}{C(\text{Mn}^{2+})}$$

$$E^{o/} = E^o + \frac{f(\text{MnO}_4^-) \cdot f^8(\text{H}^+)}{f(\text{Mn}^{2+})}$$

$E^{o/}$ - формальный потенциал. $E^{o/} \approx E^o$, если пренебречь ионной силой раствора. Для аналитических расчетов можно считать, что формальный потенциал равен стандартному окислительно-восстановительному потенциалу.

Изменяя потенциал окислительно-восстановительной пары можно изменить направление протекания реакции.

6.1.3. Зависимость электродного потенциала от различных факторов

Реальный потенциал редокс-пары титрантов окислителей должен иметь значение потенциала на 0,4 – 0,5 В выше, чем потенциал редокс-пары титруемого восстановителя [$(E_{\text{ок.}} - E_{\text{вос.}}) > 0,4$]. Для регулирования потенциала редокс-пар титранта и определяемого вещества используют изменение рН среды, комплексообразующие добавки, увеличение температуры и т.д.

Равновесный окислительно-восстановительный потенциал зависит от ряда параметров:

1) Зависимость от рН среды.

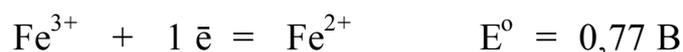
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал (E^o) для приведенной выше реакции равен 1,51 В. Если активности $a(\text{nOM}_4^-)$ и $a(\text{Mn}^{2+})$ равны то:

$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \lg a^8(\text{H}^+) \approx 1,51 - 0,1pH$$

С увеличением рН раствора окислительно-восстановительный потенциал этой пары будет уменьшаться.

2) Зависимость от активности окисленной и восстановленной форм окислителя или восстановителя.

Величина редокс-потенциала для сопряженной пары окислитель - восстановитель может изменяться с изменением активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм. Например, для пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ стандартный окислительно-восстановительный потенциал равен 0,77 В.



$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}$$

Изменяя концентрации окисленной или восстановленной форм вещества можно изменить величину редокс-потенциала.

Пример 1. Если в раствор, содержащий ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} добавить SnCl_2 , проявляющий восстановительные свойства, то в растворе уменьшится концентрация ионов Fe^{3+} и увеличится концентрация ионов Fe^{2+} . При этом редокс-потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ уменьшится ($E < E^o$).

Пример 2. При добавлении в раствор, содержащий ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} раствора MnO_4 , имеющего свойства окислителя, произойдет уменьшение концентрации ионов Fe^{2+} и увеличение концентрации ионов Fe^{3+} . Следовательно, величина равновесного окислительно-восстановительного потенциала увеличится ($E > E^0$).

3) Зависимость от процесса комплексообразования:

Величину редокс-потенциала можно изменить и за счет процесса комплексообразования:

$$E_{Me^{3+}/Me^{2+}} = E^0_{Me^{3+}/Me^{2+}} + 0,059 \lg \frac{a(Me^{3+})}{a(Me^{2+})}$$

$$E_{MeL^{3-x}/Me^{2+}} = E^0_{Me^{3+}/Me^{2+}} - 0,059 \lg \beta_{ML}$$

Пример 3. В присутствии фторид-ионов, образующих комплексный ион с Fe^{3+} произойдет изменение потенциала пары $Fe^{3+} - Fe^{2+}$:

$$E_{FeF^{2+}/Fe^{2+}} = 0,77 - 0,059 \cdot 6,04 = 0,41$$

За счет изменения потенциала можно изменить направление протекания реакции.

При добавлении к раствору хлорида железа(III) раствора иодида калия между ними протекает реакция:



$$\text{ЭДС} = E_{\text{ок.}} - E_{\text{вос.}} = 0,77 - 0,54 = 0,23$$

ЭДС > 0, реакция может протекать.

Если реакцию вести в присутствии фторид-ионов, то реакция протекать не будет, так как ЭДС < 0 (ЭДС = 0,41 - 0,54 = - 0,13)



Пример 4. Ртуть не вытесняет водород из разбавленных серной и соляной кислот:



$$\text{так как } \text{ЭДС} = E_{H^+/H_2} - E_{Hg^{2+}/Hg} = 0,00 - 0,85 = -0,85; \text{ ЭДС} < 0$$

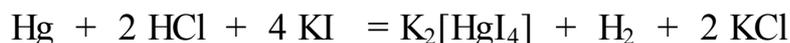
В присутствии ионов иода потенциал пары $Hg - Hg^{2+}$ изменяется, так как протекает реакция комплексообразования:



Потенциал становится равным:

$$\begin{aligned} E^0_{[HgI_4]^{2-}/Hg} &= E^0_{Hg^{2+}/Hg} - 0,059/n \lg \beta_{[HgI_4]^{2-}} = 0,85 - 0,0295 \cdot 30 = \\ &= 0,85 - 0,885 = - 0,035(B) \end{aligned}$$

Поэтому в присутствии ионов йода ртуть может вытеснять водород из кислот:



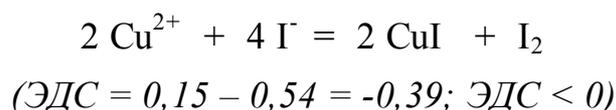
$$\text{ЭДС} = E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^{\circ}_{[\text{HgI}_4]^{2-}/\text{Hg}} = 0,0 - (-0,035) = 0,035 \text{ (В)}; \text{ ЭДС} > 0.$$

4) Зависимость от образования малорастворимых веществ.

В присутствии ионов способных образовывать малорастворимые соединения потенциал окислительно-восстановительной пары можно вычислить следующим образом:

$$E^{\circ}_{\text{Me}^{2+}/\text{MeX}} = E^{\circ}_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}} - \frac{0,059}{n} \lg PP(\text{MeX})$$

Пример 5. Для реакции:



С учетом образования малорастворимого иодида меди(I) CuI потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ можно вычислить таким образом:

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = 0,159 + 0,059 \cdot 11,96 = 0,865 \text{ (В)}$$

$$\text{ЭДС} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} - E^{\circ}_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,865 - 0,54 = 0,325;$$

Следовательно, для данной реакции ЭДС > 0 и поэтому данная реакция может протекать.

6.1.4. Способы и методы окислительно-восстановительного титрования

Окислительно-восстановительное титрование основано на реакциях окисления-восстановления. Если титрант – *окислитель*, то титрование называют окислительным. Если титрант – *восстановитель*, то титрование восстановительное.

По типу применяемого титранта методы окислительно-восстановительного титрования делятся на следующие виды:

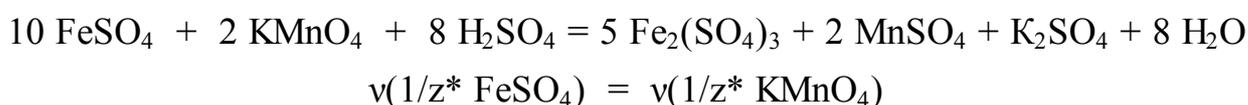
- перманганатометрическое – титрант раствор KMnO_4 ;
- Иодометрическое титрование – титранты растворы I_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- Броматометрическое – титрант раствор KBrO_3 ;
- Бромометрическое – титрант раствор Br_2 ($\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$)
- Хроматометрическое – титрант раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.д.

Редокс-титрование может быть выполнено различными способами: прямое титрование, обратное титрование и заместительное титрование.

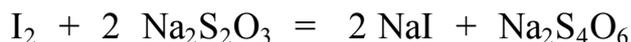
Прямое титрование проводят при ЭДС $\geq 0,4$ В, что обеспечивает необходимую полноту и скорость протекания реакции.

Прямым титрованием можно определить:

а) ионы Fe^{2+} – титрант раствор KMnO_4 (ЭДС = 0,74 В; $K = 10^{6,4}$)



б) I_2 – титрант раствор $Na_2S_2O_3$ ($\text{ЭДС} = 0,42 \text{ В}$, $K = 10^{12}$)



$$v(1/z^* I_2) = v(1/z^* Na_2S_2O_3)$$

Обратное титрование – используют при медленно протекающих реакциях. При этом к титруемой смеси добавляют избыток титранта 1 и выдерживают определенное время (для полноты протекания реакции). Затем избыток титранта 1 оттитровывают другим титрантом 2.

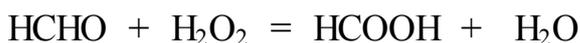
а) при определении сульфидов добавляют избыток раствора I_2 (титрант 1), избыток которого затем оттитровывают раствором $Na_2S_2O_3$ (титрант 2).



$$v(1/z^* Na_2S) = v(1/z^* I_2) = v(1/z^* Na_2S_2O_3);$$

$$v(1/z^* Na_2S) = v(1/z^* Na_2S_2O_3);$$

б) определение содержания свободного или связанного формальдегида в разнообразных технических продуктах.



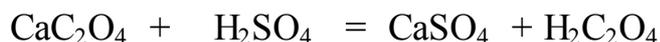
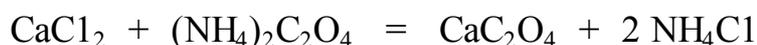
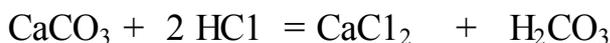
$$v(1/z^* HCHO) = v(1/z^* NaOH) = v(1/z^* HCl);$$

$$v(1/z^* HCHO) = v(1/z^* HCl);$$

Заместительное титрование – определяют заместитель – продукт реакции, выделяющийся в эквивалентном количестве при взаимодействии определяемого вещества с каким-либо реактивом.

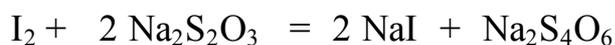
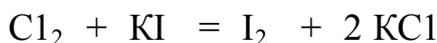
Таким образом, например, можно определять вещества, не вступающие в окислительно-восстановительные реакции.

