МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный экономический университет»

ИНСТИТУТ НЕПРЕРЫВНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

ФАКУЛЬТЕТ СОКРАЩЕННОЙ ПОДГОТОВКИ

Методические рекомендации и задания к контрольной работе для студентов заочной формы обучения

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ЧАСТЬ I

Наименование направления подготовки

260800.62 Технология продукции и организация общественного питания
260100.62 Продукты питания из растительного сырья

Автор(ы) Мирошникова Е.Г.,
Чернышева А.В.,
Камышов В.М.

Екатеринбург
2014

УКАЗАНИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ

Контрольные задания по курсу «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа (Часть I)» составлены в соответствии с программой курса, разработанной на кафедре физики и химии для студентов технологических направлений подготовки (260800.62 Технология продукции и организация общественного питания, 260100.62 Продукты питания из растительного сырья и др.).

В задание включены темы по качественному и титриметрическому (кислотно-основное титрование, окислительно-восстановительное титрование и комплексиметрическое титрование) методам анализа.

Качественный состав анализируемого объекта в настоящее время в большинстве случаев известен. По этой причине необходимость в его определении возникает очень редко. Чаще всего качественный анализ выполняют спектральным методом, поэтому эта часть в руководстве опущена. Качественный анализ представлен только вопросами, касающимися чувствительности аналитических реакций.

В каждой теме приведены решения типовых задач, даны варианты контрольных заданий для самостоятельного решения.

Контрольные задания выдаются студентам с целью закрепления теоретического материала по наиболее важным разделам аналитической химии – I части курса «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа», а также для выработки практических навыков при выполнении расчетных задач.

К выполнению индивидуального задания следует приступить после изучения соответствующего раздела курса и разбора решений примеров по данной теме.

Контрольная работа должна быть выполнена в срок, предусмотренный учебным планом. Оформлять работу следует аккуратно, на каждой странице оставлять поля для замечаний рецензента.

Задания выдаются преподавателем и выполняются в компьютерном варианте. Титульный лист должен отражать тему задания, номер варианта, группу, специальность, ФИО студента, а также ФИО преподавателя, выдавшего контрольное задание.

При решении задач нужно привести все математические вычисления. Решать задачи необходимо в той последовательности, в какой они приведены в методических указаниях. Номера задач выполняемого варианта и их условия печатаются полностью. Графики можно выполнить в компьютерном варианте либо использовать для их построения миллиметровую бумагу. В любом случае графики необходимо аккуратно вклеить в работу.

Выполненные задачи дают возможность преподавателю проверить степень усвоения материала студентами.

Использование компьютера для выполнения контрольного задания полезно, т.к. подготавливает студентов к выполнению лабораторных работ, большинство из которых проводится с применением компьютеров.

Работа, выполненная по самостоятельно выбранному варианту, плохо оформленная или имеющая неверные ответы, не зачитывается и возвращается на доработку.

В конце каждой темы предлагается список литературы, необходимой для выполнения работы.

Таблица для выбора домашнего задания

Первая цифра шифра	Последняя цифра шифра				
	0	1	2	3	4
0	1, 76, 106	2, 77, 107	3, 48, 108	4, 49, 79	5, 50, 80
1	6, 51, 81	7, 52, 82	8, 53, 83	9, 54, 84	10, 55, 85
2	11, 56, 86	12, 57, 87	13, 58, 88	14, 59, 89	15, 60, 90
3	16, 61, 91	3, 62, 92	4, 63, 93	5, 64, 94,	6, 65, 95
4	7, 66, 96,	8, 67, 97	9, 68, 98	10, 69, 99	11,70, 100
5	12, 71, 101	13, 72, 102	14, 73, 103	15, 74, 104	16,75, 105
6	1, 148, 79	4, 51, 82	3, 50, 81	5, 52, 83	2, 49, 80
7	6, 53, 84	10, 57, 88	8, 55, 86	9, 56, 87	7, 54, 85
8	11, 58, 89	14, 61, 92	12, 59, 90	15, 62, 93	13, 60, 91
9	16, 63, 94	3, 64, 95	4, 61, 90	5, 62, 91	6, 63, 92,

Первая цифра шифра	Последняя цифра шифра				
	5	6	7	8	9
0	7, 64, 93	8, 65, 94	9, 66, 95	10, 67, 96	11, 68, 97
1	12, 69, 98	13, 70, 99	14, 71, 100	15, 72, 101	16, 73, 102
2	1, 76, 107	3, 48, 79	5, 50, 81	7, 52, 83	9, 54, 85
3	11, 56, 87	13, 58, 89	15, 60, 91	3, 62, 93	5, 64, 95
4	7, 66, 97	9, 68, 99	11, 70, 101	13, 72, 103	15, 74, 105
5	2, 49, 108	3, 50, 79	5, 52, 81	7, 54, 83	9, 56, 86
6	11, 58, 87	13, 60, 89	15, 62, 91	7, 65, 94	6, 67, 96
7	8, 69, 98	9, 70, 99	11, 72, 101	13, 74, 103	14, 75, 104
8	8, 55, 84	10, 71, 100	12, 73, 102	5, 62, 91	11, 54, 85
9	15, 58, 87	3, 60, 89,	9, 366, 95	12, 57, 88	14, 59, 90

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1. Чувствительность аналитических реакций

Чувствительность аналитических реакций определяет возможность обнаружения вещества (ионов, молекул) в растворе. Количественно чувствительность реакции характеризуется: *предельным разбавлением* V_{lim}, *предельной концентрацией* c_{lim} (c_{min}), *минимальным объемом предельно разбавленного раствора* V_{min}, *пределом обнаружения (открываемым минимумом)* m, *показателем чувствительности* pc_{min}.

Предельное разбавление V_{lim} ($V_{\text{пред}}$) – максимальный объем раствора, в котором может быть однозначно обнаружен один грамм данного вещества при помощи данной аналитической реакции. Предельное разбавление выражается в мл/г.

Предельная концентрация c_{lim} (c_{min}) – наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе данной аналитическое реакцией. Предельная концентрация выражается в г/мл.

Предельная концентрация и предельное разбавление связаны соотношением

$$c_{\text{lim}} = \frac{1}{V_{\text{lim}}} \tag{1.1}$$

или

$$c_{\text{min}} = \frac{1}{V_{\text{пред}}} \tag{1.2}$$

Иногда (особенно в старой литературе) предельную концентрацию называют *чувствительностью реакции* и выражают в мкг/мл.

