

Министерство образования и науки Российской Федерации
Магнитогорский государственный технический университет
им. Г.И. Носова

З.И. Костина, С.А. Крылова, И.В. Понурко

**ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА:
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ
И КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ
ТИТРОВАНИЕ**

Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

Магнитогорск
2016

УДК 543.24 (075.8)
ББК 24.468 7
К 723

Рецензенты:

Заведующая кафедрой математики и естествознания
Новотроицкого филиала НИТУ «МИСиС»
А.В. Швалева

Доцент кафедры химии
ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический
университет им. Г.И. Носова», кандидат технических наук
Л.Г. Коляда

Костина, З.И.

К723 Титриметрические методы анализа: окислительно-восстановительное и комплексонометрическое титрование: учеб. пособие / З.И. Костина, С.А. Крылова, И.В. Понурко. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2016. – 63 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с программой обучения в высших учебных заведениях по дисциплинам «Аналитическая химия» и «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для направлений подготовки бакалавров 18.03.01 «Химическая технология», 44.03.01 «Педагогическое образование», 27.03.01 «Стандартизация и метрология».

Рассмотрены классические титриметрические методы анализа, в частности методы окислительно-восстановительного и комплексонометрического титрования. Кратко изложены теоретические основы методов, иллюстрированные расчетными примерами, приведены многовариантные задания и контрольные вопросы для самостоятельной работы, а также экспериментальная часть по методам в виде лабораторных работ.

Пособие может быть полезным магистрантам и аспирантам при выполнении исследовательских работ, связанных с проведением окислительно-восстановительного и комплексонометрического анализа.

© Магнитогорский государственный
технический университет
им. Г.И. Носова, 2016
© Костина З.И.,
Крылова С.А.,
Понурко И.В., 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ	5
1.1. Сущность окислительно-восстановительных реакций	5
1.2. Методы окислительно-восстановительного титрования	7
1.3. Перманганатометрия	10
<i>Лабораторная работа № 1</i>	
Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия	10
1.4. Хроматометрия	13
<i>Лабораторная работа № 2</i>	
Приготовление стандартного раствора дихромата калия	14
1.5. Йодометрия	16
<i>Лабораторная работа № 3</i>	
Стандартизация раствора тиосульфата натрия	17
1.6. Примеры решения задач по ОВТ	21
1.7. Задачи для самостоятельного решения	27
1.8. Вопросы для самоподготовки	30
2. ОСНОВЫ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА	30
2.1. Характеристика метода	30
2.2. Способы обнаружения конечной точки титрования	33
2.3. Методы комплексонометрического титрования	34
<i>Лабораторная работа № 1</i>	
Комплексонометрическое титрование	35
2.4. Примеры решения задач по комплексонометрии	40
2.5. Задачи для самостоятельного решения	48
2.6. Вопросы для самоподготовки	51
ОБЩИЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	53
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	54
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	55
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	57
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	58
ПРИЛОЖЕНИЕ 4	62
ПРИЛОЖЕНИЕ 5	62
ПРИЛОЖЕНИЕ 6	63

ВВЕДЕНИЕ

В учебном пособии представлены классические титриметрические методы анализа. Основными преимуществами методов титриметрического анализа перед гравиметрическим методом являются экспрессность, простота, доступность и возможность автоматизации. Точность титриметрических определений обычно меньше гравиметрических, так как погрешность взвешивания на аналитических весах меньше погрешности измерения объемов бюреткой. Однако при успешном овладении методиками титриметрических определений эта разница очень незначительна и там, где возможно, предпочтение отдают более быстрым титриметрическим методам.

В настоящее время классические химические методы анализа остаются востребованными как наиболее точные и надежные для оценки правильности определений, а также минизатратные, так как не требуют применения сложных и дорогостоящих приборов, как многие современные физико-химические методы анализа. Кроме того, изучение классических методов анализа дает возможность углубить знания студентов в области химических наук, привить им практические навыки анализа, которые затем легко адаптировать и использовать для других методов анализа и химических процессов в целом.

Учебное пособие включает два раздела – два титриметрических метода анализа: окислительно-восстановительное и комплексонометрическое титрование. Практические работы, представленные в учебном пособии, дают возможность преподавателю планировать их вариантное выполнение в зависимости от количества аудиторных часов, уровня подготовки студентов. Многовариантные расчетные задания в каждом разделе способствуют закреплению лекционного материала и более глубокому осмыслению результатов, полученных при выполнении лабораторных работ.

Учитывая важность данной дисциплины в обеспечении квалификационных требований к выпускникам, данное пособие предназначено помочь студентам лучше ориентироваться в теоретическом материале, освоить некоторые основополагающие принципы химического анализа, практические приемы его выполнения и расчета. Дисциплина «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования входит в базовую часть учебного плана для направления подготовки бакалавров 18.03.01 «Химическая технология» и вариативную часть – для направлений 27.03.01 «Стандартизация и метрология», 44.03.01 «Педагогическое образование».

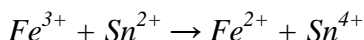
1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

1.1. Сущность окислительно-восстановительных реакций

Реакции, сопровождающиеся перемещением электронов от одних частиц (атомов, ионов, молекул) к другим, называются окислительно-восстановительными (ОВР).

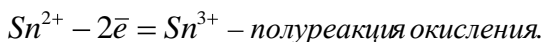
Частицу, принимающую электроны, называют окислителем (ОК), а отдающую электроны – восстановителем (ВОС).

Например, в реакции



электроны от иона Sn^{2+} переходят к Fe^{3+} . Ион Fe^{3+} является ОК, а ион Sn^{2+} – ВОС.

Процесс отдачи электронов называется окислением, процесс присоединения электронов – восстановлением:



ОВР возможна, если ОК способен принять электроны у ВОС. Объективной характеристикой «силы» данного ОК или ВОС является окислительно-восстановительный (ОВ) потенциал. Поскольку ОК в растворе находится совместно с продуктами его восстановления, а ВОС – с продуктами его окисления, то следует говорить в каждом случае о системе из окисленной (Ox^*) и восстановленной (Red^*) форм данного вещества и потенциале редокс-системы (ОВ-пары). В нашем примере такими парами являются $Fe^{3+} (Ox) / Fe^{2+} (Red)$; $Sn^{4+} (Ox) / Sn^{2+} (Red)$.

Зависимость ОВ потенциала от природы вещества, концентрации и температуры для полуреакции $Ox + n\bar{e} \leftrightarrow Red$ передается уравнением Нернста:

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (1.1)$$

где $\varphi_{Ox/Red}^0$ – стандартный ОВ потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К;

T – абсолютная температура, К;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Дж/моль·К;

*Ox и Red – от латинских слов oxidatio (окисление) и reduction (восстановление).

n – число электронов, отдаваемых или принимаемых одной молекулой (ионом) для каждой ОВ-пары;
 $[Ox]$ и $[Red]$ – концентрации окисленной и восстановленной форм вещества соответственно, моль/дм³.

Если подставить численные значения R и F , температуру 298 К и перейти к десятичному логарифму, используя модуль перехода равный 2,3, то получим

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^o + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (1.2)$$

где $\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^o$ при $[Ox] = [Red] = 1 \text{ моль/дм}^3$.

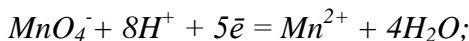
Стандартные потенциалы определены для многих редокс-пар и табулированы.

Так, для пары Fe^{3+}/Fe^{2+} уравнение Нернста имеет вид

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]},$$

где $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o = 0,77 \text{ В}$.

Если в процессе принимают участие ионы H^+ или OH^- , то их концентрации также включают в уравнение Нернста. Например, для полуреакции



$$\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^o + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}.$$

Молярная масса эквивалента вещества, участвующего в ОВР, определяется по формуле

$$M_{\text{экв}} = \frac{M}{ne}, \quad (1.2^*)$$

где ne^- – число электронов, участвующих в полуреакции в расчете на 1 моль ОК (ВОС);

M – молярная масса вещества, г/моль.

1.2. Методы окислительно-восстановительного титрования

Сущность методов окислительно-восстановительного титрования

Методы титриметрического анализа, основанные на ОВР, называют окислительно-восстановительными или редоксметрией.

Редоксметрия используется для определения в растворах различных ОК и ВОС. В зависимости от природы применяемого раствора титранта различают следующие методы определения ВОС или ОК:

- перманганатометрия ($KMnO_4$);
- хроматометрия ($K_2Cr_2O_7$);
- йодометрия (KI);
- ванадатометрия (NH_4VO_3) и др.

В методах редоксметрии точку эквивалентности определяют различными способами:

- 1) физическими методами с помощью приборов;
- 2) с помощью индикаторов;
- 3) по окраске избытка приготовленного рабочего раствора (безындикаторное титрование).

В редоксметрии применяют редокс-индикаторы – органические соединения, окисленная и восстановленная форма которых имеет различную окраску. Изменение окраски происходит при определенных значениях потенциала. Например, бесцветная восстановленная форма дифениламина при $\varphi = 0,76\text{ В}$ переходит в окисленную форму синего цвета.

Основой для выбора индикатора служат кривые титрования, построенные в координатах «величина потенциала (φ , В) – фактор оттитрованности (f)».

В редоксметрии используют и специфические индикаторы, которые образуют окрашенные соединения с определяемым веществом или титрантом. Например, крахмал образует с йодом соединение синего цвета. Точку эквивалентности при титровании в присутствии крахмала определяют по исчезновению синей окраски.

При безындикаторном титровании используют изменение окраски одного из реагентов. Например, при титровании раствором перманганата калия одна избыточная капля его окрашивает раствор в розовый цвет.

ОВ-титрование с ОВ-индикатором

В ОВ-титровании выбирают те индикаторы, которые изменяют окраску при потенциале в области «скачка титрования», т.е. в точке эквивалентности (ТЭ), для чего предварительно строят кривые титрования.

Приняв исходные концентрации ОК и ВОС, а также концентрации ионов среды (H^+ , OH^-), равными 1 моль/дм^3 , задав конкретные значения факторов оттитрованности (f), например

0,010; 0,500; 0,800; [0,999; 1,000; 1,001]*; 1,200; 1,500; 2,000,

где []* – значения факторов оттитрованности в области «скачка титрования», формулу (1.2) можно представить в более удобном для расчетов виде (см. формулы (1.3), (1.5) – (1.7)).

Титрование восстановителя окислителем

До точки эквивалентности ($f < 1$) расчет ведут для ОВ-пары ВОС по формуле

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{f}{1-f} . \quad (1.3)$$

В точке эквивалентности ($f=1$) расчет ведут по формуле

$$\varphi_{TЭ} = \frac{b\varphi_{Red}^0 + a\varphi_{Ox}^0}{n} , \quad (1.4)$$

где b – стехиометрический коэффициент перед ОК в уравнении ОВР;
 a – стехиометрический коэффициент перед ВОС в уравнении ОВР.

После точки эквивалентности ($f > 1$) расчет для ОВ-пары ОК ведут по формуле

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{f-1}{1} . \quad (1.5)$$

Титрование окислителя восстановителем

До точки эквивалентности ($f < 1$) расчет для ОК ведут по формуле

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{1-f}{f} . \quad (1.6)$$

В точке эквивалентности ($f=1$) расчет ведут по формуле (1.4).

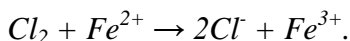
После точки эквивалентности ($f > 1$) расчет ведут для ВОС по формуле

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{1}{f-1}. \quad (1.7)$$

Стандартный потенциал $\varphi_{Ox/Red}^0$ характеризует окислительно-восстановительную способность редокс-пары. Чем больше положительное значение потенциала, тем более сильным ОК является окисленная форма данной пары. Восстановленная форма сильного ОК обладает очень слабо выраженными восстановительными свойствами. Например, среди галогенов самый большой потенциал у фтора ($\varphi_{F_2/2F^-}^0 = 2,87 B$), это означает, что F_2 – самый сильный ОК, восстановительные же свойства у фторид-ионов практически отсутствуют.

Чем меньше положительное значение потенциала редокс-пары (или чем больше отрицательное значение потенциала редокс-пары), тем более сильным ВОС является ее восстановленная форма, тем слабее окислительные свойства окисленной формы. Так, металлический алюминий является довольно сильным ВОС ($\varphi_{Al^0/Al^{3+}}^0 = -1,70 B$), но Al^{3+} очень слабый ОК.

В системах $Cl_2/2Cl^-$ ($\varphi^0 = 1,36 B$) и Fe^{3+}/Fe^{2+} ($\varphi^0 = 0,36 B$) более сильным ОК является Cl_2 , а более сильным ВОС – Fe^{2+} . В соответствии с этим реакция идет в направлении

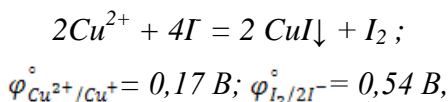


Таким образом, ОК пары с наиболее высоким стандартным потенциалом может окислять ВОС пары, обладающей меньшим стандартным потенциалом. Однако это справедливо для реакций в системах с концентрациями участников 1 моль/дм^3 .

При изменении концентрации отдельных компонентов редокс-пар их потенциалы могут так измениться, что реакция пройдет в обратном направлении.

Существенное влияние на потенциал оказывают pH раствора, процессы комплексообразования, образования осадков и другие факторы.

Например, для определения меди используют реакцию

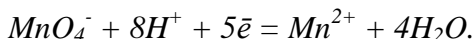


т.е. реакция должна протекать в обратном направлении. Однако образование осадка CuI так снижает концентрацию ионов Cu^+ в растворе, что φ_{Cu^{2+}/Cu^+} становится больше $\varphi_{I_2/2I^-}$ и иодид-ионы восстанавливают Cu^{2+} .

1.3. Перманганатометрия

Сущность метода

Метод основан на окислительных свойствах перманганата калия, которые особенно сильно проявляются в кислой среде:



Молярная масса эквивалента $KMnO_4$ равна в этом случае

$$M_{\text{экв}}(KMnO_4) = \frac{M(KMnO_4)}{5};$$

$$M_{\text{экв}}(KMnO_4) = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль}.$$

Титрование перманганатом калия проводят без индикатора.

Перманганатометрию используют для количественного определения восстановителей и окислителей. Восстановители определяют прямым титрованием раствором $KMnO_4$. Для определения окислителей используют обратное титрование, то есть к анализируемому раствору приливают заведомый избыток вспомогательного раствора восстановителя с известным титром, затем остаток восстановителя оттитровывают стандартным раствором $KMnO_4$ и делают расчёт.