а) определение карбоната кальция:



$$v(1/z^* CaCO_3) = v(1/z^* KMnO_4)$$

б) определение диоксида марганца в пиролюзите:



$$v(1/z^* MnO_2) = v(1/z^* Na_2S_2O_3)$$

6.1.5. Окислительно-восстановительные индикаторы

Для определения точки эквивалентности используют различные индикаторы:

- 1) Окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы), изменяющие цвет при изменении окислительно-восстановительного потенциала системы.
- 2) Специфические индикаторы, изменяющие свой цвет при появлении избытка титранта или исчезновении определяемого вещества.

Специфические индикаторы – применяют в некоторых случаях.

Крахмал – индикатор на присутствие свободного йода, вернее триодид-ионов I_3^- . В присутствии I_3^- крахмал при комнатной температуре синее. Появление синей окраски крахмала связано с адсорбцией I_3^- на амилазе, входящей в состав крахмала. Характер цвета зависит от длины и разветвленности основной полисахаридной цепи. Амилопектин крахмала имеет разветвленную цепь и дает пурпурно-красную окраску, декстрин и гликоген – красно-коричневую. При стоянии раствора крахмала происходит гидролиз, полисахаридные цепи укорачиваются, и окраска из синей, превращается в красную.

Иногда в качестве индикатора используют *тиоцианат аммония* - при титровании солей железа(III). В точке эквивалентности титруемый раствор из красного становится бесцветным.

При титровании раствором *перманганата калия* сам титрант играет роль индикатора. При малейшем избытке $KMnO_4$ раствор окрашивается в розовый цвет.

Редокс-индикаторы делятся на: *обратимые и необратимые*.

Обратимые индикаторы – обратимо изменяют свой цвет при изменении потенциала системы.

Необратимые индикаторы – подвергаются необратимому окислению или восстановлению, в результате чего цвет индикатора изменяется необратимо.

Редокс-индикаторы существуют в двух формах окисленной ($Ind_{ок.}$) и восстановленной ($Ind_{вос.}$), причем цвет одной формы отличается от другой.



Переход индикатора из одной формы в другую и изменение его окраски происходит при определенном потенциале системы (потенциале перехода). Потенциал индикатора определяется по уравнению Нернста:

$$E_{Ind} = E_{Ind}^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ind_{ок.}]}{[Ind_{вос.}]}$$

При равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм индикатора $E = E^o$. При этом половина молекул индикатора существует в окисленной форме, половина – в восстановленной форме. Интервал перехода

индикатора (ИП) лежит в пределах отношений концентраций обеих форм индикатора от 1/10 до 10/1 и равен:

$$\frac{[Ind_{ок.}]}{[Ind_{вос.}]} = \frac{1}{10}; \quad E = E_{Ind}^o + \frac{0,059}{n} \lg 10^{-1} = E_{Ind}^o - \frac{0,059}{n}$$

$$\frac{[Ind_{ок.}]}{[Ind_{вос.}]} = \frac{10}{1}; \quad E = E_{Ind}^o + \frac{0,059}{n} \lg 10^1 = E_{Ind}^o + \frac{0,059}{n}$$

$$ИП = E = E_{Ind}^o \pm \frac{0,059}{n}$$

При проведении окислительно-восстановительного титрования необходимо подбирать индикатор таким образом, чтобы потенциал индикатора находился в пределах скачка потенциала на кривой титрования. Многие индикаторы окислительно-восстановительного титрования обладают кислотными или основными свойствами и могут менять свое поведение в зависимости от pH среды.

Титрование индикаторным методом возможно, если для данной реакции ЭДС $\geq 0,4$ В. При ЭДС = 0,4 – 0,2 В используют инструментальные индикаторы.

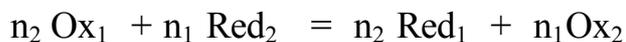
6.1.6. Кривые окислительно-восстановительного титрования

Кривую окислительно-восстановительного титрования представляют в виде зависимости потенциала (E) от количества добавленного титранта (V_T).

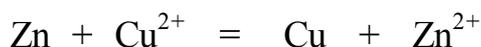
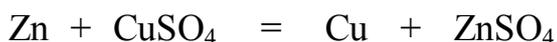
$$E = f(V_T)$$

Величина скачка в точке эквивалентности зависит от разности потенциалов двух окислительно-восстановительных пар, участвующих в процессе. Увеличение ЭДС приводит к возрастанию скачка титрования. Для увеличения ЭДС можно изменять концентрацию одного из компонентов редокс-пары. У окислителей можно повысить реальный потенциал редокс-пары, связав в комплекс восстановленную форму. Потенциал восстановителя можно понизить, связав в комплекс его окисленную форму.

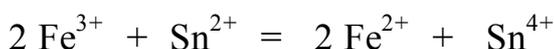
Для общего типа окислительно-восстановительных реакций, **потенциал в точке эквивалентности** вычисляется на основании правила Лютера:



$$E^o = \frac{n_1 \cdot E_1^o + n_2 \cdot E_2^o}{n_1 + n_2}$$



$$E^o = \frac{0,34 + (-0,76)}{1+1} = -0,21 \text{ В}$$



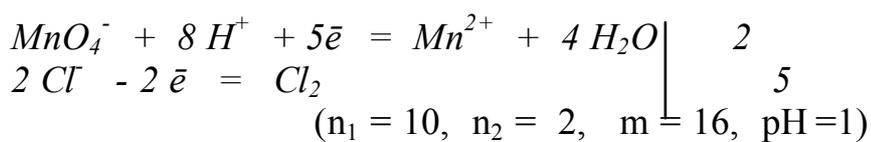
$$E^{\circ} = \frac{1 \cdot 0,77 + 2 \cdot 0,15}{1 + 2} = 0,36 \text{ В}$$

Для реакций, равновесие которых зависит от рН раствора, потенциал в точке эквивалентности вычисляется по формуле:

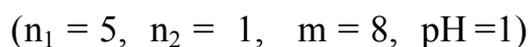
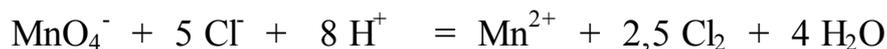


$$E^{\circ} = \frac{n_1 \cdot E_1^{\circ} + n_2 \cdot E_2^{\circ} - 0,059m \cdot \text{pH}}{n_1 + n_2}$$

Величина потенциала не зависит от формы записи уравнения реакции.



$$E^{\circ} = \frac{10 \cdot 1,51 + 2 \cdot 1,36 - 0,059 \cdot 16 \cdot 1}{10 + 2} = 1,406 \text{ В}$$



$$E^{\circ} = \frac{5 \cdot 1,51 + 1,36 - 0,059 \cdot 8 \cdot 1}{5 + 1} = 1,406 \text{ В}$$

До точки эквивалентности потенциалы рассчитывают, используя уравнение Нернста, по концентрациям компонентов окислительно-восстановительной пары, образуемой титруемым (определяемым) веществом, после точки эквивалентности – титрантом.

6.2. Лабораторная работа. Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия

Цель работы. Освоить методику выполнения объемного анализа с индикацией точки эквивалентности по собственной окраске титранта (KMnO_4). Определить неизвестное содержание восстановителя в контрольном растворе.

Оборудование. Мерная колба вместимостью 100 мл, воронка, набор пипеток вместимостью 10 – 15 мл, бюретка вместимостью 25 мл, конические колбы для титрования вместимостью 250-100 мл, мерные цилиндры, стакан для слива избытка раствора из бюретки.

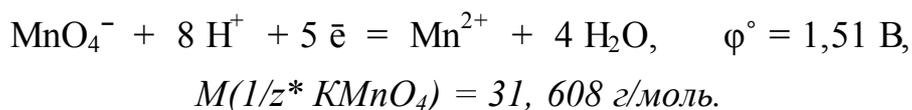
Реактивы.

Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,05 н.) или оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; 0,05н раствор KMnO_4 ; раствор H_2SO_4 (1 : 5); и 2 н. H_2SO_4 ; цинк (гранулы или пыль); FeSO_4 ; раствор H_2O_2

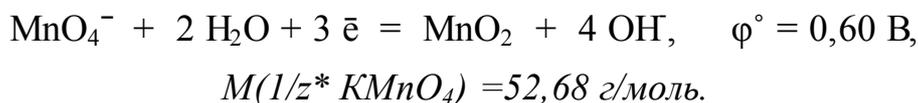
Смесь Рейнгарда-Циммермана: 60 г сульфата марганца(II) растворяют в 500 мл воды, прибавляют 132 мл концентрированной H_3PO_4 и 140 мл концентрированной H_2SO_4 и доводят объем раствора до 1 л.

В сильноокислой среде перманганат-ионы обладают высоким окислительно-восстановительным потенциалом, восстанавливаясь при этом до Mn(II). Поэтому перманганат калия применяют для определения многих восстановителей. Окисление восстановителей можно проводить в различных средах. Перманганат калия в кислой среде восстанавливается до ионов Mn^{2+} , в нейтральной – до марганца(IV) или диоксида марганца MnO_2 , в щелочной среде – до марганца(VI) или манганата калия (K_2MnO_4).

В методе перманганатометрии титрование чаще проводят в кислой среде:



Реже используют титрование в нейтральной среде:



При титровании перманганатом, не применяют индикаторы, так как титрант сам окрашен и является чувствительным индикатором: 0,1 мл 0,01 М раствора KMnO_4 окрашивает 100 мл воды в бледно-розовый цвет.