Минимальный объем предельно разбавленного раствора V_{min} – наименьший объем анализируемого раствора, необходимый для обнаружения дорываемого вещества данной аналитической реакцией. Выражается в мл.

Предел обнаружения (открываемый минимум) m (в мкг) — наименьшая масса определяемого вещества, однозначно открываемого данной аналитической реакцией в минимальном объеме предельно разбавленного раствора. Выражается в мкг (1 мкг = 10^{-6} г), иногда обозначаемых греческой буквой γ (гамма): 1 мкг = 1 γ.

Нетрудно видеть, что

$$m = c_{\text{lim}} V_{\text{min}} \cdot 10^6 = V_{\text{min}} \cdot \frac{10^6}{V_{\text{lim}}} \tag{1.3}$$

$$m = c_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = V_{\min} \cdot \frac{10^6}{V_{\lim}}. \qquad (1.4)$$

Показатель чувствительности аналитической реакции опрёделяется как

$$pc_{\lim} = -\lg c_{\lim} = -\lg\left(\frac{1}{V_{\lim}}\right) = \lg V_{\lim}. \qquad (1.5)$$

Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше ее открываемый минимум, минимальный объем предельно разбавленного раствора чем больше предельное разбавление.

Пример. Вычислить предельную концентрацию и предельное разбавление раствора соли Pb^{2+}, если открываемый минимум Pb^{2+} - 0,15 мкг, а минимальный объем раствора, необходимый для открытия свинца в виде хромата, равен 0,03 $см^3$.

Решение

$$c_{\lim} = \frac{1}{V_{\lim}}$$

$$c_{\lim} = c_{\min}$$

$$c_{\min} = \frac{m}{V_{\min} \cdot 10^6} = \frac{0{,}15}{0{,}03 \cdot 10^6} = \frac{1}{200000}, \text{ г/см}^3$$

$$V_{\lim} = V_{\text{пред}} = \frac{1}{c_{\lim}} = \frac{1}{c_{\text{пред}}} = \frac{1}{c_{\min}} = 200000 \text{ см}^3/\text{г}.$$

1. Вычислить предельное разбавление и минимальную концентрацию, если открываемый минимум соли натрия, определяемой в виде цинк-уранил ацетата, составляет 12,5 мкг, а минимальный объем –0,05 $см^3$.
2. Микрокристаллоскопическая реакция на ион Mg^{2+} в виде соли $MgNH_4PO_4$ удается с предельно разбавленным раствором, содержащим $1{,}2 \cdot 10^5$ г/$см^3$ Mg^{2+}. Минимальный объем - 0,001 $см^3$. Найти открываемый минимум.
3. Реакция ионов серебра с иодидом калия удается при разбавлении 75000 $см^3$/г. Открываемый минимум равен 0,13 мкг. Каков минимальный объем исследуемого раствора?

4. Реакция на SO_4^{2-} с хлоридом кальция удается при наличии 0,21 мкг определяемого иона в объеме 0,02 см^3. При каком разбавлении возможна эта реакция?

5. Открываемый минимум ионов Zn^{2+} в виде соли $Zn[Hg(CNS)_4]$ равен 0,1 мкг. Минимальный объем исследуемого раствора - 0,005 см^3. Найти предельное разбавление.

6. Вычислить минимальный объем соли Cu^{2+} в виде соли $Cu[Fe(CN)_6]$, если открываемый минимум равен 0,02 мкг, а предельное разбавление раствора 2 500 000 см^3/г.

7. Капельная реакция на никель с диметилглиоксимом позволяет обнаружить 0,0625 мкг никеля в капле, объемом 0,05 см^3. Вычислить предельное разбавление.

8. Минимальный объем раствора, необходимый для открытия NH_4^+ реактивом Несслера, равен 5 см^3. Вычислить открываемый минимум, если предельное разбавление ионов NH_4^+ в растворе составляет 20 000 000 см^3/г.

9. Ион PO_4^{3-} определяется из 0,005 *M* раствора фосфата натрия действием ацетата свинца в объеме 0,003 см^3. Рассчитать открываемый минимум иона PO_4^{3-}.

10.В дм^3 воды содержится 0,5 г Cu^{2+}. Открываемый минимум иона Cu^{2+} с гидроксидом аммония - 0,2 мкг. Рассчитать минимальный объем раствора, содержащего открываемый минимум определяемого иона.

11.Открываемый минимум ионов Pb^{2+} с KJ в уксуснокислой среде 0,07 мкг в объеме 0,05 см^3. Вычислить предельную концентрацию и предельное разбавление исследуемого раствора.

12.Ион Ag^+ с хроматом калия определяется из объема 0,001 см^3 0,02 *M* раствора нитрата серебра. Найти предельное разбавление и открываемый минимум исследуемого раствора.

13. Открываемый минимум реакции иона калия с кобальтинитритом натрия составляет 0,12 мкг. Предельная концентрация раствора равна 1:8000 г/см^3. Вычислить минимальный объем.

14. Чему равен открываемый минимум реакции обнаружения иона кальция в виде оксалата, если она удается с 0,001 см^3 0,001 *M* раствора хлорида кальция?

15.Вычислить V_{min} для реакции иона CrO_4^{2-} с карбазидом, если открываемый минимум этой реакции - 0,25 мкг, а предельная концентрация - $1/2 \cdot 10^{-5}$ г/см^3.

16.Предельная концентрация иона CNS^- в реакции с нитроном составляет 1:1000 г/см^3, минимальный объем - 0,001 см^3. Найти открываемый минимум.

2. Гравиметрический анализ

Гравиметрический анализ основан на определении массы вещества с помощью взвешивания. Определяемый компонент выделяют обычно отгонкой или осаждением.

В *методах осаждения* полученный осадок фильтруют, промывают, высушивают (прокаливают) и взвешивают. По массе полученного соединения вычисляют содержание определяемого компонента.

Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают (*осаждаемая форма*), должно удовлетворять ряду требований:

1. растворимость осадка должна быть настолько малой, чтобы осаждение было количественным;
2. полученный осадок должен быть чистым и легкофильтруемым (крупнокристаллическим, если осадок кристаллический, и хорошо скоагулированным, если он аморфный).

Промытые осадки (кристаллические и аморфные) переводят в гравиметрическую форму, *в виде которой* производят *взвешивание*.