Лабораторная работа № 1

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

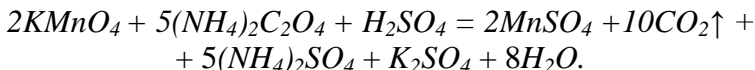
Стандартный раствор перманганата калия нельзя приготовить по точной навеске кристаллического препарата, так как он загрязнён диоксидом марганца, каталитически ускоряющим процесс разложения реагента



Кроме того, раствор $KMnO_4$ неустойчив из-за взаимодействия с восстановителями, содержащимися в воздухе. Перед установлением точной концентрации раствор $KMnO_4$ выдерживают в темной склянке (так как свет ускоряет разложение перманганата калия) в течение 7-10 суток

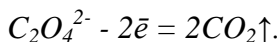
для завершения окисления восстановителей, отделяют от осадка MnO_2 . Приготовленный таким образом раствор перманганата калия не изменяет титр продолжительное время.

Для стандартизации раствора $KMnO_4$ в качестве исходных веществ используют щавелевую кислоту или ее соли, которые при хранении более устойчивы, например $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$. Перманганат калия реагирует с оксалатом аммония в серно-кислой среде по уравнению



Для ускорения реакцию проводят при нагревании.

Оксалат-ион окисляется до диоксида углерода:



Молярная масса эквивалента оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ равна $M/2$:

$$M_{\text{экв}}[(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O] = \frac{142,11}{2} = 71,06 \text{ г/моль}.$$

Раствор оксалата аммония готовят по точной навеске, которая для приготовления 250 см³ 0,05 Н раствора равна

$$m_n((NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O) = C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв}} \cdot V = 0,05 \cdot 71,06 \cdot 0,25 = 0,88825 \text{ г}.$$

Взвешивают на аналитических весах часовое стекло, затем стекло с навеской:

масса стекла	$m_1 = \dots\dots\dots \text{г}$
масса стекла с навеской	$m_2 = \dots\dots\dots \text{г}$
навеска оксалата	$m_n = m_2 - m_1 = \dots\dots\dots \text{г}$

В мерную колбу емкостью 250 см³ через сухую воронку количественно переносят навеску оксалата аммония и добавляют дистиллированную воду (~2/3 объема колбы). После растворения навески доливают воду до метки. Закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают.

Для установления молярной концентрации эквивалента $KMnO_4$ (нормальности) используют метод пипетирования. В колбу для титрования отмеряют пипеткой аликвотную часть, например 10 см³ приготовленного раствора оксалата аммония, 25 см³ H_2SO_4 , и нагревают до ~80⁰С (не кипятить! Во избежание разложения оксалата). Бюретку заполня-

ют раствором $KMnO_4$. К горячему подкисленному раствору оксалата аммония приливают медленно, **по каплям** раствор $KMnO_4$ (каждую следующую каплю после обесцвечивания предыдущей) до появления бледно-розовой окраски (от одной избыточной капли перманганата калия), не исчезающей в течение 2-3 мин. Титрование повторяют три раза и вычисляют средний объем перманганата калия, затраченного на титрование.

Результаты записывают в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Результаты титрования

Реагент	Объем реагента, см ³				Концентрация реагента, моль-экв/дм ³
	1	2	3	Средний	
$(NH_4)_2C_2O_4$					0,05
$KMnO_4$					

Концентрацию раствора перманганата калия вычисляют по формуле

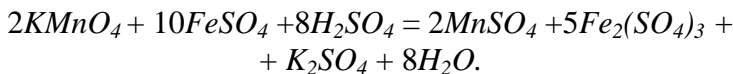
$$C_{\text{экв}}(KMnO_4) = \frac{C_{\text{экв}}[(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O] \cdot V[(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O]}{V_{\text{cp}}(KMnO_4)}$$

$$C_{\text{экв}}(KMnO_4) = \text{моль-экв/дм}^3.$$

Определение содержания железа (II) в соли Мора

Методика эксперимента

При титровании раствором перманганата калия соли Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ идет реакция



К исследуемому раствору соли Мора добавляют при помощи мерного цилиндра 15 см³ 2 Н раствора серной кислоты и титруют раствором перманганата калия до появления розовой окраски от одной избыточной капли титранта. Титрование производится без нагревания во избежание окисления железа (II). Записывают объем $KMnO_4$, пошедший на титрование соли Мора.

Вычисляют титр раствора $KMnO_4$ по железу:

$$T_{KMnO_4/Fe} = \frac{C_{экв}(KMnO_4) \cdot M_{экв}(Fe)}{1000},$$

где $M_{экв}(Fe) = M(Fe) = 55,85 \text{ г/моль}$.

$$T(KMnO_4/Fe) = \text{г/см}^3.$$

Масса железа в соли Мора, найденная опытным путем по формуле

$$m_{он}(Fe) = T_{KMnO_4/Fe} \cdot V(KMnO_4).$$

$$m_{он}(Fe) = \text{г}.$$

Проверяют результат у преподавателя $m_{исм}$ и вычисляют относительную ошибку определения

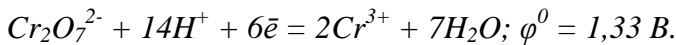
$$\%_{ош} = \frac{|m_{исм}(Fe) - m_{он}(Fe)|}{m_{исм}(Fe)} \cdot 100\%.$$

$$\%_{ош} = \text{г}.$$

1.4. Хроматометрия

Сущность метода

Хроматометрия основана на реакции окисления дихроматом калия в кислой среде многих восстановителей, окислительно-восстановительный потенциал которых меньше потенциала дихромата:



Молярная масса эквивалента $K_2Cr_2O_7$ равна $M/6$:

$$M_{экв}(K_2Cr_2O_7) = \frac{294,2}{6} = 49,03 \text{ г/моль}.$$

Дихромат калия имеет перед перманганатом калия ряд преимуществ:

- состав дихромата калия строго соответствует формуле, так как его можно получить в химически чистом виде;
- раствор устойчив, поэтому титр его не изменится при хранении;
- устойчивость дихромата калия к нагреванию позволяет его использовать для окисления при нагревании, даже при кипячении.

Недостатком хроматометрии является не очень четкий переход окраски в точке эквивалентности из-за образования соли хрома (III) зеленого цвета, поэтому точку эквивалентности фиксируют с помощью редокс-индикаторов: дифениламина, дифениламиносульфоновой кислоты, фенилантраниловой кислоты и др.

Применяют хроматометрию для определения железа в растворах, полученных после растворения руды, шлака, сплавов, для определения урана, нитратов, некоторых органических веществ (метанола, глицерина и др.).

Лабораторная работа № 2 **ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ДИХРОМАТА КАЛИЯ**

Навеска дихромата калия (m) для приготовления 250 см³ 0,05 Н раствора равна

$$m(K_2Cr_2O_7) = C_{э\kappa\text{в}} \cdot V \cdot M_{э\kappa\text{в}} = 0,05 \cdot 49,03 \cdot 0,25 = 0,6129 \text{ г.}$$

На аналитических весах взвешивают часовое стекло, затем стекло с навеской:

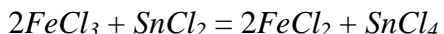
масса стекла	m ₁ =г
масса стекла с навеской	m ₂ =г
навеска дихромата калия	m = m ₂ - m ₁ =г

Навеску $K_2Cr_2O_7$ количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см³ и растворяют в дистиллированной воде (~2/3 объема колбы), доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

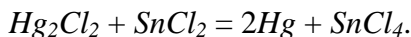
Определение железа (II)

Перед определением необходимо провести восстановление железа (III) до железа (II) и удалить избыток восстановителя.

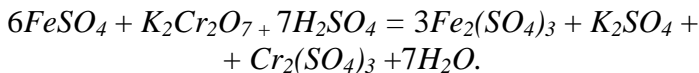
Восстанавливают железо (III) хлоридом олова (II), прибавляемым в избытке:



Избыток SnCl_2 мешает, так как реагирует с дихроматом калия, поэтому его окисляют хлоридом ртути (II)



При титровании железа (II) дихроматом калия идет реакция



Образующиеся в ходе титрования ионы Fe^{3+} связывают фосфорной кислотой в бесцветный комплекс $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$. Это преследует две цели:

– исчезновение желтой окраски Fe^{3+} , что облегчает наблюдение конечной точки титрования;

– снижение потенциала пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, что способствует окислению железа (II) и предотвращает окисление индикатора дифениламина ионами железа (III).

Методика эксперимента. К исследуемому раствору железа (III) добавляют 10 см³ концентрированного раствора HCl , нагревают почти до кипения и в горячий раствор добавляют по каплям раствор SnCl_2 до обесцвечивания, тщательно перемешивая после каждой капли. После обесцвечивания добавляют еще 1-2 капли раствора SnCl_2 , но не больше.

После охлаждения добавляют 100 см³ дистиллированной воды и 5 см³ раствора HgCl_2 . Через 2-3 мин появляется небольшой белый осадок. Если осадка много и он серого цвета, анализ повторить сначала. (**Осторожно! HgCl_2 - яд**). Добавляют 8 см³ смеси фосфорной и серной кислот, 2 капли дифениламина и медленно титруют раствором дихромата до появления синей окраски. Около точки эквивалентности титрование проводите медленно, с интервалами между каплями 30 с.

Вычисления. Рассчитывают титр дихромата калия:

$$T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}} = \frac{C_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M_{\text{экв}}(\text{Fe})}{1000},$$

где $M_{\text{экв}}(\text{Fe})$ – молярная масса эквивалента железа, равная 55,85 г/моль.

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}) = \text{г/см}^3.$$

Масса железа в анализируемом растворе $m_{\text{он}}(\text{Fe})$ равна

$$m_{\text{он}}(\text{Fe}) = T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}} \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \text{г}.$$

Относительная ошибка определения

$$\%_{\text{ош}} = \frac{|m_{\text{исм}}(Fe) - m_{\text{он}}(Fe)|}{m_{\text{исм}}(Fe)} \cdot 100\%$$

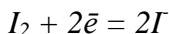
где $m_{\text{исм}}(Fe)$ – истинное содержание железа в анализируемом растворе.

$$\%_{\text{ош}} = \quad \quad \quad \%$$

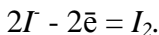
1.5. Йодометрия

Сущность метода

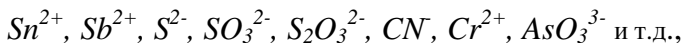
Йодометрические методы основаны на окислительно-восстановительной реакции превращения свободного йода в ионы



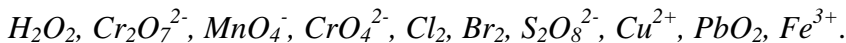
или обратно



По количеству выделившегося или поглощенного йода судят о количестве определяемого вещества. Величина потенциала окислительно-восстановительной пары йода ($\varphi^0 I_2/2I^- = +0,54 \text{ В}$) невелика, поэтому свободный йод – слабый окислитель, а ионы йода сравнительно слабый восстановитель. Йодометрическими методами определяют восстановители с редокс-потенциалом, меньшим $+0,54 \text{ В}$:



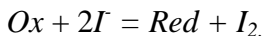
и окислители с величиной потенциала больше $+0,54 \text{ В}$:



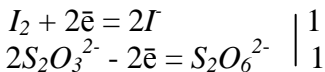
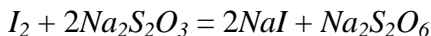
Сильные восстановители: сульфид-, сульфит-, тиосульфат-ионы и др. легко окисляются раствором йода и могут определяться прямым титрованием, которое, однако, применяется редко из-за неполноты протекания реакции и низкой устойчивости раствора йода.

Более слабые восстановители обрабатывают избытком раствора йода и через некоторое время оттитровывают избыток йода стандартным раствором восстановителя, т.е. применяют метод обратного титрования.

Окислители определяют методом замещения, где определяемый окислитель замещается эквивалентным количеством йода, выделяющегося при взаимодействии окислителя с избытком раствора йодида калия:



Выделившийся йод оттитровывают стандартным раствором восстановителя – тиосульфата натрия:



$$n_{\text{экв}}(Ox) = n_{\text{экв}}(I_2) = n_{\text{экв}}(Na_2S_2O_3),$$

где $n_{\text{экв}}$ – количество эквивалента вещества.

Точку эквивалентности фиксируют при помощи специфического индикатора – крахмала, который образует с йодом адсорбционный комплекс синего цвета. Растворимость этого комплекса в воде мала, поэтому крахмал добавляют вблизи точки эквивалентности, в конце титрования, когда йода останется мало, и раствор приобретет соломенно-желтую окраску.

Метод йодометрии имеет высокую точность благодаря высокой чувствительности крахмала как индикатора, что позволяет применять титранты меньшей концентрации, чем в других методах.

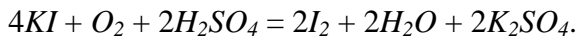
Условия проведения йодометрических операций

Титрование проводят при комнатной температуре из-за летучести йода и снижения чувствительности крахмала при нагревании.

В слабокислой или нейтральной среде, так как в щелочной среде $pH > 8$, идет реакция диспропорционирования:



а в кислой среде ($pH < 5$) йодид-ионы окисляются кислородом воздуха:



Титруемый раствор выдерживают после прибавления окислителя для завершения реакции из-за ее низкой скорости в темноте, так как свет ускоряет окисление йодид-ионов кислородом воздуха.

Лабораторная работа № 3

СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Приготовление стандартного раствора дихромата калия

Рассчитывают навеску дихромата калия m для приготовления 250 см³ 0,05 N раствора, если молярная масса эквивалента дихромата калия равна $M/6$.

$$M_{\text{экв}}(K_2Cr_2O_7) = \frac{294,2}{6} = 49,03 \text{ г/моль.}$$

Навеска дихромата калия (m) для приготовления 250 см³ 0,05 Н раствора равна

$$m(K_2Cr_2O_7) = C_{\text{экв}} \cdot V \cdot M_{\text{экв}} = 0,05 \cdot 49,03 \cdot 0,25 = 0,6129 \text{ г.}$$

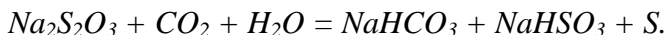
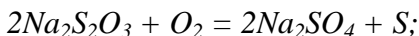
На аналитических весах взвешивают часовое стекло, затем стекло с навеской:

масса стекла	$m_1 = \dots\dots\dots$ г
масса стекла с навеской	$m_2 = \dots\dots\dots$ г
навеска дихромата калия	$m = m_2 - m_1 = \dots\dots\dots$ г

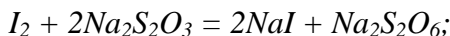
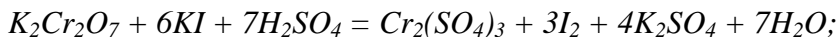
Навеску $K_2Cr_2O_7$ количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 см³ и растворяют в дистиллированной воде (~2/3 объема колбы), доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Стандартизация раствора тиосульфата натрия

Стандартный раствор тиосульфата натрия нельзя приготовить по точной навеске из-за потери кристаллизационной воды кристаллами соли. Навеску тиосульфата растворяют в свежeproкипяченной и охлажденной воде и через 5 суток проводят его стандартизацию по дихромату калия. При хранении титр раствора тиосульфата натрия изменится под воздействием кислорода и углекислого газа:



Титр раствора тиосульфата натрия устанавливают в кислой среде методом пипетирования. К раствору дихромата калия добавляют избыток раствора йодида калия, а выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала:



$$n_{\text{экв}}(K_2Cr_2O_7) = n_{\text{экв}}(I_2) = n_{\text{экв}}(Na_2S_2O_3).$$

Методика эксперимента. В колбу для титрования вносят при помощи мерного цилиндра 20 см³ 2 Н раствора H_2SO_4 , 15 см³ 20%-го раствора KI и пипеткой 20-25 см³ раствора $K_2Cr_2O_7$, хорошо перемешивают.