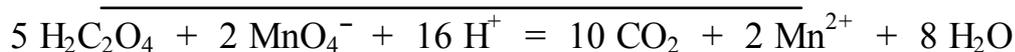
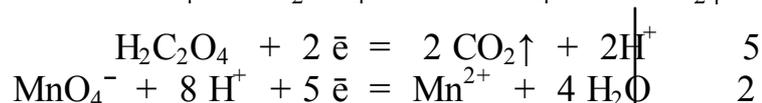
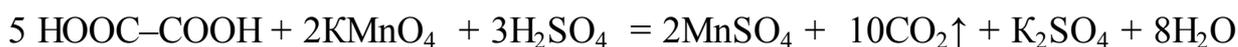
Опыт 1. Приготовление 0,1 н. (0,05 н.) раствора перманганата калия

Титрованный раствор перманганата калия по точной навеске кристаллического KMnO_4 приготовить нельзя, так как в нем всегда содержится некоторое количество MnO_2 и других продуктов разложения. Поэтому раствор перманганата калия относится к вторичным стандартным растворам. Первоначально готовят раствор KMnO_4 , концентрация которого приблизительно равна необходимой концентрации. Навеску берут на теххимических весах несколько больше расчетной величины. Так как KMnO_4 является сильным окислителем и изменяет свою концентрацию в присутствии различных восстановителей. Приготовленный раствор перманганата калия выдерживают 7 – 10 дней в темном месте для того, чтобы прошли все окислительно-восстановительные процессы с примесями, содержащимися в воде. Для быстрого приготовления раствора раствор перманганата калия доводят до кипения и продолжают нагревать при температуре близкой к точке кипения еще 1 час. Затем раствор фильтруют через фильтрующий тигель с пористой стеклянной перегородкой (тигель или воронка Шотта). Только после этого концентрация раствора становится постоянной и его можно стандартизировать по щавелевой кислоте или по оксалату аммония. Растворы KMnO_4 следует хранить в бутылках из темного стекла. Приготовленный таким способом раствор перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л и выше не изменяет свой титр довольно продолжительное время.

При титровании необходимо пользоваться бюретками со стеклянными кранами, так как резина окисляется и титрант изменяет свою концентрацию. Краны на бюретках нельзя смазывать вазелином, можно слегка смазать концентрированной серной кислотой.

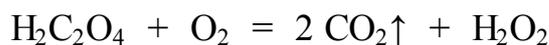
Опыт 2. Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте или оксалату аммония (натрия)

Способ определения основан на окислении щавелевой кислоты перманганат-ионами в кислой среде:

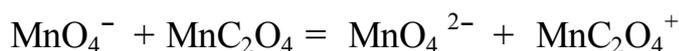


$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2; \quad f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$$

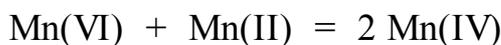
При комнатной температуре эта реакция протекает медленно. И даже при повышенной температуре скорость ее невелика, если она не катализируется ионами марганца(II). Нагревать кислоту выше 70-80° С нельзя, так как при этом часть кислоты окисляется кислородом воздуха:



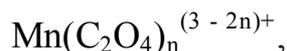
Реакция взаимодействия перманганата калия со щавелевой кислотой относится к автокаталитическим реакциям. Реакция окисления щавелевой кислоты протекает в несколько стадий. Первые капли перманганата калия даже в горячем растворе обесцвечиваются очень медленно. Для ее начала необходимо присутствие в растворе хотя бы следов Mn^{2+} :



Манганат-ион в кислом растворе быстро диспропорционирует:



Марганец(III) образует оксалатные комплексы состава:



где $n = 1, 2, 3$;

они медленно разлагаются с образованием Mn(II) и CO_2 .

Таким образом, пока в растворе не накопится в достаточных концентрациях марганец(II), реакция между MnO_4^- и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ протекает медленно. Когда концентрация марганца(II) достигает определенной величины, реакция начинает протекать с большой скоростью.

Интенсивная окраска раствора перманганата калия осложняет измерение объемов титранта в бюретке. На практике удобно за уровень отсчета принимать поверхность жидкости, а не нижнюю часть мениска.

Оксалат аммония обладает некоторыми преимуществами по сравнению с другими установочными веществами:

- хорошо кристаллизуется и легко растворяется в воде,
- имеет определенный химический состав и не изменяется при хранении,
- не взаимодействует с кислородом воздуха и CO_2 .

Для установки титра стандартного раствора перманганата калия рассчитывают навеску щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или оксалата аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ необходимую для приготовления раствора объемом, равным V л, с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л (или 0,05 н.). Рассчитанное количество кислоты (или соли) взвешивают на аналитических весах. Взвешенную массу кислоты (или соли) растворяют в воде в мерной колбе вместимостью V , раствор тщательно перемешивают. Затем титруют раствор KMnO_4 . Расчет концентрации перманганата калия во всех случаях проводят на основании закона эквивалентов (закона объемных соотношений):

$$v(1/z * X) = v(1/z * \text{KMnO}_4)$$

$$C_1(1/z * \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_1(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = C_2(1/z * \text{KMnO}_4) \cdot V_2(\text{KMnO}_4)$$

Поскольку ион MnO_4^- является сильным окислителем (особенно в кислой среде), то метод перманганатометрии применяется для определения различных восстановителей таких как: H_2O_2 , Fe^{2+} , NO_2^- , некоторых органических веществ.

Выполнение эксперимента. В коническую колбу для титрования налейте мерным цилиндром 20 мл раствора H_2SO_4 (1 : 5) и нагрейте 80 – 90° С.

Бюретку ополосните раствором KMnO_4 , доведите уровень жидкости до нулевой отметки по верхней границе раствора. Проверьте, нет ли воздушного пузыря в носике бюретки.

В горячий раствор кислоты пипеткой внесите 10,00 мл раствора щавелевой кислоты (оксалата натрия) и титруйте раствор кислоты раствором перманганата калия.

В начале титрования прибавляйте раствор KMnO_4 из бюретки по 0,5 мл, дожидаясь обесцвечивания раствора в колбе, перемешивая раствор круговыми движениями. Для лучшего определения окраски подложите под колбу лист белой бумаги. Когда обесцвечивание раствора вследствие автокатализа будет проходить быстро, раствор титранта прибавляйте по каплям. В точке эквивалентности от прибавления одной капли титранта раствор приобретает бледно-розовую окраску устойчивую в течение 30 секунд.

Оттитруйте еще две пробы по той же методике. Результаты параллельных определений не должны отличаться более чем на 0,1 – 0,2 мл. Рассчитайте

концентрацию и титр определяемого вещества в растворе, используя среднее значение объема титранта, пошедшего на титрование. Заполните таблицу 6.1.

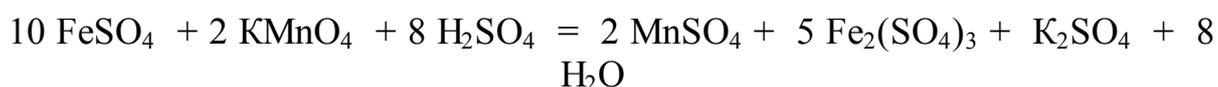
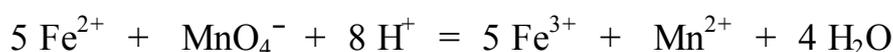
Таблица 6.1

Результаты стандартизации раствора перманганата калия

Объем раствора H ₂ C ₂ O ₄ , мл	C(1/z* H ₂ C ₂ O ₄), моль/л	Объем раствора KMnO ₄ , мл	Определяемое вещество - KMnO ₄	
			Концентрация, моль/л	Титр, г/мл

Опыт 3. Определение железа(III) и железа(II)

Титрование железа(II) основано на реакции:



Титровать железо(II) перманганатом калия можно в сернокислой или солянокислой средах. В первом случае не наблюдается никаких осложнений. Присутствие в титруемом растворе хлорид-ионов приводит к перерасходу перманганата и получению нечеткого конца титрования. Это вызвано тем, что реакция между железом(II) и перманганатом индуцирует реакцию между ионами MnO₄⁻ и Cl⁻. Индуцированной реакции не возникает, если в растворе присутствуют в достаточных количествах фосфорная кислота и марганец(II). Поэтому перед титрованием в раствор добавляют смесь Рейнгарда-Циммермана, состоящую из серной, фосфорной кислот и сульфата марганца(II). Присутствие в этой смеси H₂SO₄ создает требуемую концентрацию протонов в титруемом растворе. Присутствие H₃PO₄ необходимо для связывания железа(III) в бесцветный комплекс и образования фосфатных комплексов марганца(III). Если железо не маскировать, то окраска его комплексных хлоридов будет затруднять наблюдение бледно-розовой окраски в конце титрования перманганатом калия.

Железо(III) перед титрованием необходимо восстановить до железа(II).

Опыт 3.1. Определение железа(II)

Выполнение эксперимента. Раствор или навеску анализируемого вещества поместите в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавьте примерно 50 мл 2 н. раствора серной кислоты и водой доведите объем содержимого колбы до метки и тщательно перемешайте раствор.

Аликвотную часть полученного раствора (10,00 мл) осторожно перенесите в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл, добавьте 5 мл смеси Рейнгарда-Циммермана, 100 мл воды и при интенсивном перемешивании медленно оттитруйте раствором перманганата калия до появления блед-

но-розовой окраски устойчивой в течение 30 с. Отметьте объем израсходованного титранта (V_1). Оттитруйте еще две пробы по той же методике. Результаты параллельных определений не должны отличаться более чем на 0,1 - 0,2 мл. Вычислите содержание железа(II) в анализируемом растворе или навеске исследуемого вещества.

$$v(1/z * Fe^{+2}) = v(1/z * KMnO_4)$$

$$C_1(1/z * Fe^{+2}) \cdot V_1(Fe^{+2}) = C(1/z * KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)$$

$$C_1(1/z * Fe^{+2}) = \frac{C(1/z * KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)}{V_1(p - pa)}$$

$$m(Fe^{+2}) = \frac{C(1/z * Fe^{+2}) \cdot V_k \cdot M(Fe)}{1000}$$

или

$$m(Fe^{+2}) = \frac{C(1/z * KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot M(1/z * Fe)}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_n};$$

Опыт 3.2. Определение общего железа

Выполнение эксперимента. Аликвотную часть анализируемого раствора объемом 10,00 мл (отмеренную пипеткой) внесите в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавьте 5 мл концентрированной соляной кислоты и 1 - 2 гранулы металлического цинка или на кончике шпателя цинковой пыли. Закройте колбу маленькой воронкой, нагрейте смесь на песчаной бане (реакция не должна идти слишком бурно) до обесцвечивания раствора и полного растворения цинка.