Гравиметрическую форму получают из формы осаждения либо высушиванием осадка до постоянной массы на фильтре с пористым дном, либо прокаливанием осадка до постоянной массы в фарфоровым тигле.

Цель гравиметрического анализа – точное (до постоянной массы) взвешивание гравиметрической формы, а затем расчет результата.

Индивидуальная работа на тему «Гравиметрический анализ» включает: расчет навески анализируемого образца для случаев образования аморфного и кристаллического осадков; расчет осадителя; гравиметрический фактор, его вычисление; вычисление результатов гравиметрического анализа.

Пользуясь данными таблицы 1
написать:

- уравнения реакции, используемых при проведении анализа;

рассчитать:

- величину пробы для анализа (г);
- количество осадителя (мл);
- величину аналитического множителя (фактор пересчета);
- содержание определяемого вещества (или элемента) в анализируемом объекте (г или %).

Пример решения (задача 47, табл.1)

1. Расчет величины пробы.

При расчете навески учитывают характер осадка – кристаллический или аморфный.

Опытом установлено, что при микроанализе оптимальное количество осадка (гравиметрической формы) в случае кристаллических осадков составляет около 0,5г, а в случаях объемных аморфных осадков - около 0,1-0,3г.

Гидроксид железа (осаждаемая форма) – аморфный осадок. Желательно, чтобы масса его после полного высушивания была в пределах 0,1-0,3г. Возьмем среднюю величину – 0,15г.

Напишем уравнения реакций, используемых при проведении анализа.

Получение осаждаемой формы:

$$FeCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl \qquad (2.1)$$

Получение гравиметрической формы:

$$2Fe(OH)_3 \underset{\text{(осаждаемая форма, аморфный осадок)}}{\xrightarrow{t^o}} Fe_2O_3 \underset{\text{(гравиметрическая форма осадка)}}{} + 3H_2O \qquad (2.2)$$

$FeCl_3$ – определяемое вещество (навеска) – уравнение (2.1).

Fe_2O_3 – гравиметрическая форма осадка – уравнение (2.2). Т.к. для получения 1 моля Fe_2O_3 необходимо 2 моля $Fe(OH)_3$, то, соответственно и для получения 2 молей $Fe(OH)_3$ необходимо 2 моля $FeCl_3$.

Согласно данным задачи гравиметрическую форму Fe_2O_3 получают, используя для этих целей анализируемый объект, состоящий из $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Вычисляем, сколько надо было бы взять исследуемого вещества, если бы оно целиком состояло из $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, чтобы получить 0,15г Fe_2O_3 (гравиметрическая форма осадка):

$$2FeCl_3 \cdot 6H_2O \longrightarrow Fe_2O_3$$

определяемое вещество	гравиметрическая форма осадка
2 моль (M=540,4)	*1 моль* (M=159,7)

Составляем пропорцию:

540,4 – 159,7

a – 0,15

$$a = \frac{540,4 \cdot 0,15}{159,7} = 0,5076\text{г}.$$

Учитывая, что исследуемое вещество содержит около 75% хлорида железа, следует навеску увеличивать из расчета:

0,5076 – 75%

m – 100%

$$m = \frac{0{,}5076 \cdot 100}{75} = 0{,}6768\,\text{г}.$$

Таким образом, навеска должна быть равной 0,6768г.

Исходя из сказанного, навеску можно рассчитывать по формулам:

а) для аморфных осадков:

$$a = \frac{x \cdot M\,(\textit{определяемого вещества})}{y \cdot M\,(\textit{весовой формы осадка})} \cdot 0{,}15 \qquad (2.4)$$

б) для кристаллических осадков:

$$a = \frac{x \cdot M\,(\textit{определяемого вещества})}{y \cdot M\,(\textit{весовой формы осадка})} \cdot 0{,}5 \qquad (2.5)$$

где x и y – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакций перехода определяемого вещества (x) в форму осаждения и далее в весовую форму (y).

2. Расчет количества осадителя.

Рассчитываем количество осадителя – 3%-ного раствора $AgNO_3$.

Ранее (п.1) рассчитано, что в навеске (m) содержится a = 0,5076 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Из уравнения реакции:

$$FeCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl \qquad (2.6)$$

осаждаемое вещество	определяемое вещество
1 моль	*3 моль*

видно, что на 1 моль $FeCl_3$ (141,8 г) требуется 3 моль NH_4OH (105 г), отсюда:

141,8 — 105
0,5076 — x

$$x = \frac{0{,}5076 \cdot 105}{141{,}8} = 0{,}3759\text{г}.$$

Приняв плотность 4%-ного раствора гидроксида аммония равной единице, рассчитаем, в каком объеме этого раствора содержится требуемое количество NH_4OH:

4г — 100мл
0,3759г — y

$$y = \frac{0{,}3759 \cdot 100}{4} = 9{,}4\ \text{мл}$$

Учитывая необходимость избытка осадителя в 1,5 раза, нужно взять для анализа V = 9,4 · 1,5 = 14 мл 4%-ного раствора NH_4OH.

3. Расчет величины аналитического множителя (фактор пересчета)

В рассматриваемом примере определяемым веществом является Fe. Согласно предлагаемой схеме анализа

$$FeCl_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \text{ (осаждаемая форма)} \rightarrow Fe_2O_3 \text{ (гравиметрическая форма)} \qquad (2.7)$$

гравиметрическая форма представлена Fe_2O_3.

Тогда фактор пересчета ($Ф$) можно записать, как отношение молярной (атомной) массы определяемого вещества (элемента) к молярной массе осадка (гравиметрической формы):

$$Ф = \frac{2 \cdot A_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}} = \frac{2 \cdot 55{,}85}{159{,}7} = 0{,}6994 \qquad (2.8)$$

4. Расчет содержания определяемого вещества (или элемента) в анализируемом объекте (в г и %).