Закрыв колбу часовым стеклом, ставят ее на пять минут в ящик стола. Затем добавляют 100 см³ дистиллированной воды и титруют из бюретки раствором $Na_2S_2O_3$, приливая его **по каплям**, при перемешивании, до бледно-желтой окраски. Затем добавляют 2 см³ 1%-го раствора крахмала и продолжают титровать **медленно**, при энергичном перемешивании, после добавления **каждой капли** тиосульфата натрия, до исчезновения синей окраски раствора. В точке эквивалентности раствор имеет зеленоватый цвет из-за присутствия соли хрома (III). Записывают объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование, и добавляют 1 каплю раствора $K_2Cr_2O_7$. Появление устойчивой синей окраски свидетельствует о том, что раствор не перетитрован. Повторяют титрование трижды, вычисляют средний объем раствора $Na_2S_2O_3$. Результаты заносят в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Результаты титрования

Реагент	Объем реагента, см ³				Концентрация реагента, моль-экв/дм ³
	1	2	3	Средний	
$K_2Cr_2O_7$					0,05
$Na_2S_2O_3$					

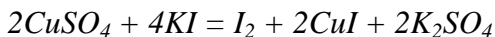
Вычисляют концентрацию раствора тиосульфата натрия:

$$C_{\text{экв}}(Na_2S_2O_3) = \frac{C_{\text{экв}}(Na_2S_2O_3) \cdot V(K_2Cr_2O_7)}{V_{\text{сп}}(Na_2S_2O_3)}$$

$$C_{\text{экв}}(Na_2S_2O_3) = \text{моль-экв/дм}^3$$

Определение меди в растворе сульфата меди (II)

Определение меди (II) по реакции



становится возможным в результате резкого повышения потенциала пары Cu^{2+}/Cu^+ из-за малой растворимости йодида меди (I), равной 10^{-6} моль/см³ (см. подразд. 1.1).

Избыток йодида калия необходим для восстановления меди (II) и для осаждения образующихся ионов меди (I), а также для снижения потенциала пары $I_2^0/2I^-$:

$$\varphi_{I_2^0/2I^-} = 0,54 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[I_2^0]}{[I^-]^2}.$$

Методика эксперимента. К полученному от преподавателя раствору соли меди (II) добавляют 5 см³ 2 Н раствора H_2SO_4 и 10 см³ 20%-го раствора KI . Закрыв часовым стеклом, ставят в темное место на 5 мин. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия, приливая его из бюретки, до светло-желтой окраски. Затем добавляют 2 см³ раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски раствора. В точке эквивалентности осадок CuI окрашен в бледно-розовый цвет. Записывают объем $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование, и рассчитывают титр $Na_2S_2O_3$ по меди и массу меди в растворе соли:

$$T_{Na_2S_2O_3/Cu} = \frac{C_{э\kappa\text{в}}(Na_2S_2O_3) \cdot M_{э\kappa\text{в}}(Cu)}{1000},$$

где $M_{э\kappa}(Cu)$ – молярная масса эквивалента меди, равная 63,54 г/моль.

$$T(Na_2S_2O_3/Cu) = \quad \quad \quad \text{г/см}^3.$$

Масса меди в анализируемом растворе $m_{он}(Cu)$ равна

$$m_{он}(Cu) = T_{Na_2S_2O_3/Cu} \cdot V(Na_2S_2O_3),$$

где $V(Na_2S_2O_3)$ – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование анализируемого раствора.

$$m_{он}(Cu) = \quad \quad \quad \text{г}.$$

Относительную ошибку определяют по формуле

$$\%_{ош} = \frac{|m_{исм}(Cu) - m_{он}(Cu)|}{m_{исм}(Cu)} \cdot 100, \%$$

где $m_{исм}(Cu)$ – истинное содержание меди в анализируемом растворе.

$$\%_{ош} = \quad \quad \quad \%.$$

1.6. Примеры решения задач по ОВТ

Пример 1. Навеску массой 0,2151 г технического $KClO_3$ перевели в раствор и обработали 45 см³ 0,132 Н раствором $FeSO_4$. После завершения реакции на обратное титрование избытка этого раствора израсходовали 17,5 см³ стандартизованного 0,120 Н раствора $KClO_3$, приготовленного из чистого препарата. Составить уравнение ОВР между $KClO_3$ и $FeSO_4$ в кислой среде и рассчитать факторы эквивалентности ($f_{эkv}$) для каждого из веществ. Вычислить массовую долю $KClO_3$ в техническом образце и титр $FeSO_4$ по $KClO_3$.

Решение. Рассчитаем общее количество $FeSO_4$ по формуле закона эквивалентов для растворов

$$n_{эkv}(FeSO_4)_{общ} = V(FeSO_4) \cdot C_{эkv}(FeSO_4) = 45,0 \cdot 0,132 = 5,94 \text{ ммоль-экв.}$$

Рассчитаем избыточное количество $FeSO_4$:

$$n_{эkv}(FeSO_4)_{изб} = n_{эkv}(KClO_3) = V(KClO_3) \cdot C_{эkv}(KClO_3) = 17,5 \cdot 0,12 = 2,10 \text{ ммоль-экв.}$$

Рассчитаем количество $FeSO_4$, вступившего в реакцию с $KClO_3$ в техническом образце:

$$n_{эkv}(FeSO_4)_r = n_{эkv}(FeSO_4)_{общ} - n_{эkv}(FeSO_4)_{изб} = 5,94 - 2,10 = 3,84 \text{ ммоль-экв.}$$

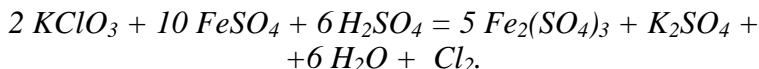
По закону эквивалентов

$$n_{эkv}(KClO_3)_{тех.обр.} = n_{эkv}(FeSO_4)_r = 3,84 \text{ ммоль-экв.}$$

Рассчитаем массу $KClO_3$ в техническом образце:

$$m(KClO_3) = n_{эkv} \cdot M_{эkv}(KClO_3),$$

где $M_{эkv}$ рассчитывают по формуле (1.2*).



$$\left. \begin{array}{l} 2 ClO_3^- + 10 \bar{e} = Cl_2 \quad (f_{эkv}(ClO_3^-) = 1/5) \\ Fe^{2+} - 1 \bar{e} = Fe^{3+} \quad (f_{эkv} = 1) \end{array} \right| 1$$

$$m(KClO_3)_{тех.обр.} = 3,84 \cdot 122,3 \cdot 1/5 = 93,92 \text{ мг} = 0,09392 \text{ г.}$$

Рассчитаем массовую долю $KClO_3$ в техническом образце:

$$\omega_{\%} = \frac{m(KClO_3)_{\text{тех.обр.}}}{m_n} \cdot 100 = \frac{0,09392}{0,2151} = 43,66\%.$$

Рассчитаем титр раствора $FeSO_4$ по $KClO_3$:

$$\begin{aligned} T_{FeSO_4 / KClO_3} &= \frac{C_{\text{экв}}(FeSO_4) \cdot M_{\text{экв}}(KClO_3)}{1000} = \\ &= \frac{0,132 \cdot 122,3 / 5}{1000} = 0,003232 \text{ г/см}^3. \end{aligned}$$

Ответ: массовая доля $KClO_3$ в техническом образце равна 43,66%; титр раствора $FeSO_4$ по $KClO_3$ равен 0,00323 г/см³.

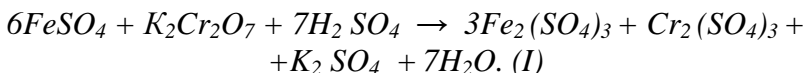
Пример 2. Построить кривую титрования раствора восстановителя $FeSO_4$ раствором окислителя $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде и подобрать ОВ-индикатор, изменяющий окраску в области «скачка титрования». Принять $C(FeSO_4) = C(K_2Cr_2O_7) = C(H^+) = 1 \text{ моль/дм}^3$. Расчёты провести при следующих значениях фактора оттитрованности f :

0,100; 0,500; 0,800; 0,999; 1,000; (ТЭ); 1,001]*; 1,200; 1,500; 2,000,

где [...]*- факторы оттитрованности в области «скачка титрования».

ОВ-индикатор подобрать с помощью справочной таблицы (прил. 1).

Решение. При титровании в кислой среде протекает реакция



В титровании участвуют две ОВ-пары:

$$1\text{-я пара: } Fe^{2+} - 1\bar{e} = Fe^{3+}; \varphi^0 = 0,77 \text{ В}; (I)$$

$$2\text{-я пара: } Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} = 2Cr^{3+} + H_2O; \varphi^0 = 1,36 \text{ В}. (II)$$

До точки эквивалентности (ТЭ) расчет проводят по изменению потенциала ОВ-пары титруемого вещества (см. формулу (1.3)).

1-я точка ($f = 0,100$). Расчет ведут по формуле

$$\begin{aligned} \varphi_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}(1) &= \varphi_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{f}{1-f} = \\ &= 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,100}{1-0,100} = 0,71 \text{ В}. \end{aligned}$$

2-я точка ($f = 0,500$):

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}(2) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,500}{1 - 0,500} = 0,77 \text{ В.}$$

3-я точка ($f = 0,800$):

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}(3) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,800}{1 - 0,800} = 0,80 \text{ В.}$$

4-я точка ($f = 0,999$):

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}(4) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,999}{1 - 0,999} = 0,95 \text{ В.}$$

В ТЭ расчет проводят по формуле (1.4).

5-я точка ($f = 1,000$ – ТЭ):

$$\varphi(TЭ) = \frac{0,77 + 6 \cdot 1,36}{1 + 6} = 1,276 \text{ В.}$$

6-я точка ($f = 1,001$). В данном случае вещество титранта $K_2Cr_2O_7$ находится в избытке, поэтому расчет удобнее проводить по ОВ-паре ОК (см. формулу (1.5)) с учетом среды:

$$\varphi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = \varphi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{f - 1}{1^{*}},$$

где 1^{*} означает, что ОВ-реакция закончена, т.е. $C(Fe^{3+})$ и $C(Cr^{3+})$ остаются постоянными и на значения φ будет влиять только избыток титранта в соответствии со значением f :

$$\varphi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}(6) = 1,36 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{1,001 - 1}{1} + \lg[H^{+}]^{14} = 1,330 \text{ В.}$$

7-я точка ($f = 1,200$):

$$\varphi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}(7) = 1,36 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{1,200 - 1}{1} = 1,350 \text{ В.}$$

8-я точка ($f = 1,500$):

$$\varphi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}(8) = 1,36 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{1,500-1}{1} = 1,357 \text{ В.}$$

9-я точка ($f = 2,000$):

$$\varphi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}(9) = 1,36 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{2,000-1}{1} = 1,360 \text{ В.}$$

Полученные значения потенциалов при различных факторах оттитрованности вносят в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Значения потенциалов

Номер точки	f	$\varphi, \text{В}$
1	0,100	0,710
2	0,500	0,770
3	0,800	0,800
4	0,999	0,950
5	1,000 (ТЭ)	1,276
6	1,001	1,330
7	1,200	1,350
8	1,500	1,357
9	2,000	1,360

По данным табл. 1.3 строят кривую титрования в координатах $\varphi - f$ (рис. 1.1).

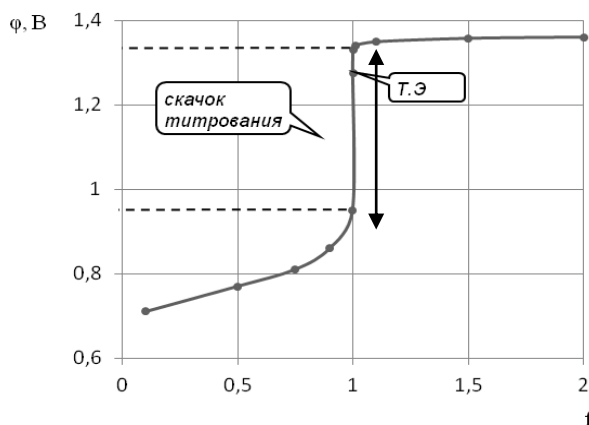


Рис.1.1. Кривая титрования раствора $FeSO_4$ раствором $K_2Cr_2O_7$

Из рис. 1.1 видно, что область «скачка титрования» находится в пределах значений потенциалов 0,950 – 1,330 В.

По справочной таблице (см. прил. 1) подбирают ОВ-индикатор, изменяющий окраску в области «скачка титрования», т.е при значениях φ от 0,950 до 1,330 В.

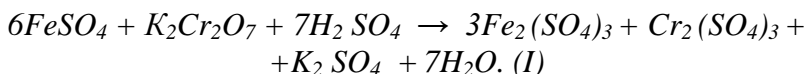
Пример 3. Построить кривую титрования раствора окислителя $K_2Cr_2O_7$ раствором восстановителя $FeSO_4$ в кислой среде и подобрать ОВ-индикатор, изменяющий окраску в области «скачка титрования». Принять $C(K_2Cr_2O_7) = C(FeSO_4) = C(H^+) = 1 \text{ моль/дм}^3$. Расчёты провести при следующих значениях фактора оттитрованности f :

$$0,100; 0,500; 0,999; 1,000; (TЭ); 1,001]^*; 1,500; 2,000,$$

где [...]*- факторы оттитрованности в области «скачка титрования».

ОВ-индикатор подобрать с помощью справочной таблицы (см. прил. 1).

Решение. При титровании в кислой среде протекает реакция



До достижения ТЭ расчет проводят по изменению потенциала ОВ-потенциалов титруемого вещества, т.е. по ОВ-паре

$$\varphi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = \varphi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{1-f}{(2f)^2}^*,$$

где * – в соответствии с уравнением реакции (I) из одного иона $Cr_2O_7^{2-}$ получается два катиона Cr^{3+} .