Раствор охладите водой под струей воды, добавьте 5 мл смеси Рейнгарда-Циммермана, 100 мл воды и при интенсивном перемешивании медленно оттитруйте раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски устойчивой в течение 30 с. Отметьте объем израсходованного титранта (V_2). Оттитруйте еще две пробы по той же методике. Результаты параллельных определений не должны отличаться более чем на 0,1 - 0,2 мл. Вычислите общее содержание железа в анализируемом растворе.

$$C_{общ} (1/z * Fe) = \frac{C(1/z * KMnO_4) \cdot V_2(KMnO_4)}{V_2(p - pa)}$$

По разности полученных результатов определите содержание в навеске или в растворе железа(III) и железа(II). Результаты представьте в таблице 6.2. Сделайте вывод по работе.

$$C_2(1/z * Fe^{+3}) = C_{общ}(1/z * Fe) - C_1(1/z * Fe^{+2})$$

$$m(Fe^{+3}) = \frac{C(1/z * Fe^{+3}) \cdot V_k \cdot M(Fe)}{1000}$$

или

$$m(Fe^{+3}) = \frac{C(1/z * KMnO_4)[V_2(KMnO_4) - V_1(KMnO_4)] \cdot M(1/z * Fe)}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_n}$$

$$\omega(Fe^{+2}) = \frac{m(Fe^{+2})}{m(\text{навески})} \cdot 100 (\%); \quad \omega(Fe^{+3}) = \frac{m(Fe^{+3})}{m(\text{навески})} \cdot 100 (\%);$$

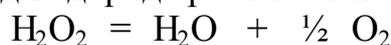
Таблица 6.2

Результаты исследования сульфата железа

Масса навески	Определяемое вещество	Объем аликвотной части	С(1/z* KMnO ₄), моль/л	Объем раствора KMnO ₄ , мл	Определяемое вещество Fe ²⁺ и Fe ³⁺		
					Концентрация, моль/л	Масса, г	Массовая доля, %
	Fe ²⁺						
	Fe ³⁺						

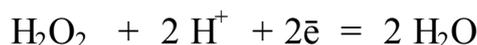
Опыт 4. Определение содержания пероксида водорода

Торговый препарат пероксида водорода (пергидроль) содержит около 30 % H₂O₂. Со временем пероксид водорода разлагается с выделением кислорода:

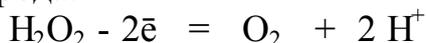


Это разложение значительно замедляется в присутствии стабилизаторов – салициловой кислоты или дифосфата натрия. Однако при длительном хранении даже в присутствии стабилизаторов протекает медленное разложение H₂O₂. Для проверки качества раствора необходимо проверять содержание H₂O₂ в растворе.

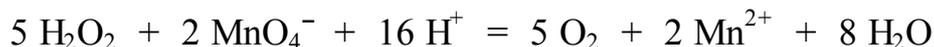
Двойственная окислительно-восстановительная природа H₂O₂ обусловлена тем, что кислород в этом соединении имеет промежуточную степень окисления (-1). По отношению к сильным восстановителям H₂O₂ проявляет себя как окислитель:



При взаимодействии с более сильными окислителями (см. таблицу окислительно-восстановительных потенциалов) H₂O₂ восстанавливается с образованием молекулярного кислорода:



Восстановительные свойства H₂O₂ используются при установлении концентрации раствора пероксида водорода методом перманганатометрии. Реакция протекает по уравнению:



Выполнение эксперимента. Анализируемый раствор пероксида водорода объемом 5 мл поместите в мерную колбу вместимостью 50 мл, доведите объем раствора до метки и перемешайте.

Аликвотную часть полученного раствора (10,00 мл) осторожно перенесите в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл, добавьте 20 мл 2 н. раствора серной кислоты и 100 мл воды. При интенсивном перемешивании медленно оттитруйте раствором перманганата калия до появления блед-

но-розовой окраски устойчивой в течение 30 с. В начале титрования прибавляйте раствор KMnO_4 из бюретки по 0,5 мл, дожидаясь обесцвечивания раствора в колбе, перемешивая раствор кругообразными движениями. Оттитруйте еще две пробы по той же методике. Результаты параллельных определений не должны отличаться более чем на 0,5 мл. Вычислите содержание H_2O_2 в анализируемом растворе.

Титруют раствор без нагревания - холодный. Почему? Рассчитайте массовую долю определяемого вещества в растворе.

$$v(1/z * \text{H}_2\text{O}_2) = v(1/z * \text{KMnO}_4)$$

$$C_{\text{общ}}(1/z * \text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C(1/z * \text{KMnO}_4) \cdot V_2(p - p_a \text{ KMnO}_4)}{V(p - p_a \text{ H}_2\text{O}_2)}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C(1/z * \text{H}_2\text{O}_2) \cdot V_{\text{к}} \cdot M(1/z * \text{H}_2\text{O}_2)}{1000}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C(1/z * \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(1/z * \text{H}_2\text{O}_2) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}}}{1000}$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{m(p - p_a)} \cdot 100 (\%)$$

Таблица 6.3

Результаты исследования раствора H_2O_2

Объем исходного раствора H_2O_2	Объем аликвотной части H_2O_2	$C(1/z * \text{KMnO}_4)$, моль/л	Объем раствора KMnO_4 , мл	Определяемое вещество H_2O_2		
				Концентрация, моль/л	Масса, г	Массовая доля, %

6.3. Примеры решения задач по окислительно-восстановительному титрованию

6.3.1. Прямое титрование

Пример 1. На титрование 50,00 мл раствора щавелевой кислоты расходуется 21,16 мл раствора KOH с титром 0,01220 г/мл. 20 мл того же раствора кислоты оттитровано 19,34 мл раствора KMnO_4 . Вычислите титр раствора перманганата калия по кислороду.

$$V_1(p\text{-ра } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 50,00 \text{ мл}$$

$$V_2(p\text{-ра } \text{KOH}) = 21,16 \text{ мл}$$

$$T(\text{KOH}) = 0,01220 \text{ г/мл}$$

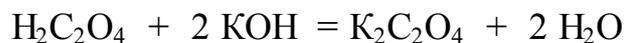
$$V_3(p\text{-ра } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 20,00 \text{ мл}$$

$$V_4(p\text{-ра } \text{KMnO}_4) = 19,34 \text{ мл}$$

$$T(\text{KMnO}_4 / \text{O}_2) = ?$$

Решение.

По реакции взаимодействия щавелевой кислоты и КОН определим концентрацию щавелевой кислоты, предварительно по титру определив концентрацию гидроксида калия.



$$\nu(1/z^* \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \nu(1/z^* \text{KOH})$$

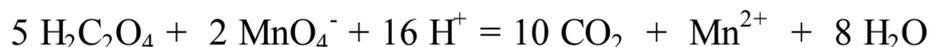
$$T(\text{KOH}) = 0,01220 \text{ г/мл}, C_2(\text{KOH}) = \frac{0,01220 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл}}{56 \text{ г/моль}} = 0,218 \text{ моль/л}$$

По закону эквивалентов определим концентрацию щавелевой кислоты:

$$V_1(p\text{-ра } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot C_1(1/z^* \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = V_2(p\text{-ра } \text{KOH}) \cdot C_2(1/z^* \text{KOH})$$

$$C_1(1/z^* \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = (21,16 \text{ мл} \cdot 0,218 \text{ моль/л}) / 50 \text{ мл} = 0,0923 \text{ моль/л}$$

Затем по закону эквивалентов для второй реакции определим молярную концентрацию эквивалента перманганата калия и его титр по кислороду:



$$\nu(1/z^* \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \nu(1/z^* \text{KMnO}_4)$$

$$V_3(p\text{-ра } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot C(1/z^* \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = V_4(p\text{-ра } \text{KOH}) \cdot C(1/z^* \text{KMnO}_4)$$

$$C_1(1/z^* \text{KMnO}_4) = (20 \text{ мл} \cdot 0,0923 \text{ моль/л}) / 19,34 \text{ мл} = 0,0954 \text{ моль/л}$$

$$T(\text{KMnO}_4)_{\text{O}_2} = C_1(1/z^* \text{KMnO}_4) \cdot M(1/z^* \text{O}_2) / 1000 = \\ = (0,0954 \cdot 8) / 1000 = 0,000763 \text{ г/мл.}$$

Пример 2. Сколько мл 1,0 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нужно прибавить к 1300 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с титром по железу 0,0045 г/мл, чтобы получить раствор с титром по железу 0,0050 г/мл?

$$C_1(1/z^* \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1 \text{ моль/л.}$$

$$V_2 = 1300 \text{ мл}$$

$$T_2(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}) = 0,0045 \text{ г/мл}$$

$$T_3(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}) = 0,0050 \text{ г/мл}$$

$$V_1 = ?$$

Решение 1.