Если предлагается определить абсолютное количество того или иного вещества (элемента) в граммах, то в этом случае вычисление результатов анализа сводится к умножению найденной массы осадка (весовая форма) на соответствующий фактор пересчета. В нашем примере

$$A = Ф \cdot B = 0{,}1452 \cdot 0{,}6994 = 0{,}1016 \text{ г.} \qquad (2.9)$$

При анализах, имеющих практическое значение, пользуются обычно не абсолютным значением определяемого вещества (элемента), а процентным содержанием его в анализируемой пробе

$$C,\% = B \cdot Ф \cdot 100 / a = 0{,}1452 \cdot 0{,}6994 \cdot 100 / 0{,}6768 = 15\%. \qquad (2.10)$$

Таблица 1

№	Анализируемый объект	Определяемое вещество	Предлагаемая схема анализа	Осадитель	Вес весовой формы	Осаждаемая форма осадка
1	2	3	4	5	6	7
17	Квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, содержащие 10% пустой породы	Al	$Al \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3$	10%-ный раствор аммиака	0,2851	аморфная
18	Галенит PbS, содержащий 5% свинца	Pb	$Pb \rightarrow PbSO_4 \rightarrow PbSO_4$	3*M* раствор серной кислоты	0,4281	кристаллическая
19	Технический хлорид Al, содержащий около 70% основного вещества	Al	$Al \rightarrow Al(C_9H_6NO)_3 \rightarrow Al_2O_3$	1%-ный оксихинолин HC_9H_6NO	0,3000	аморфная

1	2	3	4	5	6	7
20	Карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, содержащий около 70% основного вещества	Mg	$Mg \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow \rightarrow Mg_2P_2O_7$	25% -ный раствор $(NH_4)_2HPO_4$	0,2951	аморфная
21	Железоаммонийные квасцы $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, содержащие около 30% железа	Fe_2O_3	$Fe \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3$	5 *M* раствор аммиака	0,2253	аморфная
22	Технический хлорид бария, содержащий около 15% примесей	Ba	$Ba \rightarrow BaSO_4 \rightarrow BaSO_4$	1*M* раствор серной кислоты	0,4823	кристаллическая
23	Магнезий $MgCO_3$, содержащий около 50% примесей	MgO	$Mg \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow \rightarrow Mg_2P_2O_7$	20% - ный раствор $(NH_4)_2HPO_4$	0,3849	аморфная
24	Технический хлорид калия, содержащий около 5% примесей	Cl	$Cl \rightarrow AgCl \rightarrow AgCl$	0,1 *M* раствор нитрата серебра	0,1435	аморфная
25	Шенит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, содержащий около 50% пустой породы	SO_2	$SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \rightarrow BaSO_4$	Раствор $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ с титром T=0,1263 г/мл	0,1515	кристаллическая
26	Криолит $AlF_3 \cdot 3NaF$, содержащий 10% алюминия	Al	$Al \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3$	20% - ный раствор аммиака	0,1617	аморфная
27	Гашеная известь $Ca(OH)_2$, содержащая около 20% примесей	Ca	$Ca \rightarrow CaC_2O_4 \rightarrow CaO$	5% - ный раствор $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	0,4581	кристаллическая
28	Сернистое железо FeS, содержащий около 40% серы	S	$S \rightarrow BaSO_4 \rightarrow BaSO_4$	10% - ный раствор $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,4616	кристаллическая
29	Рутил TiO_2, содержащий около 6% TiO_2	Ti	$Ti \rightarrow TiO(OH)_2 \rightarrow TiO_2$	10%-ный раствор аммиака	0,0985	аморфная
30	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, содержащий около 75 % основного вещества	Fe	$FeCl_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3$	4%-ный раствор аммиака NH_4OH	0,1452	аморфная
31	Техническая соль Мора $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, содержащая 20% примесей	Fe	$Fe \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3$	5 *M* раствор аммиака	0,1438	аморфная
32	KCl, содержащий около 85% основного вещества	KCl	$KCl \rightarrow AgCl \rightarrow AgCl$	2% - ный раствор $AgNO_3$	0,1488	аморфная

1	2	3	4	5	6	7
33	$AlCl_3$, содержащий около 20% основного вещества	$AlCl_3$	$AlCl_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3$	2 *M* раствор аммиака	0,1420	аморфная
34	Мрамор $CaCO_3$, содержащий 15% примесей	Ca	$CaCO_3 \rightarrow CaC_2O_4 \rightarrow CaO$	5 *M* раствор щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$	0,2163	кристаллическая
35	Техническое азотнокислое железо $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, содержащее около 12% примесей	Fe	$Fe \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3$	3 *M* раствор аммиака	0,2589	аморфная
36	Технический $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, содержащий около 5% примесей	$MgSO_4$	$Mg \rightarrow MgNH_4PO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7$	1 *M* раствор Na_2HPO_4	0,2488	аморфная
37	Железоаммониевые квасцы $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, содержащие 8% железа	FeO	$Fe \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3$	5% - ный раствор аммиака	0,1123	аморфная
38	Пирит FeS_2, содержащий около 30% серы	SO_4^{2-}	$S \rightarrow BaSO_4 \rightarrow BaSO_4$	5% - ный раствор $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,3156	кристаллическая
39	Фосфат $(NH_4)_3PO_4$, содержащий около 15% примесей	P_2O_5	$P \rightarrow MgNH_4PO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7$	0,5 *M* раствор $MgCl_2$	0,0552	аморфная
40	Каинит $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$, содержащий 40% примесей	Cl	$Cl \rightarrow AgCl \rightarrow AgCl$	0,2 *M* раствор $AgNO_3$	0,2232	аморфная
41	Кальцит $CoCO_3$, содержащий около 80% примесей	Co	$CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CaO$	10% - ный раствор $CaCl_2$	0,3421	кристаллическая
42	Монацит, содержащий около 5% основного вещества тория (Th)	Th	$Th \rightarrow Th(C_2O_4)_2 \rightarrow ThO_2$	10% - ный раствор $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	0,4218	кристаллическая
43	Рутил TiO_2, содержащий около 80% примесей	TiO_2	$Ti \rightarrow TiO(OH)_2 \rightarrow TiO_2$	20% - ный раствор аммиака	0,0414	аморфная
44	Глазерит $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$, содержащий около 5% примесей	SO_2	$SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \rightarrow BaSO_4$	10% - ный раствор $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,4423	кристаллическая
45	Берилл-А ($Al_2O_3 \cdot 3BeO \cdot 6SiO_2$), содержащий около 50% пустой породы	Be	$Be \rightarrow Be(OH)_2 \rightarrow BeO$	Концентрированный раствор аммиака (15,7*M*)	0,1283	аморфная

1	2	3	4	5	6	7
46	Мрамор $CaCO_3$, содержащий около 20% примесей	$CaCO_3$	$CaCO_3 \rightarrow CaC_2O_4 \rightarrow CaO$	0,2*M* раствор щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$	0,5000	кристаллическая
47	NaCl, содержащий около 35% основного вещества	NaCl	$NaCl \rightarrow AgCl \rightarrow AgCl$	3% - ный раствор $AgNO_3$	0,1448	аморфная