1-я точка ($f = 0,100$):

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \varphi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{1-0,100}{(2 \cdot 0,100)^2} = \\ &= 1,36 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{0,99}{0,0484} = 1,359 \text{ В.} \end{aligned}$$

2-я точка ($f = 0,500$):

$$\varphi_2 = 1,36 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{1-0,500}{(2 \cdot 0,500)^2} = 1,357 \text{ В.}$$

3-я точка ($f = 0,999$):

$$\varphi_3 = 1,36 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{1 - 0,999}{(2 \cdot 0,999)^2} = 1,325 \text{ В.}$$

В ТЭ расчет проводят по формуле (1.4).

4-я точка ($f = 1,000$ – ТЭ):

$$\varphi(\text{м.э.}) = \frac{0,77 + 6 \cdot 1,36}{1 + 6} = 1,276 \text{ В.}$$

При дальнейшем титровании расчет проводят для 2-й ОВ-пары системы по формуле (1.7), но с учетом того, что в данной системе концентрация восстановленной формы Cr^{3+} , а также концентрация окисленной формы 2-й ОВ-пары Fe^{3+} не изменяются, поэтому эти величины принимаются за условные единицы.

5-я точка ($f = 1,001$):

$$\begin{aligned} \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}(5) &= \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0,059 \cdot \lg \frac{1}{f - 1} = \\ &= 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{1}{1,001 - 1} = 0,95 \text{ В.} \end{aligned}$$

6-я точка ($f = 1,500$):

$$\varphi_6 = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{1}{1,500 - 1} = 0,79 \text{ В.}$$

7-я точка ($f = 2,000$):

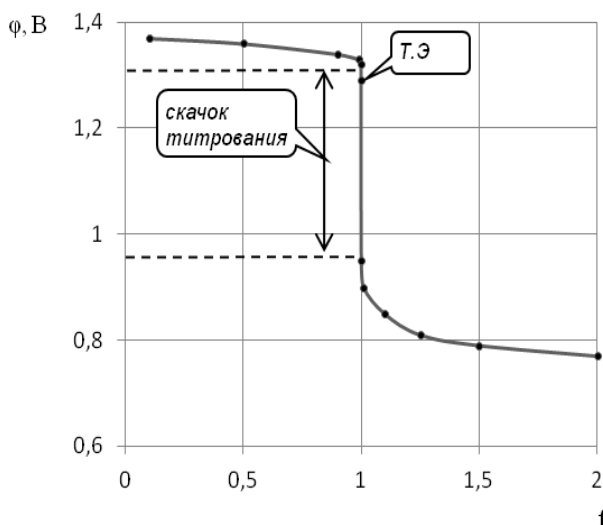
$$\varphi_7 = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{1}{2,000 - 1} = 0,77 \text{ В.}$$

Полученные значения потенциалов при различных факторах оттитрованности вносят в табл. 1.4.

По данным табл. 1.4 строят кривую титрования в координатах $\varphi - f$ (рис. 1.2).

Значения потенциалов

Номер точки	f	φ, B
1	0,100	1,37
2	0,500	1,36
3	0,999	1,32
4	1,000 (ТЭ)	1,276
5	1,001	0,95
6	1,500	0,79
7	2,000	0,77

Рис. 1.2. Кривая титрования раствора $K_2Cr_2O_7$ раствором $FeSO_4$

Из рис. 1.2 видно, что область «скачка титрования» находится в пределах значений потенциалов от 1,320 до 0,950 В.

По справочной таблице (см. прил. 1) подбирают ОВ-индикатор, изменяющий окраску в области «скачка титрования», т.е. при значениях φ от 1,320 до 0,950 В.

1.7. Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Навеску массой m технического образца на основе вещества А (окислителя или восстановителя) растворили в подходящем рас-

творителе и обработали V_1 , см^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента C_1 вещества В (восстановителя или окислителя). Избыток раствора вещества В оттитровали V_2 , см^3 стандартного или стандартизованного раствора с молярной концентрацией эквивалента C_2 , приготовленного из чистого вещества А. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции (ОВР) между веществами А и В. Учтите, что реакции в вариантах 1-12 (табл. 1.5) протекают в кислой среде (H_2SO_4), в вариантах 13-16 – в присутствии воды, 17-20 – без участия среды.

Подбор коэффициентов провести при помощи электронно-ионных уравнений (метод полуреакций). Вычислить массовую долю вещества А в техническом образце и титр раствора вещества В по А.

Таблица 1.5

Данные к задаче 1

Вариант	Вещество А		Вещество В			Стандартизованный раствор вещества А	
	Формула	m_n , г	Формула	V_1 , см^3	C_1 , моль-экв/ дм^3	V_2 , см^3	C_2 , моль-экв/ дм^3
1	$KMnO_4$	0,1580	Na_2SO_3	50	0,10	11,1	0,08
2	$K_2Cr_2O_7$	0,3017	$V_2(SO_4)_3$	51	0,11	9,4	0,09
3	Na_2SeO_3	0,5000	KJO_3	52	0,12	13,4	0,10
4	$K_2C_2O_4$	0,6211	$KClO_3$	53	0,13	8,9	0,11
5	$FeSO_4$	1,0000	$KMnO_4$	54	0,14	12,3	0,12
6	$(NH_4)_2C_2O_4$	0,4964	$KMnO_4$	55	0,15	9,5	0,13
7	$FeSO_4$	1,2013	$K_2Cr_2O_7$	56	0,16	14,1	0,14
8	$K_2C_2O_4$	0,8400	$KClO_3$	57	0,17	13,2	0,15
9	$Na_2C_2O_4$	0,7320	Br_2	58	0,18	10,5	0,16
10	$K_2Cr_2O_7$	0,6631	KJ	59	0,19	7,9	0,17
11	$KMnO_4$	0,5810	$FeCl_2$	60	0,20	12,4	0,18
12	$K_2C_2O_4$	1,0000	$K_2Cr_2O_7$	49	0,21	6,7	0,19
13	KJO_3	0,5030	$K_2S_2O_3$	48	0,26	11,2	0,20
14	$KBrO_3$	0,4440	$KAsO_2$	47	0,22	11,3	0,21
15	$KAsO_2$	0,6010	$KClO_3$	46	0,20	13,6	0,22
16	$Cr_2(SO_4)_3$	0,4990	Na_2SeO_3	45	0,21	9,7	0,23
17	$Na_2S_2O_3$	0,5344	J_2	44	0,22	10,8	0,24
18	$SnCl_2$	0,7474	$FeCO_3$	43	0,23	16,3	0,25
19	$NaAsO_2$	0,5008	$Ca(OCl)Cl$	42	0,24	15,1	0,26
20	Na_2SeO_3	1,0000	J_2	41	0,25	12,6	0,05

Задача 2. Построить кривую титрования раствора вещества А раствором вещества В (табл. 1.6) в координатах « $\varphi - f$ » и подобрать подходящий ОВ-индикатор (см. прил. 1), изменяющий окраску в области «скачка титрования». Начальные концентрации титруемого раствора и титранта, а также $C(H^+)$ принять за 1 моль/дм³. Расчёты провести при следующих значениях фактора оттитрованности f :

0,100; 0,500; 0,800; 0,900; 0,990; [0,999; 1,000(ТЭ); 1,001]; 1,010; 1,100; 1,200; 1,500; 2,000,*

где [...] – факторы оттитрованности в области «скачка титрования».

ОВ-индикатор подобрать с помощью справочной таблицы (см. прил. 1).

Для расчета значений φ можно воспользоваться формулами из прил. 2. Значения стандартных потенциалов φ^0 приведены в прил. 3.

Таблица 1.6

Данные к задаче 2

Вариант	Вещество А	Вещество В	Примечание
1	VCl ₂	SnCl ₄	V ²⁺ → V ³⁺
2	Fe(CN) ₆ ³⁻	CrCl ₂	Cr ²⁺ → Cr ³⁺
3	Fe(CN) ₆ ³⁻	TiCl ₃	
4	FeCl ₃	SnCl ₂	
5	UCl ₄	KMnO ₄	U ⁴⁺ → (UO) ²⁺
6	SnCl ₂	FeCl ₃	
7	TiCl ₂	SnCl ₄	Ti ²⁺ → Ti ³⁺
8	FeCl ₂	KMnO ₄	
9	FeCl ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇	
10	TiCl	CeCl ₄	Ti ⁺ → Ti ³⁺ Ce ⁴⁺ → Ce ³⁺
11	FeCl ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇	
12	TiCl ₃	VCl ₃	Ti ³⁺ → Ti ⁺ V ³⁺ → V ⁴⁺
13	UCl ₄	KMnO ₄	
14	TiCl ₂	SnCl ₄	Ti ²⁺ → Ti ³⁺
15	TiCl	CeCl ₄	Ti ⁺ → Ti ³⁺ Ce ⁴⁺ → Ce ³⁺
16	FeCl ₃	SnCl ₂	
17	FeCl ₂	CeCl ₄	Ce ⁴⁺ → Ce ³⁺
18	TiCl ₂	KMnO ₄	Ti ³⁺ → TiO ²⁺
19	HNO ₂	KMnO ₄	
20	MnSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇	

1.8. Вопросы для самоподготовки

1. Окислительно-восстановительное титрование. Особенности реакций окисления – восстановления. Окислительно-восстановительный потенциал, его зависимость от природы окислителя и восстановителя, температуры, кислотности среды. Уравнение Нернста. Определение направления реакций окисления-восстановления.

2. Требования к окислительно-восстановительным реакциям, используемым в титриметрическом анализе. Методы окислительно-восстановительного титрования в химическом анализе. Титранты.

3. Кривая титрования. Скачок титрования, его зависимость от различных факторов. Титрование смесей окислителей (восстановителей).

4. Окислительно-восстановительные индикаторы. Требования к индикаторам.

5. Безиндикаторное титрование. Сущность метода перманганатометрии. Какие вещества можно определить методом перманганатометрии? Как определяется конец титрования в перманганатометрии?

6. Определение восстановителей в перманганатометрии – методе окислительно-восстановительного титрования. Установление концентрации раствора KMnO_4 по исходному веществу – раствору $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Определение точки эквивалентности.

7. Какие вещества (окислители или восстановители) и с какими значениями стандартного электродного потенциала можно определять прямым титрованием KMnO_4 ? ($\varphi^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В}$). Определение железа (2) в соли Мора.

2. ОСНОВЫ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

2.1. Характеристика метода

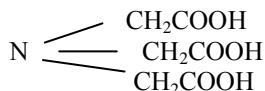
Комплексометрия основана на реакциях образования комплексов. Используя реакции комплексообразования, можно определять как катионы многих металлов, так и анионы (методы меркуриметрии, фтородиметрии, цианодиметрии и др.). Для того чтобы реакция комплексообразования могла быть использована в комплексометрии, она должна протекать с достаточной скоростью, стехиометрично и количественно.

Известно много монодентатных неорганических и органических лигандов, однако их применению в комплексометрии препятствует то, что ступенчатые константы неустойчивости K_n или устойчивости K_y соответствующих комплексов мало различаются между собой. Поэтому при увеличении количества добавляемого лиганда концентрация иона металла изменяется постепенно, и кривая титрования не имеет скачка.

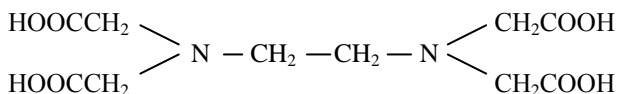
Более перспективно использовать полидентатные лиганды.

Титрование с использованием полидентатных органических реагентов называют комплексометрией (комплексометрическое титрование). К комплексонам относят группу полиамино-полиуксусных кислот, содержащих иминодиацетатные фрагменты $N(CH_2COOY)_2$, связанные с различными алифатическими и ароматическими радикалами.

Простейший комплексон – нитрилтриуксусная кислота (НТА), известная под названием КОМПЛЕКСОН I (H_3Y):

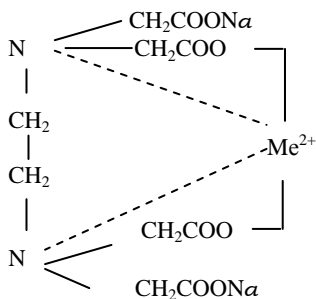


Наибольшее значение имеет четырехосновная этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) – КОМПЛЕКСОН II (H_4Y):

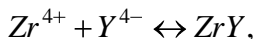
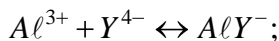
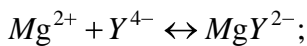


В комплексометрии в качестве титрующего реагента-комплексона чаще всего используют динатриевую соль этилендиаминотетрауксусной кислоты $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$, иначе называемую КОМПЛЕКСОН III, трилон Б, ЭДТА (условная формула $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$). Эта соль более растворима в воде (108 г/дм³ при 22°C), чем кислота (0,25 г/дм³ при 22°C).

ЭДТА образует с металлами прочные внутрикомплексные соединения, так как кроме ионов водорода карбоксильной группы молекула ЭДТА содержит два атома азота, имеющие каждый по неподеленной паре электронов, т.е. обладает потенциальной возможностью образовывать шесть связей с ионом металла и рассматривается как шестидентатный лиганд. Например:



Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе можно представить уравнениями



из которых видно, что независимо от заряда катиона образуются комплексы с соотношением

$$Me^{n+} : Y^{4-} = 1 : 1.$$

Это уникальное свойство ЭДТА позволяет выразить титр ЭДТА по металлу формулой

$$T_{Y/Me} = \frac{C_{эк}(Y) \cdot M_{эк}(Me)}{1000}, \quad (2.1)$$

$$\left(f_{эк}(Y) = f_{эк}(Me) = \frac{1}{2} \right),$$

где $C_{эк}(Y)$ – молярная концентрация эквивалента ЭДТА, моль/дм³;
 $M_{эк}$ – молярная масса эквивалента металла, г/моль.

Прочность комплекса $MeY^{(n-4)+}$ выражается значением константы устойчивости комплексного иона:

$$Me^{n+} + Y^{4-} \leftrightarrow MeY^{(n-4)+}; \quad K_{Me} = \frac{[Me^{(n-4)+}]}{[Me^{n+}][Y^{4-}]}. \quad (2.2)$$

Значения K_{MeY} для некоторых металлов приведены в прил. 4. Прочность комплекса зависит не только от природы металла, но и от величины рН раствора. В табл. 2.1 приведены оптимальные значения рН, рекомендуемые для титрования раствором ЭДТА катионов некоторых металлов.

Таблица 2.1

Оптимальные значения рН для удовлетворительного титрования катионов некоторых металлов раствором ЭДТА

Интервал рН	1 - 2	3 - 4	4 - 6	8 - 12
Интервал $\lg K_{MeY}$ *	25 - 22	20 - 17	17 - 13	11 - 8
Me^{n+}	Fe ³⁺ , Jn ³⁺ , Th ⁴⁺ , Sc ³⁺ , Hg ²⁺	Ga ³⁺ , Lu ³⁺ , VO ²⁺ , Cu ²⁺ , V ³⁺ , Pb ²⁺ , Sm ³⁺	Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Al ³⁺ , Co ²⁺ , La ³⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Mg ²⁺

* $\lg K_{MeY}$ – логарифмы констант устойчивости комплексов MeY .