А) Титр по определяемому веществу показывает, *какая масса анализируемого вещества X реагирует с 1 мл рабочего раствора вещества А.*

Зная $T(A/X)$ (г/мл) и объем рабочего раствора $V(A)$ (мл), затраченного на титрование, рассчитывают массу определяемого вещества (г):

$$m(X) = T(A/X) \cdot V(A)$$

Масса железа, которая может прореагировать с 1 мл полученного растворе должна быть равна сумме масс этого вещества из двух смешиваемых растворов:

$$m_3(\text{Fe}) = m_1(\text{Fe}) + m_2(\text{Fe})$$

Определим титр по железу раствора $K_2Cr_2O_7$ с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л:

$$T_1(K_2Cr_2O_7 / Fe) = \frac{C(1/z * K_2Cr_2O_7) \cdot M(1/z * Fe)}{10^3} = \frac{1 \cdot 56}{1000} = 0,056 \text{ г/мл}$$

$M(1/z * Fe) = 1 \cdot 56$ (г/моль), так как при взаимодействии с $K_2Cr_2O_7$ ионы Fe^{2+} будут переходить в Fe^{3+}

$$T_3 \cdot V_3 = T_2 \cdot V_2 + T_1 \cdot V_1$$

$$0,0050 \cdot (1300 + V_1) = 0,0045 \cdot 1300 + 0,056 \cdot V_1$$

$$V_1 = 12,74 \text{ мл}$$

Решение 2.

Б) По закону эквивалентов:

$$C_3(1/z * K_2Cr_2O_7) \cdot V_3 = C_1(1/z * K_2Cr_2O_7) \cdot V_1 + C_2(1/z * K_2Cr_2O_7) \cdot V_2$$

Определим молярную концентрацию растворов, которая связана с титром по определяемому веществу следующим образом:

$$C(1/z * A) = \frac{T(A/X) \cdot 10^3}{M(1/z * X)}$$

$$C_3(1/z * K_2Cr_2O_7) = \frac{T(K_2Cr_2O_7 / Fe) \cdot 10^3}{M(1/z * Fe)} = \frac{0,0050 \cdot 1000}{56} = 0,0893 \text{ (моль / л)}$$

$$C_2(1/z * K_2Cr_2O_7) = \frac{0,0045 \cdot 1000}{56} = 0,0803 \text{ (моль / л)}$$

$$0,0893 \cdot (1,3 + V_1) = 1 \cdot V_1 + 0,0803 \cdot 1,3$$

$$V_1 = 0,01284 \text{ л} = 12,84 \text{ мл}$$

6.3.2. Обратное титрование

Пример 3. Плотность раствора хлората калия 1,02 г/мл. К 25,00 мл раствора прибавили 25,00 мл раствора сульфата железа(II) с молярной концентрацией 0,120 моль/л. На титрование остатка $FeSO_4$ пошло 4,95 мл раствора $KMnO_4$ с молярной концентрацией эквивалента 0,011 моль/л. Вычислите массовую долю $KClO_3$ в растворе.

$$V_1(\text{р-ра } KClO_3) = 25,00 \text{ мл}$$

$$\rho_1 = 1,02 \text{ г/мл}$$

$$V_2(\text{р-ра } FeSO_4) = 25,00 \text{ мл}$$

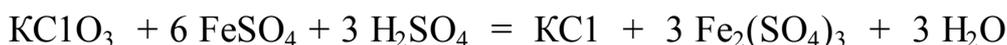
$$V_3(\text{р-ра } KMnO_4) = 4,95 \text{ мл}$$

$$C_3(1/z * KMnO_4) = 0,011 \text{ моль/л}$$

$$\omega(KClO_3) = ?$$

Решение.

К раствору хлората калия добавили избыток раствора $FeSO_4$. В растворе прошла реакция:



Непрореагировавшую часть раствора сульфата железа(II) оттитровали раствором перманганата калия:



Закон эквивалентов для обратного титрования можно записать следующим образом:

$$v(1/z^* \text{KClO}_3) = v(1/z^* \text{FeSO}_4) - v(1/z^* \text{KMnO}_4)$$

$$v(1/z^* \text{KClO}_3) = (25 \cdot 0,120 - 4,95 \cdot 0,011) \cdot 10^{-3} = 0,02455 \text{ (моль)}$$

Следовательно, масса хлората калия и его массовая доля будут равны:

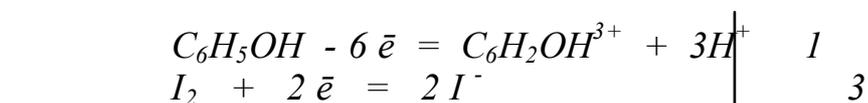
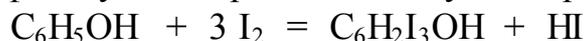
$$m(\text{KClO}_3) = 0,02455 \cdot 122,5 = 0,3008 \text{ (г);}$$

$$\omega(\text{KClO}_3) = 0,3008 \cdot 100 / 2,55 = 11,79 \%$$

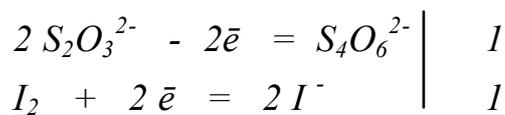
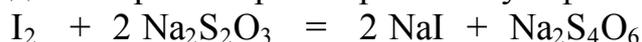
Пример 4. Для определения чистоты технического фенола взяли его навеску массой 1,20 г и поместили в мерную колбу вместимостью 250,0 мл, добавили раствор щелочи и довели объем раствора до метки водой. К 10,00 мл этого раствора добавили 20,00 мл 0,1025 молярного раствора иода и иодида калия. На титрование остатка иода затратили 17,60 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1030 моль/л. Вычислите массовую долю фенола в техническом продукте.

Решение.

При добавлении к фенолу иода протекает следующая реакция:



Затем избыток йода оттитровали раствором тиосульфата:



В анализе фенола используется метод обратного титрования. По закону эквивалентов можно записать:

$$v(1/z^* \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = v(1/z^* \text{I}_2) - v(1/z^* \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

Определим молярную концентрацию эквивалента исходных растворов:

$$C(1/z^* \text{I}_2) = z^* \cdot C(\text{I}_2) = 2 \cdot 0,1025 \text{ (моль/л)}$$

$$C(1/z^* \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1 \cdot 0,1030 \text{ (моль/л)} = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$\frac{m(C_6H_5OH)}{M(1/z * C_6H_5OH)} = [C(1/z * I_2) \cdot V(I_2) - C(1/z * Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)] \cdot \frac{250}{10}$$

$$\frac{m(C_6H_5OH)}{1/6 \cdot 94} = \frac{2 \cdot 0,1025 \cdot 20 - 0,1030 \cdot 17,60}{1000} \cdot \frac{250}{10}$$

$$m(C_6H_5OH) = 0,896 \text{ г}; \quad \omega(C_6H_5OH) = \frac{0,896}{1,020} \cdot 100 = 87,82\%$$

6.3.3. Заместительное титрование

Пример 5. Рассчитать массовую долю меди в руде по следующим данным: из 0,1200 г руды меди после ряда операций медь переведена в растворе в виде Cu^{2+} . При добавлении к этому раствору иодида калия выделяется иод, на титрование которого пошло 13,80 мл раствора тиосульфата натрия с титром по меди 0,006500 г/мл.

$$m(\text{руды}) = 0,1200 \text{ г}$$

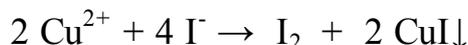
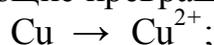
$$V(Na_2S_2O_3) = 13,80 \text{ мл}$$

$$T(Na_2S_2O_3/Cu) = 0,006500 \text{ г/мл}$$

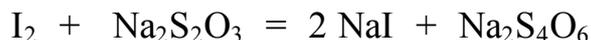
$$\omega(Cu) = ?$$

Решение.

В растворе произошли следующие превращения:



Выделившийся йод оттитровали раствором тиосульфата натрия:



Для заместительного титрования закон эквивалентов можно записать таким образом:

$$v(1/z * Cu) = v(1/z * Cu^{2+}) = v(1/z * I_2) = v(1/z * Na_2S_2O_3)$$

Следовательно:

$$v(1/z * Cu) = v(1/z * Na_2S_2O_3)$$

$$T(Na_2S_2O_3/Cu) = m(Cu) / V(Na_2S_2O_3);$$

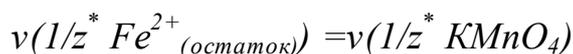
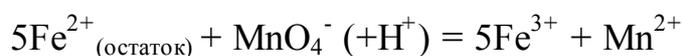
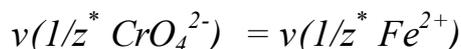
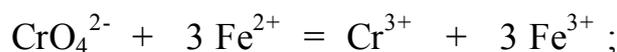
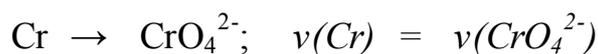
$$m(Cu) = T(Na_2S_2O_3/Cu) \cdot V(Na_2S_2O_3) = 0,006500 \text{ г/мл} \cdot 13,80 \text{ мл} = 0,0897 \text{ г}$$

$$\omega(Cu) = 0,0897 \cdot 100 / 0,1200 = 74,75 \%$$

Пример 6. Навеску стандартного образца стали, массой 2,12 г с массовой долей хрома 1,47% растворили, перевели в CrO_4^{2-} . К раствору добавили 25,00 мл рабочего раствора $FeSO_4$, на титрование избытка последнего затратили 4,20 мл рабочего раствора $KMnO_4$. Другим анализом установлено, что на 25,00 мл раствора $FeSO_4$ расходуется 24,50 мл раствора $KMnO_4$. Вычислите по этим данным $T(KMnO_4/Cr)$, $C(1/z * KMnO_4)$ $T(FeSO_4/Fe)$.

Решение.