Коллоквиум 1

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

2. Общая характеристика гравиметрического анализа. Стадии гравиметрических определений: осаждение, промывание, просушивание, прокаливание осадка.
3. Требования к реакциям осаждения, применяемым в гравиметрии.
4. Осаждаемая форма, требования к ней. Получение осаждаемой формы в случае образования кристаллических и аморфных осадков. Влияние одноименных и посторонних ионов, pH и комплексообразования на полноту осаждения.
5. Условия промывания осадков. Выбор промывной жидкости. Промывание осадков декантацией. Преимущества этого способа промывания по сравнению с промыванием осадка на фильтре.
6. Весовая форма, требования к ней. Условия получения весовой формы из осаждаемой.
7. Гравиметрический метод определения железа.
8. Значение гравиметрического метода анализа, как одного из арбитражных методов анализа.

Литература

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия, Аналитика 2. Количественный анализ. М., 2001г., с. 38 – 59.
2. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. Часть 2. Количественный анализ. М., 1982г., с.131 – 139.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979г.
4. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М., 1972г., с.65 – 119.

3. Титриметрический анализ

Титриметрический анализ основан на *точном измерении объема реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом.*

В титриметрическом анализе используют так называемые *рабочие титрованнные растворы или титранты*, концентрация, или, иначе говоря, *титр* которых точно известен.

Титром называют *количество граммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора.*

Сам процесс постепенного приливания титрованного раствора к раствору анализируемого вещества называют *титрованием*.

При титровании употребляют не избыток реактива, а количество его, химически эквивалентное определяемому веществу, т.е. *точно отвечающее уравнению реакции.* Поэтому в ходе титрования необходимо установить момент окончания реакции или, как говорят, определить *точку эквивалентности.* Обычно ее устанавливают по изменению окраски индикатора.

Достигнув точки эквивалентности, титрование прекращают. По затраченному объему реактива (титранта) и его концентрации вычисляют результаты анализа.

По типу используемых химических реакций титриметрические методы анализа разделяют на три группы:

1. методы, основанные на реакциях обмена;
2. методы, основанные на реакциях окисления – восстановления;
3. методы, основанные на реакциях комплексообразования.

К первой группе относятся методы нейтрализации и осаждения, ко второй – различные окислительно – восстановительные методы, а к третьей – методы, использующие комплексообразование в растворах электролитов.

3.1. Кислотно – основное титрование (метод нейтрализации)

Метод нейтрализации применяется для определения содержания различных кислот, оснований, кислых и гидролизующихся солей. В основе метода лежит реакция:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Кривые титрования метода нейтрализации

В процессе титрования растворов кислот или оснований *pH* титруемого раствора непрерывно меняется. График зависимости *pH* раствора от количества прибавленного титранта носит название *кривой титрования.* Кривые титрования дают возможность проследить изменение *pH* раствора в различные моменты титрования, изучить влияние температуры и концен-

трации реагирующих веществ на процесс нейтрализации, установить конец титрования и помогают сделать правильный выбор индикатора.

Построение кривой титрование сводится к вычислению *pH* и концентрации титруемого вещества, соли и избыточного титранта в точках, когда к 100 мл титруемого раствора прибавлено 0; 10; 50; 90; 99; 100; 101; 110; 150; 200 мл титранта. Полученные данные наносят на график, на оси абсцисс которого отложен объем прибавленного титранта, а на оси ординат – соответствующее ему значение *pH*, причем *pH* 14 должно находиться в начале координат, а *pH* 0 – вверху оси ординат. Полученные точки соединяют плавной кривой. Рекомендуемый масштаб изображения: по оси *x* 1 см соответствует 10 мл, а по оси *y* – одной единице *pH*.

pH рассчитывают по формулам, приведенным в табл.3.

Индивидуальная работа на тему «Метод нейтрализации» включает:

расчет, построение и анализ кривых метода нейтрализации;

выбор индикатора по значению pH в точке эквивалентности.

3.1.1. Кривые титрования

Рассчитать и построить кривую титрования 100мл раствора указанного вещества. Разбавление раствора при титровании не учитывать. Использовать данные таблицы 2. Указать величину скачка и значение *pH* в точке эквивалентности.

Пример решения (задача 78, табл. 2)

Рассчитать и построить кривую титрования. Водный раствор гидразина – слабое основание. Константа диссоциации $K = 9{,}8 \cdot 10^{-7}$ (табл.2), $pK = -\lg K = -\lg 9{,}8 \cdot 10^{-7} = 6{,}01$. Для построения кривой титрования слабого основания и сильной кислоты рассчитаем значения *pH*, соответствующие различным моментам титрования.

3.1.2. Расчет значения pH в начальной точке кривой титрования.

Рассчитаем значение *pH* исходного раствора гидразина с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л по формуле 2, табл. 3. данного пособия. Это значение соответствует первой точке при построении кривой титрования:

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{\text{MeOH}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{MeOH}}$$

3.1.3. Расчет значений pH в процессе титрования.

До наступления точки эквивалентности (Т.Э) в тируемом растворе вследствие протекающей реакции нейтрализации находится слабое основание и его соль, причем по мере добавления кислоты изменяется их соотношение. Очевидно, что в процессе титрования раствор до точки эквивалентности является буферной смесью (слабое основание – *MeOH* и соль *MeL*),