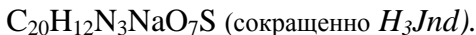
2.2. Способы обнаружения конечной точки титрования

Металлоиндикаторы

Установление конечной точки титрования (ТЭ – точки эквивалентности) можно проводить как визуально, так и инструментально.

При визуальном способе установления ТЭ применяют так называемые металлоиндикаторы.

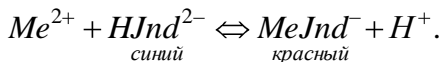
Например, ЭРИОХРОМЧЕРНЫЙ Т



H_3Jnd может диссоциировать ступенчато с образованием ионов H^+ , H_2Jnd , $HJnd^{2-}$, Jnd^{3-} .

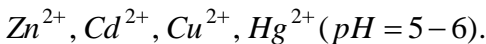
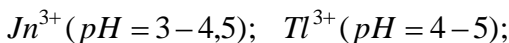
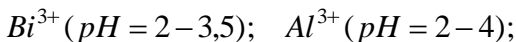
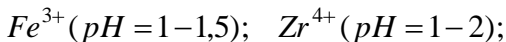
Индикатор окрашен в синий цвет.

В нейтральной или щелочной среде при $pH = 7-11$ он образует с ионами металлов Cu^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} и другие соединения красного цвета. Реакцию можно изобразить схемой



Часто в анализе используют металлоиндикатор КСИЛЕНОЛОВЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ (3,3-бис(ди(карбоксиметил)-аминометил)-с-крезолсульфоталеин), сокращенно КО. В кислой среде при pH значительно меньше 7 он дает с ионами Zn^{2+} , Tl^{4+} , Zr^{4+} и другие комплексные соединения красного цвета.

Ксиленоловый оранжевый используют для установления точки эквивалентности при определении:



К другим распространенным индикаторам относится КИСЛОТНЫЙ ХРОМ ТЕМНО-СИНИЙ. Индикатор окрашен в синий цвет. С катионами металлов в щелочной среде он образует комплексные соединения вишнево-красного цвета. Его применяют при титровании растворами комплексонов катионов цинка, кадмия ($pH=9-10$), марганца ($pH=10$), магния ($pH=10-11$), кальция ($pH>12$) и др.

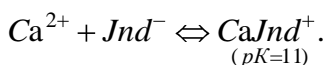
МУРЕКСИД (пурпурат аммония) – темно-красный порошок. Водный раствор мурексида окрашен в фиолетово-красный цвет, изменяющийся в зависимости от среды: при $pH \leq 9$ – красно-фиолетовый, $pH=9-10$ –

фиолетовый, $pH > 11$ – сине-фиолетовый. С катионами кальция, никеля, кобальта, меди и другими мулексид образует комплексные растворимые в воде соединения красного или желтого цвета.

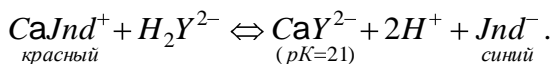
Основным условием комплексонометрического титрования является требование, предъявляемое к реакции, которая должна протекать таким образом, чтобы в точке эквивалентности определяемые катионы были практически полностью связаны в комплекс.

Константа устойчивости таких комплексов должна быть достаточно большой. При этом определяемые катионы должны образовывать с металлоиндикатором комплексы, отличающиеся меньшей прочностью, чем их комплексы с комплексоном.

Например,



При титровании раствором ЭДТА эти комплексы разрушаются по реакции



Титрование раствором ЭДТА проводится при строго определенных условиях, из которых наибольшее значение имеет соблюдение требуемого значения pH титруемого раствора.

Необходимо учитывать, что при образовании комплекса катиона металла с комплексоном освобождаются ионы водорода, что понижает значение pH раствора, поэтому используют буферные растворы с определенным значением pH .

2.3. Методы комплексонометрического титрования

Прямое титрование

Его проводят, если реакция комплексообразования анализируемого металла с раствором ЭДТА отвечает требованиям, предъявляемым к реакциям титриметрии (достаточная скорость, отсутствие побочных реакций, возможность фиксирования ТЭ).

Прямым титрованием при правильно выбранных условиях и правильно выбранном металлоиндикаторе можно определить содержание около 30 ионов металлов. Если разности логарифмов условных констант устойчивости ($\Delta \lg K^{\text{эф}} = \lg K_{MeY}^{\text{эф}} - \lg K_{Me_2Y}^{\text{эф}}$) отличаются более чем на четыре единицы, можно последовательно определить несколько элементов в растворе.

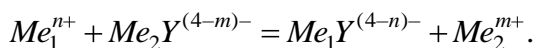
Селективность комплексонометрического титрования можно повысить путем разделения или маскировки мешающих компонентов (например, маскировку мешающих ионов Fe (III) проводят путем связывания их в комплексе $[\text{FeF}_6]^{3-}$ и т.д).

Обратное титрование

Его проводят в том случае, когда реакция образования комплекса с ЭДТА протекает медленно или нет подходящего металлоиндикатора. При обратном титровании к исследуемому раствору добавляют избыток раствора ЭДТА, выдерживают (иногда подогревают) смесь до окончания реакции, затем избыток ЭДТА титруют стандартным раствором подходящего вещества.

Вытеснительное титрование

Основано на реакции, при которой определяемый ион металла Me_1^{n+} вытесняет в эквивалентных количествах ион металла Me_2^{m+} из его менее устойчивого комплекса с ЭДТА:



Ионы Me_2^{m+} титруют раствором ЭДТА с подходящим металлоиндикатором. Например, определение ионов бария проводят путем вытеснения цинка (II) из комплексов с ЭДТА в аммиачном буферном растворе с $\text{pH} \geq 10$.

Косвенное титрование

Применяют для определения элементов, не образующих комплексы с ЭДТА. Например, сульфид-, сульфат-, фосфат-анионы и др. осаждают избытком стандартного раствора какого-либо иона металла, осадок отделяют, а в фильтрате определяют избыток катиона-осадителя путем титрования раствором ЭДТА.

Лабораторная работа № 1 **КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ**

Реактивы

- Стандартизованный раствор ЭДТА.
- Ацетатно-буферный раствор (АЦБ), имеющий $\text{pH} \sim 6$ (85 г $\text{NaCH}_3\text{COO} + 400 \text{ см}^3$ воды + HCH_3COO до $\text{pH} \sim 6$).
- Аммиачно-буферный раствор (АМБ), имеющий $\text{pH} \sim 9$ (100 см^3 концентрированного раствора аммиака 25%-го + 25 г NH_4Cl + вода до 1 дм^3).
- 20%-й раствор щелочи (КОН или NaOH).

- Металлоиндикаторы: эриохромчерный Т (хромоген черный) или хром темно-синий; мурексид (тщательно растертые смеси с хлоридом натрия в соотношении от 1:100 до 1:200)).
- 0,13%-й раствор металлоиндикатора ксиленолового оранжевого (КО) (0,13 г КО + 2 см³ NaOH + вода до 100 см³).
- 5-10%-й водный раствор салициловой (СК) или сульфосалициловой (ССК) кислоты.
- Стандартные 0,01 М (0,02 Н) растворы сульфата цинка, или хлорида цинка, или сульфата магния, приготовленные из фиксаналов.

*Приготовление и стандартизация раствора ЭДТА
(комплексона III, трилона Б, Y)*

Для приготовления 0,01 М (0,02 Н) раствора навеску массой 3,72 г ЭДТА (торговое название «трилон») растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм³. Если раствор мутный, то его фильтруют. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

В коническую колбу вносят мерной пипеткой аликвоту ($V_{ал}$) 0,01 М (0,02 Н) стандартного раствора хлорида или сульфата цинка или сульфата магния, разбавляют до 100 см³ дистиллированной водой, прибавляют 5 см³ АМБ при помощи мерного цилиндра, приблизительно 20-40 мг индикатора эриохромчерного Т (хромогена черного) на кончике микрошпателя и титруют при сильном взбалтывании приготовленным раствором ЭДТА до перехода окраски индикатора из красной в синюю. Титрование повторяют три раза.

Точную концентрацию раствора ЭДТА, *моль/дм³*, вычисляют по формуле

$$C_{эк}(Y) = \frac{C_{эк}(ст.р) V(ал)}{V_{ср}(Y)},$$

где $C_{эк}(ст.р.)$ – молярная концентрация эквивалента, выбранного для титрования стандартного раствора, равная 0,01 М или 0,02 Н, *моль/дм³*;

$V(ал)$ – объем аликвотной части стандартного раствора, см³ ($V(ал)$ равен объему выбранной мерной пипетки) (5...25 см³);

$V_{ср}(Y)$ – средний объем ЭДТА, пошедший на титрование, см³;

$C(Y)$ – молярная концентрация ЭДТА, *моль/дм³*.

$$C_{эк}(Y) = \text{моль/дм}^3.$$

Определение жесткости воды

Определение желательнее провести в день отбора пробы воды или, в крайнем случае, на следующий день. Объем пробы на весь анализ должен составлять не менее 250 см³. Пробу можно хранить в стеклянной или полиэтиленовой емкости с крышками.

Объем аликвотной части воды для титрования зависит от содержания солей жесткости и колеблется от 10 до 100 см³:

$\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O, моль/м}^3}^*$:	3...5	5...10	10...20	> 20
Объем аликвоты, см ³ :		100	50	25	10

Общие рекомендации по практическому выполнению титрования раствором ЭДТА:

- Содержание катионов металла в аликвотной части исследуемого раствора должно быть не более 0,25 ммоль (0,5 ммоль-экв), чтобы на титрование аликвоты расходовалось не более 25 см³ 0,01 М (0,02 Н) раствора ЭДТА. В противном случае объем аликвоты должен быть уменьшен.

- Рекомендуемые количества индикатора и буфера, добавляемых в титруемый раствор, рассчитаны примерно на 100 см³ общей титруемой смеси. Поэтому на внешней стенке колбы для титрования (общим объемом примерно на 250-300 см³) следует заранее нанести метку карандашом по стеклу, место расположения которой соответствует ~ 100 см³.

- Примерный порядок добавления реактивов следующий:

отбор аликвотной части исследуемого раствора → буферная смесь → дистиллированная вода до 100 см³ → сухая индикаторная смесь на кончике микрошпателя или несколько капель раствора индикатора (количество индикатора корректируется по результатам титрования) → перемешивание смеси → титрование с постоянным перемешиванием титруемой смеси.

Определение общей жесткости воды

Выполняют в соответствии с вышеизложенными рекомендациями следующим образом. Отбирают из общей пробы воды соответствующую аликвотную часть при помощи мерной пипетки и переносят в колбу для титрования. Вносят 5 см³ АМБ при помощи мерного цилиндра. Доводят объем до 100 см³ дистиллированной водой и добавляют хромоген черный (сухая смесь с NaCl) или кислотный хром темно-синий, перемешивают и титруют раствором ЭДТА из бюретки до перехода окраски индикатора из красной в синюю (без фиолетового оттенка).

Титрование повторяют три раза, заполняют таблицу и вычисляют средний объем раствора ЭДТА, моль/м³, пошедший на титрование

$$\text{Ж}_{\text{общ}}(\text{воды}) = \frac{V_{\text{сп}}(Y) \cdot C_{\text{экс}}(Y) \cdot 1000}{V_{\text{ал}}(\text{воды})}$$

*Один моль жесткости на кубический метр соответствует массовой концентрации эквивалентов ионов кальция (1/2 Ca²⁺) 20,04 г/м³ или ионов магния (1/2 Mg²⁺) 12,153 г/м³.

V (Y), см ³	1	2	3	Среднее арифметическое

$$Ж_{общ} (воды) = \text{моль/м}^3.$$

Определению мешают медь, цинк, которые обычно предварительно переводят в нерастворимые сульфиды. Мешающее влияние марганца устраняют добавлением нескольких капель 1%-го раствора солянокислого гидроксилamina.

Определение кальцевой жесткости воды

К аликвотной части пробы воды (см. выше) добавляют 5 см³ 20%-го раствора КОН (NaOH), доводят объем до 100 см³ дистиллированной водой, добавляют на кончике микрошпателя 20-40 мг сухой смеси металлоиндикатора мурексид с хлоридом натрия, перемешивают и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из красно-розовой в сине-фиолетовую. Титрование повторяют три раза, заполняют таблицу и вычисляют средний объем раствора ЭДТА, моль/м³, пошедший на титрование

$$Ж(Ca) = \frac{V_{cp}(Y) \cdot C_{эк}(Y) \cdot 1000}{V_{ал}(воды)}.$$

V (Y), см ³	1	2	3	Среднее арифметическое

$$Ж(Ca) = \text{моль/м}^3.$$

Определение магниевой жесткости воды

Магниевую жесткость воды, моль/м³, рассчитывают по формуле

$$Ж(Mg) = Ж_{общ}(воды) - Ж(Ca).$$

$$Ж(Mg) = \text{моль/м}^3.$$

Примечание. Расхождение между повторными определениями не должно превышать 2 отн. %.

Определение массы металлов в растворах (многовариантная работа)

В исследуемых растворах определить содержание катионов металлов в соответствии с вариантом (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Варианты практического определения катионов металлов
методом комплексонометрии

Вариант	Катион	pH	Условия достижения pH и титрования	Индикатор: переход в ТЭ
1	Mg ²⁺	9	см. условия п.2.4.1	Эриохромчерный Т: темно-красный ↔ синий
2	Ca ²⁺	2	см. условия п.2.4.2	Мурексид: красный ↔ чисто-фиолетовый
3	Zn ²⁺	6	20 см ³ АЦБ	КО: розовый ↔ желтый
4	Al ³⁺	6	20 см ³ АЦБ + + 20 см ³ ЭДТА, кип. 2-3 мин, охлаждают и титруют ст. раствором соли Zn	КО: желтый ↔ розовый
5	Fe ³⁺ (или Fe ³⁺ в смеси с Fe ²⁺)	2		1 см ³ СК (ССК): красно-фиолетовый ↔ желтый
6	Cu ²⁺	6	5 см ³ АЦБ	Мурексид: зеленовато-желтый ↔ чисто-фиолетовый
7		9	Ni ²⁺	Мурексид: желтый ↔ розовый (сиреневый)
8	Co ²⁺	6	5 см ³ АЦБ	КО: розовый ↔ желтый
9	Pb ²⁺	6	20 см ³ АЦБ	КО: розовый ↔ желтый
10	Смесь Fe ³⁺ + Al ³⁺ (из одной аликвоты)	2	Fe ³⁺ (см. усл. вар. 5), записать объем ЭДТА (V _Y (Fe))	
		6 (Al ³⁺)	+ 20 см ³ ЭДТА → кипятят 2-3 мин → охлаждают → + 20 см ³ АЦБ (pH 5-6) → кипятят 2-3 мин → охлаждают → 2-3 капли КО → титруют через 1 мин стандартным раствором соли Zn (II) до пере- хода окраски из желтой в оранжево-бурую. $V_Y(Al) = 20 - \frac{V(Zn)C_{ЭК}(Zn)}{C_{ЭК}(Y)}$	

Определить массы металлов в аликвотной части исследуемого раствора по формуле

$$m_{ал}(Me) = T_{Y/Me} \cdot V(Y),$$

где $T_{Y/Me} = \frac{C_{эк}(Y) \cdot M_{эк}(Me)}{1000}$.