При выполнении данного анализа протекают следующие превращения:



Следовательно,



По данным задачи можно вычислить количество вещества исходного хрома:

$$m(\text{Cr}) = m(\text{навески}) \cdot \omega(\text{Cr}) = 2,12 \cdot 0,0147 = 0,03116 \text{ (г)}$$

$$\nu(\text{Cr}) = m(\text{Cr}) / M(1/z^* \text{Cr}) = 0,03116 / 51,996 = 5,99 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)}$$

$$\nu(1/z^* \text{CrO}_4^{2-}) = 3 \cdot \nu(\text{Cr}) = 3 \cdot 5,99 \cdot 10^{-4} = 17,97 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)}$$

По условию задачи:

$$\frac{V(\text{FeSO}_4)}{V(\text{KMnO}_4)} = \frac{25,00}{24,50} = 1,02 = \frac{C(1/z^* \text{KMnO}_4)}{C(1/z^* \text{FeSO}_4)},$$

$$C(1/z^* \text{FeSO}_4) = X; \quad C(1/z^* \text{KMnO}_4) = 1,02X$$

Подставим эти данные в закон эквивалентов:

$$\begin{aligned} \nu(1/z^* \text{CrO}_4^{2-}) &= \nu(1/z^* \text{Fe}^{2+}) - \nu(1/z^* \text{KMnO}_4) = \\ &= 25,00 \cdot X - 4,20 \cdot 1,02X = 17,97 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

$$X = 0,087 \text{ (моль/л)} = C(\text{FeSO}_4)$$

$$C(1/z^* \text{KMnO}_4) = 1,02 \cdot 0,087 = 0,089 \text{ (моль/л)}$$

$$T(\text{KMnO}_4 / \text{Cr}) = \frac{C(1/z^* \text{KMnO}_4) \cdot M(1/z^* \text{Cr})}{1000} = \frac{0,089 \cdot \frac{1}{3} \cdot 51,996}{1000} = 0,00154 \text{ (г/мл)}$$

$$T(\text{FeSO}_4 / \text{Fe}) = \frac{C(1/z^* \text{FeSO}_4) \cdot M(1/z^* \text{Fe})}{1000} = \frac{0,087 \cdot 55,847}{1000} = 0,00486 \text{ (г/мл)}$$

6.4. Задания для самостоятельной работы

1. Окислительно-восстановительные реакции. Как определяется фактор эквивалентности и молярная масса эквивалента веществ в реакциях окисления-восстановления?
2. Окислительно-восстановительные реакции. Какие требования предъявляются к реакциям, используемым в редокс-метрии? Методы окислительно-восстановительного титрования и способы его проведения.
3. Что такое окислительно-восстановительный (редокс-) потенциал? От каких факторов он зависит? Как рассчитывается и как определяется величина редокс-потенциала? Каким образом определяется возможность протекания реакции? Константа равновесия реакции.
4. Какие способы определения точки эквивалентности используются в редокс-метрии? Окислительно-восстановительные индикаторы и их классификация. Расчет интервала перехода индикатора.
5. Каким образом можно изменить величину редокс-потенциала? Как зависит величина окислительно-восстановительного потенциала от концентраций окисленной и восстановленной форм? В каких случаях величина потенциала зависит от концентрации ионов водорода?
6. Как рассчитывается потенциал до точки эквивалентности, в точке эквивалентности, после точки эквивалентности в редоксметрии?
7. Почему $KMnO_4$ можно титровать без индикатора? В какой среде лучше проводить перманганатометрическое титрование? Зависит ли величина молярной концентрации эквивалента от среды? Почему фактор эквивалентности $KMnO_4$ различен? Рассчитайте его значение в разных средах.
8. Укажите и поясните условия, которые необходимо соблюдать при титровании оксалата натрия раствором перманганата калия.
9. Назовите факторы, влияющие на величину скачка на кривой окислительно-восстановительного титрования. Как изменится величина редокс потенциал пары Fe^{3+}/Fe^{2+} , если в раствор, содержащей ионы железа, ввести в избытке фосфорную кислоту?
10. Рассчитайте значение потенциала в точке эквивалентности при перманганатометрическом титровании в кислой среде нитрит-ионов.
11. Рассчитайте значение потенциала в точке эквивалентности в хроматометрическом титровании в кислой среде железа(II).
12. На титрование 20,00 мл раствора $FeSO_4$ в сернокислой среде израсходовали 22,50 мл 0,1000 н $K_2Cr_2O_7$ (f экв. = 1/6). Сколько воды нужно добавить к 200,0 мл раствора сульфата железа, чтобы сделать раствор точно 0,0500 н ($f_{э.кв.}=1$)? *Ответ:* 250,0 мл.
13. Какую массу руды, содержащей 60% Fe_2O_3 , следует взять для анализа, чтобы после соответствующей обработки на титрование полученной соли железа (II) израсходовать 20,00 мл 0,1 н раствора $KMnO_4$ ($f_{э.кв.} = 1/5$). *Ответ:* 0,27 г.
14. К подкисленному раствору H_2O_2 прибавили избыточное количество KI и несколько капель раствора соли молибдена в качестве катализатора. Выделившийся I_2 оттитровали 22,40 мл 0,1010 н $Na_2S_2O_3$ ($f_{э.кв.}=1$). Какая масса H_2O_2 содержалась в растворе? *Ответ:* 0,03848 г.

15. Навеску руды, содержащей MnO_2 , массой 0,1000 г обработали концентрированной HCl . Образовавшийся хлор отогнали и поглотили раствором KI . Выделившийся йод оттитровали 21,25 мл 0,05200 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{э.кв.}}=1$). Вычислить массовую долю (в %) MnO_2 в руде. *Ответ:* 48,03 %.
16. Какую массу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления: а) 500,0 мл 0,02 н раствора ($f_{\text{э.кв.}} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1$); б) 200,0 мл раствора с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{I}_2) = 0,006432$; в) 250,0 мл раствора с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{Cu}) = 0,001345$? *Ответ:* а) 2,4818 г; б) 2,5157 г; в) 1,3132 г.
17. Какой объем хлорной воды, содержащей около 2% хлора, следует взять, чтобы на ее йодометрическое титрование израсходовать около 20,00 мл раствора тиосульфата натрия $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,02453$? *Ответ:* 3,50 мл.
18. К 2,50 мл раствора KClO_3 прибавили 20,00 мл раствора FeSO_4 с молярной концентрацией 0,1500 моль/л. На титрование избытка сульфата железа(II) в кислой среде пошло 5,00 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,1089 моль/л. Рассчитайте массовую долю (%) хлората калия в растворе. Плотность раствора равна 1,02 г/см³. *Ответ:* 1,97 %.
19. Навеску пергидроля массой 2,500 г перенесли в мерную колбу на 500,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора израсходовали 18,72 мл 0,1 н KMnO_4 ($K=1,124$). Вычислить массовую долю (в %) H_2O_2 в пергидроле. *Ответ:* 28,63%.
20. Серу из навески угля массой 0,1906 г перевели в SO_2 , который поглотили разбавленным раствором крахмала и оттитровали 20,45 мл 0,02088 н раствором йода ($f_{\text{э.кв.}} = 1/2$). Рассчитать массовую долю (в %) серы в угле. *Ответ:* 3,59 %.
21. Для определения содержания серы в стали ее навеску массой 4,00 г выжигали в трубчатой печи в токе кислорода. Выделившийся диоксид серы поглотили водным раствором крахмала и сразу оттитровали раствором йода. При этом затрачено 1,60 мл раствора йода с титром 0,00600 г/мл. Вычислите массовую долю серы в стали. *Ответ:* 0,033 %.
22. При анализе пробы хлорной извести навеска 3,60 г растерта с водой и разбавлена до 250 мл в мерной колбе. На титрование 25,0 мл этого раствора пошло 36,5 мл 0,0260 М раствора As_2O_3 . Рассчитайте массовую долю активного хлора в пробе хлорной извести. *Ответ:* 37,4 %.
23. Вычислите массовую долю хрома в стали по следующим данным. Навеску стали 1,605 г растворили и перевели хром в CrO_4^{2-} . К раствору добавили 25,0 мл раствора соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Избыток Fe^{2+} оттитровали 12,5 мл раствора KMnO_4 с титром по хрому 0,000490 г/мл. Предварительно установлено, что на титрование 25,0 мл соли Мора идет 24,2 мл KMnO_4 . *Ответ:* 0,72 %.
24. В раствор, содержащий избыток иодида калия и серной кислоты, ввели 25,00 мл раствора перманганата калия с титром по кислороду 0,000923 г/мл. Выделившийся йод оттитровали 23,15 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте титр тиосульфата по иоду. *Ответ:* 0,01581 г/мл.
25. Рассчитайте массу селена в растворе SeO_3^{2-} по следующим данным. К анализируемому кислому раствору добавили 20,0 мл 0,100 н раствора KBrO_3 и кипячением удалили выделившийся бром. На титрование остатка бромата калия затрачено 4,80 мл 0,0820 н раствора NaAsO_2 . *Ответ:* 52,9 мг.