Таблица 2

№ п/п	Титруемое вещество				Рабочий раствор
	название	формула	концентрация	$K_д$	
1	2	3	4	5	6
48	Циановая кислота	HCNO	0,15 *M*	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	0,15 *M* KOH
49	Салициловая кислота	$C_6H_4OHCOOH$	0,10 *M*	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	0,10 *M* NaOH
50	Хлористоводородная кислота	HCl	0,20 *M*	—	0,20 *M* NaOH
51	Нитробензойная кислота	$C_6H_4(NO_2)CO_2H$	0,10 *M*	$6{,}8 \cdot 10^{-3}$	0,10 *M* KOH
52	Молибденовая кислота	$H_2Mo_2O_7$	0,20 *M*	$9{,}5 \cdot 10^{-6}$	0,20 *M* KOH
53	Гидроксид натрия	NaOH	0,04 *M*	—	0,04 *M* HNO_3
54	Трихлоруксусная кислота	CCl_3COOH	0,04 *M*	$2{,}0 \cdot 10^{-1}$	0,04 *M* KOH
55	Триметилуксусная кислота	$(CH_3)_3CCOOH$	0,05 *M*	$7{,}4 \cdot 10^{-6}$	0,05 *M* KOH
56	Валерьяновая кислота	$CH_3(NH_2)_3COOH$	0,30 *M*	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	0,30 *M* HNO_3
57	Бензойная кислота	C_6H_5COOH	0,10 *M*	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$	0,10 *M* KOH
58	Фтористоводородная кислота	HF	0,10 *M*	—	0,1 *M* NaOH
59	Азотная кислота	HNO_3	0,02 *M*	—	0,02 *M* KOH
60	Гидроксид калия	KOH	0,10 *M*	—	0,10 *M* HCl
61	Раствор аммиака	$NH_3 \cdot H_2O$	0,15 *M*	$1{,}76 \cdot 10^{-5}$	0,15 *M* HNO_3
62	Пропионовая кислота	CH_3CH_2COOH	0,02 *M*	$1{,}35 \cdot 10^{-5}$	0,02 *M* KOH
63	Дихлоруксусная кислота	$CHCl_2COOH$	0,12 *M*	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	0,12 *M* KOH
64	Анилин	$C_6H_5NH_2+H_2O$	0,15 *M*	$4{,}2 \cdot 10^{-10}$	0,15 *M* HNO_3
65	Пропионовая кислота	CH_3CH_2COOH	0,05 *M*	$1{,}35 \cdot 10^{-5}$	0,05*M* NaOH
66	Диметиламин	$(CH_3)_2NH+H_2O$	0,10 *M*	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	0,10 *M* HCl
67	Муравьиная кислота	HCOOH	0,02 *M*	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	0,02 *M* KOH
68	Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH+H_2O$	0,08 *M*	$9{,}6 \cdot 10^{-4}$	0,08 *M* HNO_3
69	Хлорноватистая кислота	HClO	0,30 *M*	$5{,}0 \cdot 10^{-8}$	0,30 *M* NaOH
70	Пиридин	$C_6H_5N+ H_2O$	0,15 *M*	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	0,15 *M* HCl
71	Бензойная кислота	C_6H_5COOH	0,2 *M*	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$	0,2 *M* NaOH
72	Гидроокись серебра	AgOH	0,1 *M*	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,1 *M* HNO_3
73	Уксусная кислота	CH_3COOH	0,02 *M*	$1{,}74 \cdot 10^{-5}$	0,02 *M* KOH
74	Триметиламин	$(CH_3)_3N + H_2O$	0,05 *M*	$8{,}1 \cdot 10^{-5}$	0,05 *M* HCl
75	Глюконовая кислота	$(CH_2)_6N_4+H_2O$	0,15 *M*	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	0,015*M* NaOH
76	Фенилгидразин	$C_6H_5NHNH_2+H_2O$	0,30 *M*	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$	0,30 *M* HNO_3
77	Акриловая кислота	C_2H_3COOH	0,10 *M*	$5{,}5 \cdot 10^{-5}$	0,10 *M* KOH
78	Гидразин	$N_2H_4 \cdot H_2O$	0,20 *M*	$9{,}8 \cdot 10^{-7}$	0,20 *M* HCl

Примечание: $K_д$ – константа диссоциации. Приведены значения $K_д$ из справочника Лурье. В таблице приведена молярная концентрация эквивалента для всех используемых веществ.

что определяет медленное и постепенное изменение *pH* в процессе титрования. Расчет *pH* проводится по формуле 6, табл.3.

а) При нейтрализации гидразина на 10% (10мл) в растворе остается 90% гидразина (90мл) и образуется 10% соли:

$$pH = 14 - pK_{MeOH} + \lg\frac{C_{MeOH}}{C_{MeL}} = 14 - 6{,}01 + \lg\frac{90}{10} = 8{,}95;$$

б) при нейтрализации гидразина на 50%:

pH = 14 – 6,01 + lg 50/50 = 7,99 ;

в) при нейтрализации гидразина на 70%:

pH = 14 – 6,01 +lg 30/70 = 7,65 ;

г) при нейтрализации гидразина на 90%:

pH = 14 – 6,01 + lg10/90 = 7,03 ;

д) при нейтрализации гидразина на 99,9%, т.е. когда в растворе остается только 0,1мл гидразина и образуется 99,9% соли:

pH = 14 – 6,01 + lg 0,1/99,9 = 5 ;

е) в Т.Э. величина *pH* раствора определяется образующейся солью. В данном случае – соль слабого основания и сильной кислоты. Для расчета значения *pH* в Т.Э. пользуемся формулой 4. табл. 3 данного пособия:

$$pH_{Т.Э.}=7–1/2pK_{MeOH} –1/2\ \lg C_{MeL}=7–1/2\cdot 6{,}10–1/2\ \lg 0{,}2= 4{,}35\ ;$$

ж) после Т.Э., когда в растворе полностью оттитрован гидразин, добавление сильной кислоты ведет к дальнейшему уменьшению *pH*. Кислотность раствора обусловлена избыточной кислотой. Изменение *pH* за счет гидролиза можно пренебречь, так как присутствие кислоты подавляет гидролиз. Если после Т.Э. введено, например, 0,1 мл 0,2 *M* HCl (0,1%) в 100 мл раствора (объем для простоты считаем постоянным), то концентрация раствора по HCl будет равной:

$$0{,}1\text{мл}\cdot 0{,}2\text{мл} = 100\text{мл}\cdot x \qquad x=0{,}0002\ M$$

$$pH = -\lg 0{,}0002 = -\lg 2\cdot 10^{-4} = 3{,}7$$

з) при введении после Т.Э. 10 мл (10%) кислоты

$$10\text{мл}\cdot 0{,}2M = 100\text{мл}\cdot x \qquad x=0{,}02\ M$$

$$pH = -\lg 0{,}02 = 1{,}7$$

и) При введении после Т.Э. 50 мл (50%) кислоты

$$50\text{мл}\cdot 0{,}2M = 100\text{мл}\cdot x \qquad x=0{,}1\ M$$

$$pH = -\lg 0{,}1 = 1$$

На основании полученных данных строим кривую титрования гидразина сильной кислотой (рис.1)