$m_{ал}(Me) =$ $г$.

$T_{Y/Me} =$ $г/см^3$.

Определить молярную концентрацию исследуемого раствора соли по формуле

$$C = \frac{m_{ал}(Me) \cdot F}{M(соли) \cdot V_{ал}}, \frac{моль}{дм^3},$$

где $F = \frac{M(соли)}{a \cdot M(Me)}$,

$M(соли)$ – молярная масса соли, г/моль;

$M(Me)$ – молярная масса титруемого металла;

a – число атомов титруемого металла в молекуле соли.

$F =$

$C =$ $моль/дм^3$.

Определить относительную погрешность определения концентрации раствора соли по формуле

$$\Delta = \frac{|C_{оп} - C_{факт}|}{C_{факт}} \cdot 100, \%$$

$\Delta =$ $\%$.

2.4. Примеры решения задач по комплексометрии

Пример 1. Построить кривую титрования раствора Zn (II) раствором ЭДТА в координатах $pZn - f$. В расчетах учесть, что в раствор Zn (II) добавлен аммиачно-буферный раствор, имеющий $pH \sim 10$.

Рассчитать значения pZn при следующих значениях факторов оттитрованности f :

0,000; 0,500; 0,800; 0,990; [0,999; 1,000; 1,001]*; 1,010; 1,200 1,500; 2,000,

где [...] * – значения f в области «скачка титрования».

По разности pZn в области «скачка титрования» и по виду кривой титрования сделать вывод о правильности выбранных условий титрования (состав буферного раствора и значение pH).

Решение

Определяемый металл часто присутствует в титруемом растворе не только в виде свободного иона Me^{n+} или комплекса с ЭДТА $MeY^{(n-4)+}$, но и в виде комплексов с компонентами буферного раствора или гидроксид-ионами. Так, при титровании многозарядных ионов, даже в кислой среде, могут образовываться гидроксокомплексы. Для предварительного выпадения гидроксидов металлов к раствору часто прибавляют вспомогательные комплексообразующие вещества, например аммиак, тартрат, цитрат и т.п.

Компоненты буферных смесей, добавляемые в титруемые растворы для поддержания постоянного значения pH, также способны образовывать комплексы с ионами металлов. Комплексы $MeLq^{(n-q)+}$ должны быть менее устойчивыми, чем комплекс $MeY^{(n-4)+}$, поэтому при прибавлении ЭДТА в раствор с определенным значением pH, содержащим ионы металла и вспомогательный лиганд Lq , происходит реакция обмена лигандами.

Концентрацию незакомплексованного иона Me^{n+} представляют в виде молярной доли металла α_{Me} .

Значение α_{Me} может быть рассчитано по соответствующим формулам или взято из справочных таблиц. В данной задаче взяли значение для аммиачного комплекса $\alpha_{Me} = 8,0 \cdot 10^{-6}$ (см. условие задачи 1 подразд. 2.5).

До точки эквивалентности ($0 \leq f \leq 1,000$) расчет pZn ведут по формуле

$$pMe = -\lg C_{0,Me} - \lg \alpha_{Me} - \lg(1 - f), \quad (2.3)$$

где $C_{0,Me}$ – начальная молярная концентрация титруемых ионов металла;

$V_{0,Me}$ – начальный объем титруемого раствора;

V_Y – объем ЭДТА, добавленный в титруемый раствор.

Тогда

$$pZn = -\lg C_{0,Zn} - \lg \alpha_{Zn} - \lg(1 - f). \quad (2.4)$$

Так как начальная концентрация $C_{0,Zn}$ входит в расчеты при любых значениях, то ее можно не учитывать, приняв за условную единицу, и формула (2.4) примет вид

$$pZn = -\lg \alpha_{Zn} - \lg(1 - f). \quad (2.5)$$

1-я точка ($f = 0,000$):

$$pZn = -\lg \alpha_{Zn} - \lg(1 - 0,000) = -\lg 8 \cdot 10^{-6} - \lg 1 = 5,1.$$

2-я точка ($f = 0,500$):

$$pZn = -\lg \alpha_{Zn} - \lg(1 - 0,500) = -\lg 8 \cdot 10^{-6} - \lg(1 - 0,500) = 5,4.$$

3-я точка ($f = 0,800$):

$$pZn = -\lg \alpha_{Zn} - \lg(1 - 0,800) = -\lg 8 \cdot 10^{-6} - \lg(1 - 0,800) = 5,8.$$

4-я точка ($f = 0,990$):

$$pZn = -\lg \alpha_{Zn} - \lg(1 - 0,990) = -\lg 8 \cdot 10^{-6} - \lg(1 - 0,990) = 7,1.$$

5-я точка ($f = 0,999$):

$$pZn = -\lg \alpha_{Zn} - \lg(1 - 0,999) = -\lg 8 \cdot 10^{-6} - \lg(1 - 0,999) = 8,1.$$

6-я точка ($f = 1,000$) – точка эквивалентности (ТЭ).

В ТЭ фактически все ионы металла (Zn) вошли в комплекс MeY^{2-} , т.е. равновесная концентрация комплекса $[MeY] = C_{0,Me}$. В нашем случае $C_{0,Me}$ приняли за условную единицу.

В данном случае необходимо учесть значение так называемой эффективной (иначе, условной или кажущейся) константы устойчивости $K_{MeY}^{\text{эф}}$, для расчета которой нужно использовать значения не только α_{Me} , но и величину α_Y – молярной доли незакомплексованного иона Y^{4-} для ЭДТА в растворах с определенным значением pH (прил. 4, 5).

С учетом вышесказанного можно рассчитать значение

$$K_{MeY}^{\text{эф}} = K_{MeY} \cdot \alpha_Y \cdot \alpha_{Me}. \quad (2.6)$$

В конкретном случае формула (2.6) принимает вид

$$K_{ZnY}^{\text{эф}} = K_{ZnY} \cdot \alpha_Y \cdot \alpha_{Zn};$$

$\alpha_Y = 0,35$; $K_{MeY} = 3,2 \cdot 10^{16}$ (см. прил. 4, 5).

$$K_{ZnY}^{\text{эф}} = 3,2 \cdot 10^{16} \cdot 0,35 \cdot 8 \cdot 10^{-6} = 9 \cdot 10^{10}$$

В точке эквивалентности (ТЭ)

$$[Me^{n+}] = \alpha_{Me} \sqrt{\frac{C_{0,Me}}{K_{MeY}^{\text{эф}}}}. \quad (2.7)$$

В конкретном случае

$$[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn} \sqrt{\frac{C_{0,Zn}}{K_{ZnY}^{\text{эф}}}},$$

а так как значение $C_{0,Me}$ приняли за условную единицу, то формула (2.7) принимает вид

$$[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn} \sqrt{\frac{1}{K_{ZnY}^{\text{эф}}}},$$

следовательно, в точке эквивалентности (ТЭ)

$$\begin{aligned} pMe(ТЭ) &= \frac{1}{2} \lg K_{MeY}^{\text{эф}} - \frac{1}{2} \lg C_{0,Me} - \lg \alpha_{Me} = \\ &= \frac{1}{2} \lg K_{MeY}^{\text{эф}} - \frac{1}{2} \lg 1 - \lg \alpha_{Me}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

В конкретном примере

$$\begin{aligned} pZn(ТЭ) &= \frac{1}{2} \lg 9 \cdot 10^{10} - \frac{1}{2} \lg 1 - \lg 8 \cdot 10^{-6} = \\ &= 5,5 - 0 + 5,1 = 10,6. \end{aligned}$$

После точки эквивалентности ($f > 1,000$) равновесную концентрацию ионов Me^{n+} и pMe рассчитывают по формулам

$$[Me^{n+}] = \frac{\alpha_{Me}}{K_{MeY}^{\text{эф}} \cdot (f - 1)}; \quad (2.9)$$

$$pMe = \lg K_{MeY}^{\text{эф}} + \lg(f - 1) - \lg \alpha_{Me}. \quad (2.10)$$

7-я точка ($f = 1,001$):

$$\begin{aligned} pZn &= \lg K_{ZnY}^{\text{эф}} + \lg(f - 1) - \lg \alpha_{Zn} = \\ &= \lg 9 \cdot 10^{10} + \lg(1,001 - 1) - \lg 8 \cdot 10^{-6} = \\ &= 10,95 - 3,00 + 5,10 = 13,05. \end{aligned}$$

8-я точка ($f = 1,010$):

$$\begin{aligned} pZn &= \lg 9 \cdot 10^{10} + \lg(1,010 - 1) - \lg 8 \cdot 10^{-6} = \\ &= 14,00. \end{aligned}$$

9-я точка ($f = 1,200$):

$$\begin{aligned} pZn &= \lg 9 \cdot 10^{10} + \lg(1,200 - 1) - \lg 8 \cdot 10^{-6} = \\ &= 15,35. \end{aligned}$$

10-я точка ($f = 1,500$):

$$\begin{aligned} pZn &= \lg 9 \cdot 10^{10} + \lg(1,500 - 1) - \lg 8 \cdot 10^{-6} = \\ &= 10,95 - 0,3 + 5,1 = 15,75. \end{aligned}$$

11-я точка ($f = 2,000$):

$$\begin{aligned} pZn &= \lg 9 \cdot 10^{10} + \lg(2,000 - 1) - \lg 8 \cdot 10^{-6} = \\ &= 10,95 + 0 + 5,1 = 16,05. \end{aligned}$$

Результаты расчета вносят в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Результаты расчета

Номер точки	f	pZn	Номер точки	f	pZn
1	0,000	5,10	7	1,001	13,00
2	0,500	5,40	8	1,010	14,00
3	0,800	5,80	9	1,200	15,35
4	0,990	7,10	10	1,500	15,80
5	0,999	8,10	11	2,000	16,00
6	1,000 (ТЭ)	10,60			

По данным табл. 2.3 строят кривую титрования в координатах « $pZn - f$ » (рис. 2.2).

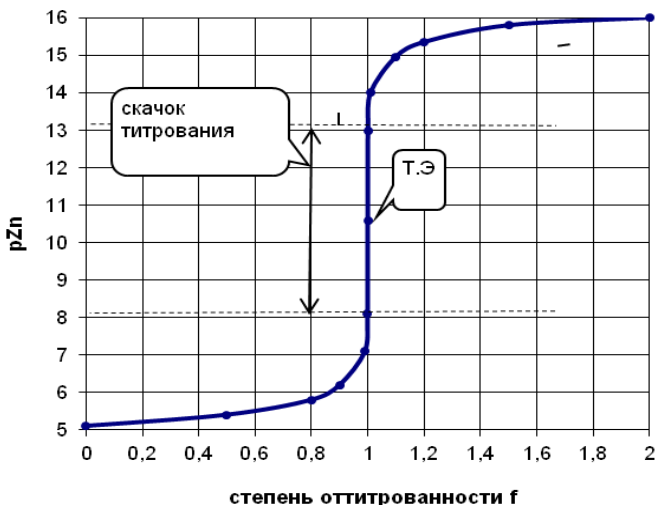


Рис. 2.2. Кривая титрования Zn (II) раствором ЭДТА

Вывод: условия для титрования выбраны правильно, так как изменение pZn в области «скачка титрования» значительно (см. рис. 2.2):

$$\Delta pZn = 13 - 8, l = 3,9,$$

т.е. изменение окраски индикатора будет заметно даже при одной избыточной капле титранта, о чем свидетельствует и плавный вид кривой.

Пример 2. Определить массовую долю вещества Fe_2O_3 в исследуемом образце, навеску которого массой $0,2500 \text{ г}$ ($m_{\text{обр}}$) растворили, объем раствора довели до 100 см^3 и аликвоту 15 см^3 его оттитровали 20 см^3 $0,02 \text{ Н}$ раствора ЭДТА (Y).

Решение

1) Определим массу титруемого металла ($m(\text{Me})$) в аликвотной части ($V_{\text{ал}}$) исследуемого раствора по формуле

$$m(\text{Me}) = T_{Y/Me} \cdot V_Y,$$

где $T_{Y/Me}$ – титр раствора ЭДТА (трилона Б) по титруемому металлу, который можно рассчитать по формуле (2.1).

В приведенном примере титруемый металл – железо, тогда

$$T_{Y/Fe} = \frac{C_{\text{эк}}(Y) \cdot M_{\text{эк}}(Fe)}{1000} = \frac{0,02 \cdot 28}{1000} = 0,00056 \text{ г/см}^3;$$

$$m(Fe)_{\text{ал}} = T_{Y/Fe} \cdot V_Y = 0,00056 \cdot 20 = 0,0112 \text{ г.}$$

2) Определим массу искомого вещества, в данном случае Fe_2O_3 , соответствующую объему аликвоты по формуле

$$m(x) = m(Me) \cdot F,$$

где F – фактор пересчета.

$$F = \frac{M(x)}{a \cdot M(Me)},$$

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

$M(Me)$ – молярная масса титруемого металла;

a – число атомов титруемого металла в молекуле вещества x , в рассматриваемом примере

$$F_{Fe_2O_3/Fe} = \frac{M(Fe_2O_3)}{2 \cdot M(Fe)} = \frac{160}{2 \cdot 56} = 1,43, \text{ тогда}$$

$$m(Fe_2O_3)_{\text{ал}} = m(Fe)_{\text{ал}} \cdot F_{Fe_2O_3/Fe} = 0,0112 \cdot 1,43 = 0,016 \text{ г.}$$

3) Определим массу искомого вещества в образце по формуле

$$m(Fe_2O_3) = \frac{m(Fe_2O_3)_{\text{ал}} \cdot V_p}{V_{\text{ал}}} = \frac{0,016 \cdot 100}{15} = 0,1076 \text{ г,}$$

где V_p – объем исследуемого раствора.

4) Определим массовую долю Fe_2O_3 в образце:

$$\omega(Fe_2O_3) = \frac{m(Fe_2O_3)}{m_{\text{обр.}}} = \frac{0,1066}{0,2500} = 0,4264 (42,64\%).$$

Ответ: $\omega \%$ (Fe_2O_3) = 42,64 %.