Библиографический список

1. Аналитическая химия. Аналитика : учебник для вузов. В 2 кн. Кн. 2 : Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю. Я. Харитонов. - 3-е изд., стер. - М.: Высш. шк., 2005. - 559 с.
2. Курс аналитической химии : учебник / И. К. Цитович. - 8-е изд., стер. - СПб. [и др.] : Лань, 2004. - 495 с.
3. Аналитическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для студ. вузов, обучающихся по направлениям подгот. специалистов химико-технолог. профиля / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина ; под ред. В. П. Васильева. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Дрофа, 2004. - 415 с.
4. Основы аналитической химии: учебник для вузов. В 2 кн. Кн. 2 : Методы химического анализа / Н. В. Алов [и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. - 3-е изд., перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 2004. - 503 с.
5. Аналитическая химия. Сборник вопросов упражнений и задач : учеб. пособие для студ. вузов, обучающихся по направлениям химико-технол. профиля / В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Т. Д. Орлова ; под ред. В. П. Васильева. - 3-е изд., стер. - М. : Дрофа, 2004. - 319 с.
6. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. Кн. 2, М.: Химия, 1976.
7. Основы аналитической химии. В 2 кн. /под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высш. шк., 2000.
8. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. В 2 ч., М.: Высш. шк., 1982.
9. Основы аналитической химии. Практическое руководство. /Под ред. Ю. А. Золотова. - М.: Высш. шк., 2001. - 463 с.
10. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. М.: Дрофа, 2002. - 368 с.
11. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. /под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высш. шк., 2004. - 412 с.
12. Иванова М.А., Белоглазкина М.В. и др. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. М.: Издательство РИОР, 2006. - 289 с.

Приложение

1. Плотность растворов соляной кислоты при 20° С

Массовая доля HCl, %	Плотность раствора, г/мл	Массовая доля HCl, %	Плотность раствора, г/мл	Массовая доля HCl, %	Плотность раствора, г/мл	Массовая доля HCl, %	Плотность раствора, г/мл
1	1,003	8	1,038	20	1,098	34	1,169
2	1,008	9	1,043	22	1,108	35	1,174
3	1,013	10	1,047	24	1,119	36	1,179
4	1,018	12	1,057	26	1,129	38	1,188
5	1,023	14	1,068	28	1,139	40	1,198
6	1,028	16	1,078	30	1,149		
7	1,033	18	1,088	32	1,159		

2. Константы диссоциации электролитов в водных растворах при 25° С

Электролит		Константы диссоциации	pKa
Название	Формула		
Азотистая кислота	HNO ₂	5,1 · 10 ⁻⁴	3,29
Аминоксусная кислота	H ₂ NCH ₂ COOH	K ₁ = 4,5 · 10 ⁻³ K ₂ = 1,7 · 10 ⁻¹⁰	2,35 9,78
Бензойная кислота	C ₆ H ₅ COOH	6,3 · 10 ⁻⁵	4,20
Борная кислота	H ₃ BO ₃	K ₁ = 5,8 · 10 ⁻¹⁰	9,24
Тетраборная кислота	H ₂ B ₄ O ₇	K ₁ = 1,8 · 10 ⁻⁴ K ₂ = 2,0 · 10 ⁻⁸	3,74 7,66
Винная кислота	H ₂ C ₂ H ₄ O ₆	K ₁ = 9,1 · 10 ⁻⁴ K ₂ = 4,3 · 10 ⁻⁵	3,04 4,37
Диметилглиоксим	C ₄ H ₈ N ₂ O ₂	2,6 · 10 ⁻¹¹	10,58
Дихлоруксусная кислота	CHCl ₂ COOH	5,0 · 10 ⁻²	1,3
Дихромовая кислота	H ₂ Cr ₂ O ₇	2,3 · 10 ⁻²	1,64
Лимонная кислота	H ₂ C ₆ O ₇ H ₅	K ₁ = 7,4 · 10 ⁻⁴ K ₂ = 2,2 · 10 ⁻⁵ K ₃ = 4,0 · 10 ⁻⁷	3,13 4,66 6,40
Кремневая кислота	H ₂ SiO ₃	K ₁ = 2,2 · 10 ⁻¹⁰ K ₂ = 1,6 · 10 ⁻¹²	
Муравьиная кислота	HCOOH	1,8 · 10 ⁻⁴	3,75
Мышьяковая кислота	H ₃ AsO ₄	K ₁ = 5,7 · 10 ⁻³ K ₂ = 1,1 · 10 ⁻⁷ K ₃ = 3,2 · 10 ⁻¹²	2,24 6,96 11,50
Мышьяковистая кислота	H ₃ AsO ₃	K ₁ = 5,9 · 10 ⁻¹⁰	9,23
Пероксид водорода	H ₂ O ₂	2,0 · 10 ⁻¹²	11,70
Селенистая кислота	H ₂ SeO ₃	K ₁ = 1,8 · 10 ⁻³ K ₂ = 3,2 · 10 ⁻⁹	2,75 8,50
Селеноводород	H ₂ Se	K ₁ = 1,7 · 10 ⁻⁴ K ₂ = 1 · 10 ⁻¹¹	

Окончание табл. 2			
Серная кислота	H ₂ SO ₄	K ₂ = 1,2 · 10 ⁻²	1,92
Сернистая кислота	H ₂ SO ₃	K ₁ = 1,4 · 10 ⁻²	1,85
		K ₁ = 6,2 · 10 ⁻⁸	7,20
Сероводородная кислота	H ₂ S	K ₁ = 1,0 · 10 ⁻⁷	6,99
		K ₂ = 2,5 · 10 ⁻¹³	12,60
Синильная кислота	HCN	5,0 · 10 ⁻¹⁰	9,30
Теллуристая кислота	H ₂ TeO ₃	K ₁ = 2,7 · 10 ⁻³	2,57
		K ₁ = 1,8 · 10 ⁻⁸	7,74
Тиоциановая кислота	HSCN	1,4 · 10 ⁻¹	0,85
Угольная кислота	H ₂ CO ₃	K ₁ = 4,5 · 10 ⁻⁷	6,35
		K ₁ = 4,8 · 10 ⁻¹¹	10,32
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	1,74 · 10 ⁻⁵	4,76
Фенол	C ₆ H ₅ OH	1,0 · 10 ⁻¹⁰	10,0
Фосфорная кислота	H ₃ PO ₄	K ₁ = 7,1 · 10 ⁻³	2,15
		K ₂ = 6,2 · 10 ⁻⁸	7,21
		K ₃ = 5,0 · 10 ⁻¹³	12,30
Фосфористая кислота	H ₃ PO ₃	K ₁ = 5 · 10 ⁻²	
		K ₂ = 2 · 10 ⁻⁵	
Фтороводород	HF	6,6 · 10 ⁻⁴	
Хромовая кислота	H ₂ CrO ₄	K ₁ = 1,0 · 10 ⁻²	0,80
		K ₂ = 3,2 · 10 ⁻⁷	6,50
Щавелевая кислота	H ₂ C ₂ O ₄	K ₁ = 5,6 · 10 ⁻²	1,25
		K ₂ = 5,4 · 10 ⁻⁵	4,27
Эриохром черный Т	H ₂ Ind	K ₁ = 1,6 · 10 ⁻⁶	5,81
		K ₂ = 1,1 · 10 ⁻¹²	11,95
Этилендиаминтетрауксусная кислота	H ₄ ЭДТА	K ₁ = 1,0 · 10 ⁻²	2,00
		K ₂ = 2,1 · 10 ⁻³	2,67
		K ₃ = 6,9 · 10 ⁻⁷	6,16
		K ₄ = 5,5 · 10 ⁻¹¹	10,26
Основания		K _B	pK _B
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	1,76 · 10 ⁻⁵	4,76
Анилин	C ₆ H ₅ NH ₂	4,3 · 10 ⁻¹⁰	9,37
Гидроксиламин	NH ₂ OH	8,9 · 10 ⁻⁹	8,05
Диэтиламин	(C ₂ H ₅) ₂ NH	1,2 · 10 ⁻³	2,91
Метиламин	CH ₃ NH ₂	4,6 · 10 ⁻⁴	3,34
Пиридин	C ₅ H ₅ N	1,5 · 10 ⁻⁹	8,82
Тиомочевина	SC(NH ₂) ₂	1,1 · 10 ⁻¹²	11,97
Триметиламин	(CH ₃) ₃ N	6,5 · 10 ⁻⁵	4,19
Этанолламин	H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	3,1 · 10 ⁻⁵	4,50
Этиламин	CH ₃ CH ₂ NH ₂	6,5 · 10 ⁻⁴	3,19
Этилендиамин	H ₂ NCH ₂ =CH ₂ NH ₂	K ₁ = 8,5 · 10 ⁻⁵	4,07
		K ₂ = 7,1 · 10 ⁻⁸	7,15

3. Интервалы перехода некоторых индикаторов

Индикатор	Интервал перехода рН	Значение рТ	Окраска		рК _{инд.}
			В кислой среде, молекулярная форма	В щелочной среде, ионная форма	
Тимоловый голубой (1-й переход)	1,2 – 2,8	2	Красный	Желтый	1,7
Метиловый оранжевый	3,1 – 4,4	4	Красный	Желтый	3,7
Метиловый красный	4,4 – 6,2	5	красный	Желтый	5,1
Лакмус	5,0 – 8,0	7	Красный	Синий	-
Феноловый красный	6,4 – 8,0	7	Желтый	Красный	8,0
Тимоловый голубой (2-й переход)	8,0 – 9,6	8	Желтый	Голубой	9,2
Фенолфталеин	8,0 – 10,0	9	Бесцветный	Красный	9,2
Тимолфталеин	9,4 – 10,6	10	Бесцветный	Синий	9,7
Ализариновый желтый	10,0 – 12,0	11	Желтый	Сиреневый	10,7

4. Некоторые смешанные индикаторы

Индикаторы и концентрации их растворов	Соотношение растворов индикаторов	Окраска		рТ
		Кислотной формы	Основной формы	
Бромкрезоловый (0,1%); метиловый красный (0,2%)	1 : 1	Красный	Зеленый	5,1
Тимоловый синий (0,1%); фенолфталеин (0,1%)	1 : 3	Желтый	Фиолетовый	9,0
Нейтральный красный (0,1%); метиленовый синий (0,1%)	1 : 1	Фиолетовый	Зеленый	7,0