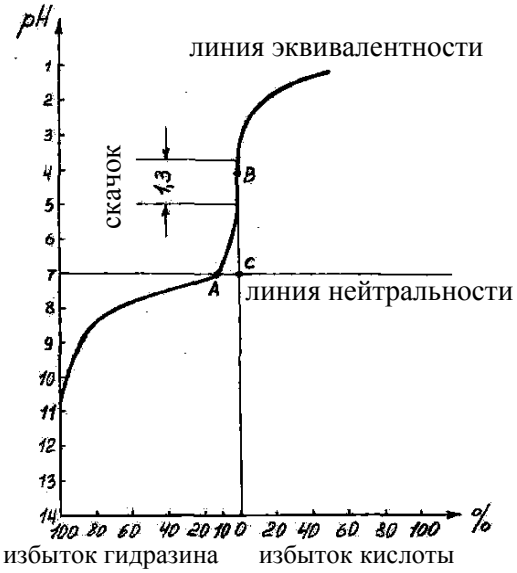

Рис. 1. Кривая тирования 100мл 0,2 *M* раствора $N_2H_4 \cdot H_2O$ 0,2 *M* раствором HCl.
A – точка нейтрализации; *B* – эквивалентная точка (4,35);
C – точка пересечения линии нейтральности с линией эквивалентности.

3.1.4. Область скачка на кривой титрования

Область скачка на кривой титрования находится в пределах *pH* 5-3,7.
Величина скачка титрования равна 1,3.
Значение *pH* в Т.Э. – $pH_{\text{Т.Э.}}$ 4,35.

Таблица 3

Формулы для вычисления *pH* растворов

1	Слабая кислота HA	$pH = 1/2\ pK_{HA} - ½ \lg C_{HA}$
2	Слабое основание MeOH	$pH = 14 - 1/2 pK_{MeOH} + 1/2 \cdot \lg C_{MeOH}$
3	Соль слабой кислоты и сильного основания KA	$pH = 7 + 1/2\ pK_{HA} + 1/2 \lg C_{KA}$
4	Соль слабого основания и сильной кислоты MeL	$pH = 7 - 1/2 pK_{MeOH} - 1/2 \cdot \lg C_{MeL}$
5	Смесь слабой кислоты и ее соли HA + KA (кислотный буфер)	$pH = pK_{HA} - \lg \frac{C_{HA}}{C_{KA}}$
6	Смесь слабого основания и его соли MeOH + MeL (щелочной буфер)	$pH = 14 - pK_{MeOH} + \lg C_{MeOH}/C_{MeL}$
7	Сильная кислота	$pH = -\lg C_{HA}$
8	Сильное основание	$pH = 14 + \lg C_{MeOH}$
9	Соль, образованная слабой кислотой (HA) и слабым основанием (MeOH)	$pH = 7+1/2pK_{HA} + 1/2pK_{MeOH}$

Примечание: *K* – константа диссоциации кислоты HA;
C – концентрация кислоты (основания, соли), моль/л.
Формулы применимы для слабых кислот и оснований, для которых $K << C$.

3.1.5. Выбор индикатора при кислотно – основном титровании

Момент эквивалентности или, вернее, конец титрования большей частью определяют с помощью индикаторов. В качестве индикаторов часто используют органические вещества (слабые электролиты), обладающие кислыми или основными свойствами. Окраска каждого из индикаторов изменяется в пределах определенного узкого интервала *pH*, причем этот интервал зависит только от свойств данного индикатора и совершенно не зависит от природы реагирующих между собой кислот и оснований.

В пределах интервала перехода наиболее резкое изменение окраски индикатора наблюдается при определенном значении *pH*, которое является показателем титрования и обозначается *pT*. Величина *pT* находится приблизительно в середине интервала перехода и представляет собой примерно среднее значение из двух параллельных значений *pH*, характеризующих интервал перехода. Например: для метилового красного с *pH* интервала перехода 4,2–6,3 , $pT = \frac{4,2+6,3}{2} = 5,25$; для фенолфталеина с *pH* интервала перехода 8,2–10 , $pT = \frac{8,2+10}{2} = 9,1$

Чтобы конец реакции был определен наиболее точно, необходимо выбрать такой индикатор, *pH* интервала перехода которого (или *pT*) ближе всего совпадал бы с *pH* титруемого раствора в момент эквивалентности.

Для случая титрования, например, гидразина хлористоводородной кислотой, когда *pH* раствора в Т.Э. равен 4,35 , в качестве индикатора может быть взят ализариновый красный с *pT* 4,5 (табл.4). Пример решения задачи 31, табл.2).

Таблица 4

Индикатор	Интервал перехода *pH*	*pT*
Бензопурпурин	1,3 – 4,0	2,7
β - динитрофенол	2,4 –4,0	3,2
Метиловый желтый	2,9 – 4,0	3,5
Бромфеноловый синий	3,0 – 4,6	3,8
Ализариновый красный	3,7 – 5,2	4,5
α - динитрофенол	4,0 – 5,4	4,7
Декавид	4,0 – 6,4	5,2
α - нитрофенол	5,0 – 7,0	6
Нитразин желтый	6,0 – 7,0	6,5
Лакмус	6,0 – 8,0	7
Нейтральный красный	6,8 – 8,4	7,6
Крезоловый красный	7,2 – 8,8	8
Куркумин	7,4 – 9,2	8,3
Фенолфталеин	8,2 – 10	9
Тимолфталеин	9,3 – 10,5	10
Ализариновый желтый	10,0 – 12,0	11
Тропеолин 0	11,0 – 13,0	12

Коллоквиум 2

КИСЛОТНО - ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

(МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)

1. Понятие о кривых титрования. Построение кривых титрования сильных кислот и сильных оснований, сильных кислот и слабых оснований, слабых кислот и слабых оснований.
2. Способы установления конечной точки в кислотно-основном титровании. Кислотно-основные индикаторы. Интервал перехода окраски индикатора и показатель титрования (*pT*). Выбор индикатора по кривым титрования. Метиловый оранжевый и фенолфталеин как типичные представители кислотно – основных индикаторов. Индикаторная ошибка титрования.
3. Приготовление и установка концентрации рабочих раствор хлористоводородной кислоты и гидроксида натрия.
4. Использование кислотно – основного титрования в количественном анализе. Определение карбонатной жесткости воды. Анализ смеси щелочи и соды при их совместном присутствии. Определение условий титрования и выбор индикаторов в перечисленных случаях.