Пример 3. Определите массу вещества Zr^{4+} в растворе, если после прибавления $25 \text{ см}^3 (V_1)$ $0,01 \text{ Н}$ раствора ЭДТА (Y) избыток последнего оттитровали $10 \text{ см}^3 (V_2)$ $0,01 \text{ Н}$ раствора стандартного вещества $MgSO_4 (B)$.

Решение

По закону эквивалентов:

1) Определим общее количество ЭДТА по формуле

$$n_{\text{эк}}(Y)_{\text{общ}} = 25 \cdot 0,01 = 0,25 \text{ ммоль-экв} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль-экв.}$$

2) Определим избыток ЭДТА по формуле

$$n_{\text{эк}}(Y)_{\text{изб}} = n_{\text{эк}}(\text{MgSO}_4) = 10 \cdot 0,01 = 0,1 \text{ ммоль-экв} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль-экв.}$$

3) Определим количество Zr^{4+} в растворе, равное количеству ЭДТА ($n_{\text{эк}}$), пошедшее на взаимодействие с Zr^{4+} :

$$n_{\text{эк}}(\text{Zn}^{4+}) = n_{\text{эк}}(Y)_{\text{г}} = n_{\text{эк}}(Y)_{\text{общ}} - n_{\text{эк}}(Y)_{\text{изб}} = 2,5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль-экв.}$$

4) Определим массу Zr^{4+} :

$$m(\text{Zr}^{4+}) = n_{\text{эк}}(\text{Zr}^{4+}) \cdot M(\text{Zr}^{4+}) \cdot f_{\text{эк}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot 91 \cdot \frac{1}{2} = 0,007 \text{ г.}$$

Пример 4. Титр раствора ЭДТА (Y) по веществу А (TiO_2) равен 0,00040 г/см³.

Определить молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора ЭДТА (Y).

Решение

По формуле (2.1)

$$T(Y/\text{TiO}_2) = \frac{C_Y \cdot M(\text{TiO}_2)}{1000}, \text{ отсюда}$$

$$C(Y) = \frac{0,00040 \cdot 1000}{79,90} = 0,0055 \text{ моль/дм}^3.$$

$$C_{\text{эк}}(Y) = \frac{0,00040 \cdot 1000}{39,95} = 0,011 \text{ моль/дм}^3$$

или

$$C_{\text{эк}}(Y) = C(Y) / f_{\text{эк}} = 0,0055 / \frac{1}{2} = 0,011 \text{ моль-экв/дм}^3.$$

Ответ: $C(Y) = 0,0055 \text{ моль/дм}^3$; $C_{\text{эк}}(Y) = 0,011 \text{ моль-экв/дм}^3$ или $C(\frac{1}{2}Y) = 0,011 \text{ моль/дм}^3$.

Пример 5. Вещество А ($MgCl_2$) перевели в раствор общим объемом 100 см^3 . На титрование аликвоты объемом V_1 (10 см^3) пошло V_2 ($6,9 \text{ см}^3$) раствора ЭДТА (Y), концентрация которого равна $0,03 \text{ моль-экв/дм}^3$. Определить навеску вещества А ($MgCl_2$).

Решение

Определим массу титруемого катиона металла (Mg^{2+}) в аликвоте по закону эквивалентов

$$n_{\text{эк}}(Mg^{2+}) = n_{\text{эк}}(Y) = V_2 \cdot C_{\text{эк}}(Y) = 6,9 \cdot 0,03 = 0,207 \text{ моль-экв.}$$

Определим массу катионов Mg^{2+} в аликвоте

$$m(Mg^{2+})_{\text{ал}} = n_{\text{эк}}(Mg^{2+}) \cdot M(Mg^{2+}) \cdot f_{\text{эк}} = 0,207 \cdot 24,3 \cdot \frac{1}{2} = 2,5 \text{ мг.}$$

Определим массу катионов Mg^{2+} в навеске

$$m(Mg^{2+}) = m(Mg^{2+})_{\text{ал}} \cdot V_{\text{общ}} / V_{\text{ал}} = \frac{2,5 \cdot 100}{10} = 25 \text{ мг.}$$

Определим массу навески вещества А ($MgCl_2$)

$$m(MgCl_2) = m(Mg^{2+}) \cdot F = 25 \cdot 3,92 = 98 \text{ мг} = 0,0980 \text{ г.}$$

$$F = \frac{M(MgCl_2)}{M(Mg)} = \frac{95,3}{24,3} = 3,92.$$

Ответ: навеска $MgCl_2$ равна $0,0980 \text{ г.}$

2.5. Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Построить кривую титрования раствора Me^{n+} (...) раствором ЭДТА при pH (...) в координатах рМе – f. Значения α_{Me} указаны в условии задачи.

Расчеты рМе провести при следующих значениях фактора оттитрованности f:

0,000; 0,500; 0,800; 0,990; [0,999; 1,000; 1,001]*; 1,010; 1,200 1,500; 2,000,

где [...] * – значения f в области «скачка титрования».

При расчете $[Me^{n+}]$ можно воспользоваться формулами из прил. 6.

По разности ΔpMe в области «скачка титрования» и по виду кривой титрования сделать вывод о правильности выбранных условий титрования.

Вариант	Me ⁿ⁺	pH	α_{Me}	Вариант	Me ⁿ⁺	pH	α_{Me}
1	Ag ⁺	6	$2 \cdot 10^{-6}$	11	Ag ⁺	7	$7 \cdot 10^{-6}$
2	Cd ²⁺	5	$5 \cdot 10^{-3}$	12	Cd ²⁺	8	$5 \cdot 10^{-3}$
3	Co ²⁺	9	$4,1 \cdot 10^{-3}$	13	Co ²⁺	6	$4,1 \cdot 10^{-5}$
4	Cu ²⁺	9	$9,3 \cdot 10^{-13}$	14	Cu ²⁺	10	$9,3 \cdot 10^{-13}$
5	Mg ²⁺	7	1	15	Mg ²⁺	9	1
6	Ni ²⁺	7	$4,7 \cdot 10^{-5}$	16	Ni ²⁺	9	$4,7 \cdot 10^{-5}$
7	Zn ²⁺	9	$8,0 \cdot 10^{-6}$	17	Zn ²⁺	6	$8,0 \cdot 10^{-6}$
8	Sr ²⁺	12	1	18	Sr ²⁺	11	1
9	Ca ²⁺	8	1	19	Ca ²⁺	12	1
10	Fe ³⁺	1	1	20	Fe ³⁺	2	1

*Значения α_{Me} рассчитаны для конкретных значений pH по формулам (1.3), (1.4).

Задача 2. Определите массовую долю вещества А (...) в исследуемом образце, навеску которого массой В (...) г растворили, объем раствора довели до 200 см³ и аликвоту V₁ см³ (...) его оттитровали V₂ см³ (...) 0,02 Н раствора ЭДТА (Y).

Вариант	Вещество А	Навеска В, г	Аликвота V ₁ , см ³	Объем Y V ₂ , см ³
1	Mg	0,5000	20	12,1
2	MgO	0,2434	5	11,3
3	MgCO ₃	0,4006	10	16,4
4	Ca	0,1011	15	18,5
5	CaO	0,3000	25	32,4
6	CaCO ₃	0,7000	5	16,7
7	Al	0,1000	10	13,1
8	Al ₂ O ₃	0,4000	15	10,5
9	Fe	0,3500	20	30,6
10	Fe ₂ O ₃	0,3640	25	29,4
11	Zn	0,4550	5	11,7
12	ZnO	1,7000	10	7,8
13	ZnCl ₂	0,4510	15	23,9
14	ZnSO ₄	3,1060	20	35,4
15	MgSO ₄	0,2000	25	19,9
16	CaCl ₂	0,1570	5	6,9
17	FeCl ₃	0,2400	10	15,6
18	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,1580	15	10,9
19	Ni	0,4610	20	32,4
20	NiSO ₄	0,2818	25	17,8

Задача 3. Определите массу катиона А (...) в растворе, если после прибавления V_1 см³ (...) 0,01 Н раствора ЭДТА (Y) избыток последнего оттитровали V_2 см³ (...) 0,01 Н раствора стандартного вещества В (...).

Вариант	Катион А	V_1 (Y), см ³	Вещество В	V_2 (B), см ³
1	Hg ²⁺	25	MgSO ₄	10,5
2	Al ³⁺	25	ZnSO ₄	15,6
3	Ag ⁺	30	MgCl ₂	22,1
4	Ba ²⁺	30	MgSO ₄	17,4
5	Tl ³⁺	20	ZnCl ₂	8,9
6	Cu ²⁺	20	CaCl ₂	16,3
7	Th ⁴⁺	40	Zn(NO ₃) ₂	31,8
8	Fe ³⁺	40	CuSO ₄	30,0
9	Ti ⁴⁺	35	MgCl ₂	10,8
10	Co ²⁺	35	MgSO ₄	7,9
11	Mg ²⁺	15	NiCl ₂	11,4
12	Zn ²⁺	15	NiSO ₄	9,7
13	Cr ³⁺	10	FeCl ₃	5,4
14	Pb ²⁺	10	Bi(NO ₃) ₃	7,3
15	Ge ⁴⁺	20	MgSO ₄	12,3
16	In ³⁺	20	ThCl ₄	11,5
17	La ³⁺	25	ZnCl ₂	16,7
18	Mo ³⁺	25	CaCl ₂	15,9
19	W ²⁺	50	CuSO ₄	22,2
20	Zr ⁴⁺	50	MgSO ₄	19,3

Задача 4. Титр раствора ЭДТА (Y) по веществу А (...) равен ... г/см³. Определите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора ЭДТА (Y).

Вариант	Вещество А	Титр Y/A, г/см ³	Вариант	Вещество А	Титр Y/A, г/см ³
1	CaO	0,00056	11	MgCO ₃	0,00049
2	Mg	0,00041	12	FeCl ₃	0,00043
3	ZnSO ₄	0,00120	13	ThCl ₄	0,00110
4	Fe ₂ O ₃	0,00037	14	PtCl ₂	0,00084
5	Al ₂ O ₃	0,00029	15	Ga(NO ₃) ₃	0,00130
6	CaCO ₃	0,00073	16	Bi ₂ (SO ₄) ₃	0,00090
7	MgSO ₄	0,00038	17	InCl ₃	0,00061
8	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,00310	18	Ba(NO ₃) ₂	0,00039
9	NiO	0,00062	19	TiCl ₃	0,00081
10	ZrO ₂	0,00110	20	MgO	0,00074

Задача 5. Вещество А (...) перевели в раствор общим объемом 250 см³. На титрование алиquotы объемом V₁(...) пошло V₂(...) раствора ЭДТА (Y), концентрация которого C(Y). Определить навеску вещества А(...).

Вариант	Вещество А	V ₁ , см ³	V ₂ , см ³	C _{эк} (Y), моль-экв/дм ³
1	Ca	5	6,0	0,020
2	Mg	10	9,8	0,010
3	Fe	15	12,0	0,010
4	Al	20	19,3	0,020
5	Ti	25	26,4	0,012
6	Zr	5	7,1	0,050
7	Zn	10	13,2	0,041
8	Ni	15	16,7	0,038
9	Th	20	19,6	0,022
10	Pt	25	24,4	0,038
11	Cu	5	7,3	0,019
12	Hg	10	8,8	0,049
13	CaO	15	16,4	0,031
14	MgO	20	21,9	0,011
15	Fe ₂ O ₃	25	24,2	0,023
16	Al ₂ O ₃	5	5,4	0,041
17	ZrO ₂	10	11,9	0,021
18	NiO	15	13,9	0,019
19	ThO ₂	20	22,3	0,043
20	PtO ₂	25	26,1	0,051

2.6. Вопросы для самоподготовки

1. Сущность комплексонометрического метода анализа.
2. В чем сущность прямого, обратного, вытеснительного и косвенного титрования?
3. Способы обнаружения конечной точки титрования.
4. Каким требованием должны отвечать металлоиндикаторы?
5. Укажите причины индикаторных погрешностей при комплексонометрическом титровании.
6. Требования к реакциям комплексонометрического титрования.
7. Напишите структурные формулы ЭДТА:
 - двухзарядными;
 - трехзарядными;
 - четырехзарядными катионами металлов.

8. Кривые комплексометрического титрования. Назовите факторы, влияющие на величину скачка титрования.

9. Способы вычисления pMe в различных точках титрования:

- до ТЭ;
- в ТЭ;
- после ТЭ.

10. Влияние разбавления раствора на величину pMe .

11. Расскажите о способах прямого и обратного титрования катионов алюминия раствором ЭДТА.

12. Назовите условия титрования смеси катионов в одной аликвоте.

13. Как определить жесткость воды методом комплексометрии? Приведите уравнения реакций, расчетные формулы, укажите индикаторы.

14. Приведите примеры комплексометрического определения катионов:

- в щелочной среде при pH 10-13;
- в среде аммонийного буфера при pH 9-11;
- в кислой среде при pH 1-3;
- в среде ацетатного буфера при pH 3,5-6,5.

ОБЩИЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Во время работы в лаборатории требуется соблюдать чистоту и порядок, строго следовать правилам техники безопасности.
2. Работа должна быть организована так, чтобы во время длительных лабораторных операций (отстаивание, декантирование, центрифугирование, нагревание и т.п.) одновременно можно было выполнять другие операции.
3. Нагревание и выпаривание растворов ведут на водяной бане, так как нагревание на сильном огне ведет к разбрызгиванию ИР.
4. Когда требуется определить запах раствора, легким движением руки направляют струю воздуха от сосуда к себе.
5. Реактивы, воду, газ и электричество расходовать экономно.
6. Все работы с веществами, образующими дымы, туманы, вредные или неприятно пахнущие пары и газы (аммиак, концентрированные кислоты, органические растворители и т.п.), следует проводить в вытяжном шкафу (иначе, кратко «под тягой»).
7. Отработанные кислоты, сернистые соединения, соединения ртути, серебра, растворы галогенов и т.п. сливают в специально предназначенные для этого склянки, снабженные соответствующими этикетками.
8. При работе с электронагревательными приборами не давать им перегреваться. Следить за тем, чтобы на нагревательную поверхность не попадали реактивы. Во время работы муфельной печи дверка должна быть закрыта.
9. Не брать голыми руками нагретые колбы, стаканы, чашки. Ставить в муфельную печь тигли для прокаливания и вынимать их следует специальными щипцами.
10. Строго соблюдать правила общей и противопожарной безопасности при работе в химической лаборатории, с которыми студент знакомится перед началом работы и расписывается в журнале по технике безопасности.
11. При ожоге пламенем, кислотами, щелочами, отравлении реактивами или газами следует немедленно обратиться к преподавателю или дежурному лаборанту для оказания первой помощи. В более тяжелых случаях пострадавшему должен быть немедленно вызван врач.
12. По окончании работы студент обязан привести в порядок рабочее место, отключить приборы, проверить водопроводные краны.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Валова (Копылова), В.Д. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа [Электронный ресурс]: практикум / В.Д. Валова (Копылова), Е. И. Паршина. – М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и К^о», 2013. – 200 с. – ISBN 978-5-394-01301-0 / Издательство «ИНФРА-М» Электронно-библиотечная система. – Режим доступа: <http://www.magtu.ru/>. – <http://znanium.com>. – Загл. с экрана
2. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии [Текст]: учебник. В 2 т. / под ред. Ю.А. Золотова. – М: Академия, 2012. – Т. 1 – 384 с.: ил. – ISBN 5769591242. – Т. 2. – 416 с.: ил. – ISBN 5769591250.
3. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Химические методы анализа: [Электронный ресурс]: учеб. пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносок, И.Е. Талуть. – 2 изд., стер. – М.: ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2011. – 542 с. / Издательство «ИНФРА-М» Электронно-библиотечная система. – Режим доступа: <http://www.magtu.ru/>. – <http://znanium.com>. – Загл. с экрана.
4. Короткова, В.И. Аналитическая химия [Текст]: учеб. пособие / В.И. Короткова, З.И. Костина, С.А. Крылова. – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2005. – 82 с. – ISBN 5-89514-509-4.
5. Отто, М. Современные методы аналитической химии [Текст]: учебник. В 2 т. / М. Отто; под ред. А. В. Гармаша. – М.: Техносфера, 2003. – 412 с. – ISBN 5-94836-014-8.
6. Васильев, В.П. Аналитическая химия [Текст]: учебник. В 2 кн. Кн. 1: Титриметрический и гравиметрический методы анализа / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2002. – 368 с.: ил. (Высшее образование). – ISBN 5-7101-4725-4.
7. Основы аналитической химии. Практическое руководство [Текст]: учеб. пособие для вузов / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с. – ISBN 5-06.
8. Кунце, У. Основы качественного и количественного анализа [Текст] / У. Кунце, Г. Шведг. – М.: Мир, 1997. – 424 с. – ISBN 5-03-002859-5.
9. Пилипенко, А.Т. Аналитическая химия [Текст]: учеб. пособие. В 2 кн. Кн. 1 / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М: Химия, 1990. – 480 с.: ил. – ISBN 5-7245-0752-8.
10. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии [Текст]: справ. изд. / Ю.Ю. Лурье. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 448 с.: ил. – ISBN 5-7245-0000-0.
11. Коростелев, П.П. Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии [Текст]: справ. изд. / П.П. Коростелев. – М.: Металлургия, 1985. – 320 с.
12. Толстоусов, В.Н. Задачник по количественному анализу [Текст] / В.Н. Толстоусов, С.М. Эфрос. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.
13. Алексеев В.Н. Количественный анализ [Текст]: учебник / под ред. П.К. Агасяна. – М.: Химия, 1972. – 504 с.: ил.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Важнейшие окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	φ^0 , В	Окраска		
		окисленной формы	восстановленной формы	
А. Индикаторы, мало зависящие от рН и ионной силы раствора				
2,2'-дипиридил (комплекс с рутением)	+1,33	Бесцветная	Желтая	
Нитрофенантролин (комплекс с Fe^{2+})	+1,25	Бледно-голубая	Красная	
<i>n</i> -фенилантрахиноновая кислота	+1,08	Фиолетово-красная	Бесцветная	
<i>o</i> -фенантролин (комплекс с Fe^{2+}) (ферроин)	+1,06	Бледно-голубая	Красная	
<i>n</i> -этоксихризоидин	+1,00	Красная	Желтая	
2,2'-дипиридил (комплекс с Fe^{2+})	+0,97	Бледно-голубая	Красная	
5,6-диметил-1,10-фенантролин (комплекс с Fe^{2+})	+0,97	Желто-зеленая	Красная	
<i>o</i> -дианизидин	+0,85	Красная	Бесцветная	
Дифениламинсульфонат натрия или бария	+0,84	Красно-фиолетовая	Бесцветная	
Дифенилбензидин	+0,76	Фиолетовая	Бесцветная	
Дифениламин	+0,76	Фиолетовая	Бесцветная	
Б. Индикаторы, чувствительные к изменению рН и ионной силе раствора				
Индикатор	φ^0 , В (при рН, равном)		Окраска	
	0	7	окисленной формы	восстановленной формы
2,6-дибромбензолиндофенол	+0,64	+0,22	Синяя	Бесцветная
2,6-дихлорфенолиндофенол	+0,64	+0,22	То же	
<i>o</i> -крезолиндофенол	+0,62	+0,19	- -	
Тионин (диаминофенотиазин)	+0,56	+0,06	Фиолетовая	
Метиленовая синяя	+0,53	+0,01	Синяя	

Индикатор	φ^0 , В (при рН, равном)		Окраска	
	0	7	окисленной формы	восстановленной формы
Индиготетрасульфоновая кислота	+0,37	-0,05	Синяя	Бесцветная
Индиготрисульфоновая кислота	+0,33	-0,08	То же	
Индигокармин (индигодисульфоновая кислота)	+0,29	-0,13	- -	
Индигомоносульфоновая кислота	+0,26	-0,16	- -	
Феносафранин	+0,26	-0,25	Красная	
Сафранин Т	+0,24	-0,29	Фиолетово-красная	
Нейтральный красный	+0,24	-0,33	Красная	

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

**Формулы для расчета кривой
окислительно-восстановительного титрования
(без учета изменения объема раствора при титровании)**

Участок кривой титрования	Титруемое вещество	
	Восстановитель (ВОС)	Окислитель (ОК)
До ТЭ	$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0(ВОС) + \frac{0,059}{n(ВОС)} \cdot \lg \frac{f}{1-f}$	$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0(ОК) + \frac{0,059}{n(ОК)} \cdot \lg \frac{1-f}{f}$
ТЭ	$\varphi_{ТЭ} = \frac{n(ВОС) \cdot \varphi_{Ox/Red}^0(ВОС) + n(ОК) \cdot \varphi_{Ox/Red}^0(ОК)}{n(ВОС) + n(ОК)}$	
После ТЭ	$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0(ОК) + \frac{0,059}{n(ОК)} \cdot \lg \frac{f-1}{1}$	$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0(ВОС) + \frac{0,059}{n(ВОС)} \cdot \lg \frac{1}{f-1}$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Стандартные электродные потенциалы φ° в водных растворах
по отношению к нормальному водородному электроду

Элемент	Ионно-электронные полуреакции	φ° , В
As	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- = HAsO_2 + 2H_2O$	+0,56
	$AsO_2^- + 2H_2O + 3e^- = As + 4OH^-$	-0,68
Br	$Br_2(\text{водный}) + 2e^- = 2Br^-$	+1,087
	$2HBrO + 2H^+ + 2e^- = Br_2 + 2H_2O$	+1,59
	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- = Br_2 + 6H_2O$	+1,52
	$BrO_3^- + 5H^+ + 4e^- = HBrO + 2H_2O$	+1,49
	$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Br^- + 6OH^-$	+0,61
C	$CH_3CHO + 2H^+ + 2e^- = C_2H_5OH$	+0,19
	$HCH_3COO + 2H^+ + 2e^- = CH_3CHO + H_2O$	-0,12
	$2CO_2 + 2e^- = C_2O_4^{2-}$	-0,47
Ce	$Ce^{4+} + 1e^- = Ce^{3+}$	+1,743
Cl	$Cl_2(\text{водн.}) + 2e^- = 2Cl^-$	+1,395
	$Cl_2(\text{газ}) + 2e^- = 2Cl^-$	+1,395
	$2HOCl + 2H^+ + 2e^- = Cl_2(\text{газ}) + 2H_2O$	+1,63
	$HOCl + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$	+1,494
	$2HClO_2 + 6H^+ + 6e^- = Cl_2 + 4H_2O$	+1,63
	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- = Cl^- + 4H_2O$	+1,38
	$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Cl^- + 6OH^-$	+0,63
Co	$Co(NH_3)_6^{3+} + e^- = Co(NH_3)_6^{2+}$	+0,10
	$Co(OH)_3 + e^- = Co(OH)_2 + OH^-$	+0,17
Cr	$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	-0,407
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,333

Элемент	Ионно-электронные полуреакции	φ° , В
Cu	$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^{+}$	+0,153
	$\text{CuCl} + \bar{e} = \text{Cu} + \text{Cl}^{-}$	+0,137
F	$\text{F}_2 + 2\bar{e} = 2\text{F}^{-}$	+2,87
Fe	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^{-}$	-0,56
	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^{+} + 3\bar{e} = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,70
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \bar{e} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,364
H	$2\text{H}^{+} + 2\bar{e} = \text{H}_2$	$\pm 0,000$
	$\text{H}_2 + 2\bar{e} = 2\text{H}^{-}$	-2,251
Hg	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^{-}$	+0,267
J	$\text{J}_2 + 2\bar{e} = 2\text{J}^{-}$	+0,536
	$\text{HJO} + \text{H}^{+} + 2\bar{e} = \text{J}^{-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$2\text{JO}_3^{-} + 12\text{H}^{+} + 10\bar{e} = \text{J}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$2\text{JO}_3^{-} + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} = \text{J}_2 + 12\text{OH}^{-}$	+0,21
	$\text{JO}_3^{-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{J}^{-} + 6\text{OH}^{-}$	+0,26
Mn	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^{+} + 2\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,228
	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^{+} + 2\bar{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,257
	$\text{MnO}_4^{-} + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
	$\text{MnO}_4^{-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^{-}$	+0,60
	$\text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,507
N	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^{-}$	-3,04
	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^{-}$	-1,16
	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^{-}$	+0,10

Элемент	Ионно-электронные полуреакции	φ° , В
N	$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	+0,42
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,004
	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,864
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
O	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,228
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,776
	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,24
	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
P	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,89
	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,51
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,50
	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{OH}^-$	-1,57
Pb	$\text{Pb}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+}$	+1,694
	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,449
S	$\text{S} + 2\bar{e} = \text{S}^{2-}$	-0,48
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,449
Se	$\text{Se} + 2\bar{e} = \text{Se}^{2-}$	-0,92
	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{Se}$	-0,40
	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,741
	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1,15

Элемент	Ионно-электронные полуреакции	φ° , В
Sn	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0,91
	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\bar{e} = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,92
Tl	$\text{Tl}^{3+} + 2\bar{e} = \text{Tl}^+$	+1,25
Ti	$\text{Ti}^{3+} + \bar{e} = \text{Ti}^{2+}$	-0,37
Te	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{Te}$	-0,72
	$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,57
	$\text{TeO}_2(\kappa) + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,53
	$\text{H}_6\text{TeO}_6(\kappa) + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,02
U	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,33
V	$\text{V}^{3+} + \bar{e} = \text{V}^{2+}$	-0,255
	$\text{V}^{2+} + 2\bar{e} = \text{V}$	-1,175
	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,337
	$\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,958

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Значения констант устойчивости $K_{MeY}^{(n-4)+}$ и $lg K_{MeY}^{(n-4)+}$ катионов некоторых металлов с ЭДТА (Y)

Катион Me^{n+}	$MeY^{(n-x)+}$	$K_{MeY}^{(n-4)+}$	$lg K_{MeY}^{(n-4)+}$
Ag^+	AgY^{3-}	$2,1 \cdot 10^7$	7,32
Al^{3+}	AlY^-	$1,3 \cdot 10^{16}$	16,13
Ba^{2+}	BaY^{2-}	$6 \cdot 10^7$	7,80
Ca^{2+}	CaY^{2-}	$3,7 \cdot 10^{10}$	10,70
Cd^{2+}	CdY^{2-}	$4,0 \cdot 10^{16}$	16,60
Co^{2+}	CoY^{2-}	$1,6 \cdot 10^{16}$	16,30
Cu^{2+}	CuY^{2-}	$6,3 \cdot 10^{18}$	18,80
Fe^{2+}	FeY^{2-}	$2,1 \cdot 10^{14}$	14,30
Fe^{3+}	FeY^-	$1,26 \cdot 10^{25}$	25,10
Hg^{2+}	HgY^{2-}	$6,3 \cdot 10^{21}$	21,80
In^{3+}	InY^-	$8,9 \cdot 10^{24}$	24,90
Mg^{2+}	MgY^{2-}	$4,9 \cdot 10^8$	8,70
Mn^{2+}	MnY^{2-}	$1,1 \cdot 10^{14}$	14,11
Ni^{2+}	NiY^{2-}	$4,2 \cdot 10^{18}$	18,62
Pb^{2+}	PbY^{2-}	$1,1 \cdot 10^{18}$	18,04
Sr^{2+}	SrY^{2-}	$4,3 \cdot 10^8$	8,62
Th^{4+}	ThY	$1,6 \cdot 10^{23}$	23,20
TiO_2^{2+}	TiO_2Y^{2-}	$2,0 \cdot 10^{17}$	17,30
Zn^{2+}	ZnY^{2-}	$3,2 \cdot 10^{16}$	16,50
V^{3+}	VY^-	$7,9 \cdot 10^{25}$	25,90

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Величины α_Y для ЭДТА в растворах с различным значением pH

pH	α_Y	pH	α_Y
1,0	$2,1 \cdot 10^{-18}$	7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$
2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$	10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$
5,0	$3,5 \cdot 10^{-7}$	11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Формулы для расчета
кривой комплексометрического титрования
(без учета изменения объема раствора при титровании)

Участок кривой титрования	Формула для расчета
До ТЭ	$[Me^{n+}] = C_{0,Me} \cdot \alpha_{Me} \cdot (1 - f)$
ТЭ	$[Me^{n+}] = \alpha_{Me} \sqrt{\frac{C_{0,Me}}{K_{MeY}^{эф}}}$
После ТЭ	$[Me^{n+}] = \frac{C_{0,Me} \cdot \alpha_{Me}}{K_{MeY}^{эф} \cdot C_{0,Y} \cdot (f - 1)}$

Учебное издание

КОСТИНА Зинаида Ивановна
КРЫЛОВА Светлана Александровна
ПОНУРКО Ирина Витальевна

**ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА:
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ
И КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ
ТИТРОВАНИЕ**

Учебное пособие

Редактор Н.П. Боярова
Компьютерная верстка Т.В. Леонтьевой

Подписано в печать 29.01.2016. Рег. № 83-16. Формат 60×84¹/₁₆. Бумага тип. № 1.
Плоская печать. Усл.печ.л. 4,00. Тираж 100 экз. Заказ 9.



Издательский центр ФГБОУ ВПО «МГУ»
455000, Магнитогорск, пр. Ленина, 38
Полиграфический участок ФГБОУ ВПО «МГУ»