5. Произведение растворимости малорастворимых веществ в воде при 25 °С

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	CuCO ₃	$2,4 \cdot 10^{-10}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-16}$	Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	FeCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1,0 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-16}$
Ag ₂ CO ₃	$6,15 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$
Ag ₃ PO ₄	$1,8 \cdot 10^{-18}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ SO ₄	$1,1 \cdot 10^{-5}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-13}$
AgCN	$7,0 \cdot 10^{-5}$	Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$

Окончание табл. 5			
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Al(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-34}$	MgS	$2,0 \cdot 10^{-15}$
AlPO ₄	$5,8 \cdot 10^{-19}$	MnCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-10}$
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	NiS	$2 \cdot 10^{-28}$
BaF ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$	NiCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$
BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$	PbCO ₃	$1,5 \cdot 10^{-13}$
Be(OH) ₂	$2,7 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	PbBr ₂	$9,2 \cdot 10^{-6}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-25}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Ca(OH) ₂	$6,5 \cdot 10^{-6}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Pb(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-13}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Cd(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-14}$	Sn(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-27}$
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Co(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-15}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$	SrSO ₄	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-15}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
CuCl	$1 \cdot 10^{-6}$	SrF ₂	$2,5 \cdot 10^{-9}$
CuBr	$4,2 \cdot 10^{-8}$	ZnCO ₃	$6 \cdot 10^{-11}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$
Cu ₂ S	$3,6 \cdot 10^{-50}$	Zn(OH) ₂	$4 \cdot 10^{-16}$

6. Комплексы металлов с ЭДТА

Значения коэффициента $\alpha_{Y^{4-}}$ для ЭДТА при различных значениях pH

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
1,0	$5,7 \cdot 10^{-18}$	8,0	$5,0 \cdot 10^{-3}$
2,0	$2,9 \cdot 10^{-14}$	9,0	$5,0 \cdot 10^{-2}$
3,0	$2,0 \cdot 10^{-11}$	10,0	$3,3 \cdot 10^{-1}$
4,0	$3,0 \cdot 10^{-9}$	11,0	$8,3 \cdot 10^{-1}$
5,0	$3,0 \cdot 10^{-7}$	12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$
6,0	$2,0 \cdot 10^{-5}$	13,0	1,0
7,0	$4,3 \cdot 10^{-4}$	14,0	1,0

7. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	Константа устойчивости	Комплексный ион	Константа устойчивости
Комплексы с неорганическими лигандами			
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,7 \cdot 10^7$	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{19}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{21}$	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{64}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$4 \cdot 10^{13}$	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$1,3 \cdot 10^{16}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$7,7 \cdot 10^2$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{24}$
$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	$3,7 \cdot 10^7$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{31}$
$[\text{Ag}(\text{Cl})_2]^-$	$5,9 \cdot 10^4$	$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	$1,8 \cdot 10^3$
$[\text{Ag}(\text{Br})_2]^-$	$1,3 \cdot 10^7$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{30}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$2 \cdot 10^{38}$	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$1,6 \cdot 10^5$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,5 \cdot 10^6$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{15}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$7,1 \cdot 10^{18}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{21}$
$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$1,1 \cdot 10^2$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$6,7 \cdot 10^{29}$
$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^6$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1,7 \cdot 10^{21}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$5,3 \cdot 10^8$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2,5 \cdot 10^{41}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{22}$	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,9 \cdot 10^{19}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$2,4 \cdot 10^4$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,9 \cdot 10^9$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,4 \cdot 10^4$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$7,7 \cdot 10^{16}$
$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1,8 \cdot 10^2$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{15}$
Комплексы с органическими лигандами			
$[\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$	$1,7 \cdot 10^4$	$[\text{AlEDTA}]^-$	$1,3 \cdot 10^{16}$
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$1,6 \cdot 10^{20}$	$[\text{MgEDTA}]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^9$
$[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$	$4,2 \cdot 10^{10}$	$[\text{CaEDTA}]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{11}$
$[\text{Cd}(\text{en})_3]^{2+}$	$1,6 \cdot 10^{12}$	$[\text{BaEDTA}]^{2-}$	$6,0 \cdot 10^7$
$[\text{Zn}(\text{en})_2]^{2+}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	$[\text{CdEDTA}]^{2-}$	$2,9 \cdot 10^{16}$
$[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$	$5 \cdot 10^{12}$	$[\text{CoEDTA}]^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{16}$
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	$4 \cdot 10^{18}$	$[\text{CuEDTA}]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{18}$
$[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$	$1,2 \cdot 10^{14}$	$[\text{HgEDTA}]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{21}$
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	$6,3 \cdot 10^{13}$	$[\text{NiEDTA}]^{2-}$	$4,2 \cdot 10^{18}$
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$1,6 \cdot 10^{35}$	$[\text{PbEDTA}]^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{18}$
$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$	$1,3 \cdot 10^{20}$	$[\text{ZnEDTA}]^{2-}$	$3,1 \cdot 10^{16}$
$[\text{FeSal}]^+$	$2,8 \cdot 10^{17}$	$[\text{CrEDTA}]^-$	$1,0 \cdot 10^{23}$
$[\text{AgEDTA}]^{3-}$	$2,1 \cdot 10^7$	$[\text{FeEDTA}]^-$	$1,7 \cdot 10^{24}$

8. Стандартные потенциалы (φ°) некоторых окислительно-восстановительных электродов в водных растворах при 298 К

Электродная реакция	φ° (E ⁰), В	Электродная реакция	φ° (E ⁰), В
$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	0,799	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}$	0,790
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \bar{e} = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,290	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,940
$\text{AgCl} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,960
$\text{AgBr} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,073	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,010
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\bar{e} = \text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0,7	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,000
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	-1,67	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,290
$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,350	$\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} = \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	-0,15
$[\text{AlF}_6]^{3-} + 3\bar{e} = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-0,71	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,250
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{AsH}_3$	-0,240	$\text{Ni}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,49
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,276
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,559		
$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	1,500	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Au}^+ + \bar{e} = \text{Au}$	1,691	$\text{Pb}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+}$	1,685
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \bar{e} = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,61	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	0,25
$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Bi}$	0,215	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\bar{e} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,685
$\text{BiO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Bi} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,8	$\text{PbSO}_4 + 2\bar{e} = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
		$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,456
$\text{Br}_{2(\text{ж})} + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	1,065	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,330	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,760	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,440	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\bar{e} = \frac{1}{2}\text{Br}_{2(\text{ж})} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,520	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- + 2\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,076
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,610	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ (10^{-7}) + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	0,815
		$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,08
$\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$	1,356	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,490	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{OH}^-$	1,60
$\text{HClO} + \text{H}^+ + \bar{e} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,630		
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,890	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	1,19
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0,660	$[\text{PtCl}_6]^{2-} + 2\bar{e} = [\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,72
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,450	$\text{S} + 2\bar{e} = \text{S}^{2-}$	-0,508
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\bar{e} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,470	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{S}$	0,141
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,330	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,190	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,170
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,389	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,930
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0,360	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,290
$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,510	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,30
$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,277	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,360
$\text{Co}^{3+} + \bar{e} = \text{Co}^{2+}$	1,810	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
$\text{Co}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,2	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{SO}_3$	-0,57
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \bar{e} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0,1	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,450
$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,744	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,09
$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} = \text{Cr}^{2+}$	-0,410		
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,130		

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,330	$\text{Se} + 2\bar{e} = \text{Se}^{2-}$	-0,078
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	0,337	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{Se}$	-0,40
$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^+$	0,153	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,15
$\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu}$	0,521	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,741
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + \bar{e} = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,43		
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (водн.)	-0,49	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	-0,136
$\text{F}_{2(\text{r})} + 2\bar{e} = 2\text{F}^-$	2,870	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$	0,150
$\text{F}_{2(\text{r})} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{HF}$ (p-p)	3,020		
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,440	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} = 2\text{Hg}$	0,798
$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe}$	-0,036	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	0,854
$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	0,771	$2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}_2^{2+}$	0,92
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,283
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \bar{e} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,360	(1н.КCl)	
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,700	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,267
		[a(Cl ⁻)=1]	
$\text{I}_{2(\text{к})} + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	0,536	$\text{Te} + 2\bar{e} = \text{Te}^{2-}$	-0,92
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,990	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{Te}$	-0,72
$\text{HIO} + \text{H}^+ + \bar{e} = \frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,45	$\text{Ti}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Ti}$	-1,628
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0,49	$\text{Ti}^{3+} + \bar{e} = \text{Ti}^{2+}$	-0,368
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,090	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,100
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\bar{e} = \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,195		
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,260		
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,180	$\text{Tl}^+ + \bar{e} = \text{Tl}$	-0,336
$\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	0,564	$\text{Tl}^{3+} + 2\bar{e} = \text{Tl}^+$	1,250
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,588	$\text{V}^{3+} + \bar{e} = \text{V}^{2+}$	-0,256
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,600	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{VO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,510	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,695	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-0,763
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,230		-1,216

9. Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	E ⁰ , В	Окраска	
		Окисленная форма	Восстановленная форма
Дифениламин	0,76	Фиолетовая	Бесцветная
Дифенилбензидин	0,76	Фиолетовая	Бесцветная
2,2'-Дипиридил (комплекс с Fe ²⁺)	0,97	Бледно-голубая	Красная
1-Нафтол-2-сульфоновая кислота	1,00	Красная	Бесцветная
1,10 – Фенантролин (ферроин) (комплекс с Fe ²⁺)	1,06	Бледно-голубая	Красная
4-Нитродифениламин	1,06	Фиолетовая	Бесцветная
N-Фенилантралиновая кислота	1,08	Фиолетово-красная	Бесцветная
2,2'-Дифениламинодикарбоновая кислота	1,26	Сине-фиолетовая	Бесцветная