Литература

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. М., 2001г., с. 81 – 125.
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М., 1972г., с.232 – 291.
3. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. М., 1968г., с.261 – 341.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979г.
5. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. Часть 2. Количественный анализ. М., 1982г., с.44 – 75.

3.2. Окислительно – восстановительное титрование

В основе этого метода титриметрического анализа лежит взаимодействие веществ, сопровождающееся изменением степени окисления входящих в их состав элементов. Необходимым условием реакции является наличие разности потенциалов у реагирующих окислительно-восстановительных пар:

$$\lg K = \frac{(E_1^0 - E_2^0)n}{0{,}058} \quad (\text{при } 20^0\text{C}) \qquad (3.2.1)$$

где K – константа равновесия реакции окисления – восстановления;

E_1^0 и E_2^0 – стандартные окислительные потенциалы реагирующих пар;

n - общее число электронов окислительно – восстановительной реакции.

Чем больше K, тем более полно протекает химическая реакция.

Процесс титрования сопровождается изменением потенциала системы, которое сначала идет медленно, а около точки эквивалентности резко – скачком. В точке эквивалентности

$$E = \frac{aE_1^0 + вE_2^0}{a + в} \qquad (3.2.2)$$

где a и $в$ - стехиометрические коэффициенты

Момент эквивалентности фиксируется либо с помощью индикаторов, окисляющихся при определенном значении потенциала системы (с образованием окрашенных продуктов), либо с помощью индикаторов, дающих специфические реакции с титруемым веществом или с титрантом. Существует также безиндикаторное титрование, если титрант – окрашенное вещество.

Индивидуальная работа на тему «Окислительно-восстановительное титрование» включает: расчет, построение и анализ кривых титрования в оксидиметрии; выбор индикаторов.

1. Кривые титрования

Каждый процесс окисления – восстановления можно изобразить графически в виде кривой, которая показывает, как изменяется окислительно–восстановительный потенциал в процессе титрования.

В следующих примерах (табл.4) рассчитать и построить кривую титрования 100мл указанного вещества. Разбавление раствора при титровании в расчетах можно не учитывать. Концентрацию ионов водорода принять равной 1моль/л (молярная концентрация эквивалента).

Пример решения (задача 109, табл.5)

Взаимодействие $V_2(SO_4)_3$ с $KClO_3$ протекает по уравнению:

$$3\ V_2(SO_4)_3 + KClO_3 + 3H_2O \rightleftarrows 6VOSO_4 + KCl + 3H_2SO_4$$

$$V^{+3} + H_2O - 1\bar{e} \rightarrow VO^{2+} + 2H^+$$

$$\underline{ClO_3^- + 6H^+ + 6\bar{e} \rightarrow Cl^- + 3H_2O}$$

$$6V^{+3} + ClO_3^- + 3H_2O \rightarrow 6VO^{2+} + Cl^- + 6H^+$$

Таблица 5

№ п/п	Титруемое вещество		Рабочий раствор	
79	$FeSO_4$	0,10 *M*	$KMnO_4$	0,10 *M*
80	$Sn(NO_3)_2$	0,10 *M*	KJO_3	0,10 *M*
81	$H_2C_2O_4$	0,10 *M*	$KMnO_4$	0,10 *M*
82	VCl_3	0,10 *M*	$FeCl_3$	0,10 *M*
83	$HAsO_2$	0,10 *M*	$KClO_3$	0,10 *M*
84	$W(NO_3)_3$	0,10 *M*	KJO_3	0,10 *M*
85	$V_2(SO_4)_3$	0,10 *M*	$K_2Cr_2O_7$	0,10 *M*
86	$FeCl_3$	0,10 *M*	$SnCl_2$	0,10 *M*
87	$Ti_2(SO_4)_3$	0,10 *M*	$Fe_2(SO_4)_3$	0,10 *M*
88	$FeSO_4$	0,10 *M*	$Ce(SO_4)_2$	0,10 *M*
89	$VOSO_4$	0,10 *M*	$KMnO_4$	0,10 *M*
90	$UO_2(SO_4)$	0,10 *M*	$CrSO_4$	0,10 *M*
91	UCl_4	0,10 *M*	$K_2Cr_2O_7$	0,10 *M*
92	$U(SO_4)_2$	0,10 *M*	$Ce(SO_4)_2$	0,10 *M*
93	$Ti_2(SO_4)_3$	0,10 *M*	$KMnO_4$	0,10 *M*
94	H_2SO_3	0,10 *M*	$FeCl_3$	0,10 *M*
95	$H_2C_2O_4$	0,10 *M*	$K_2Cr_2O_7$	0,10 *M*
96	$FeSO_4$	0,10 *M*	$K_2Cr_2O_7$	0,10 *M*
97	KBr	0,10 *M*	$K_2Cr_2O_7$	0,10 *M*
98	$HAsO_2$	0,10 *M*	$KClO_3$	0,10 *M*
99	$W(NO_3)_3$	0,10 *M*	KJO_3	0,10 *M*
100	VCl_3	0,10 *M*	KJO_3	0,10 *M*
101	KBr	0,10 *M*	KJO_3	0,10 *M*
102	VSO_4	0,10 *M*	$KMnO_4$	0,10 *M*
103	H_2SO_3	0,10 *M*	$KbrO_3$	0,10 *M*
104	H_2SO_3	0,10 *M*	$KMnO_4$	0,10 *M*
105	$Cr_2(SO_4)_3$	0,10 *M*	PbO_2	0,10 *M*
106	HNO_2	0,10 *M*	Br_2	0,10 *M*
107	$FeSO_4$	0,10 *M*	MnO_2	0,10 *M*
108	$W(NO_3)_3$	0,10 *M*	J_2	0,10 *M*
109	$V_2(SO_4)_3$	0,10 *M*	$KClO_3$	0,10 *M*

Примечание: концентрации веществ – моль/л (молярная концентрация эквивалента).

В любой из моментов титрования раствор всегда содержит две окислительно – восстановительные пары: VO^{2+}/V^{3+} и ClO_3^-/Cl^-. Следовательно, для вычисления величин Е имеются два уравнения:

$$E_{VO^{2+}/V^{3+}} = 0{,}337 + \frac{0{,}058}{1}\lg\frac{[VO^{2+}]}{[V^{3+}]} \qquad (3.2.3)$$

$$E_{ClO_3^-/Cl^-} = 1{,}45 + \frac{0{,}058}{6}\lg\frac{[ClO_3^-]}{[Cl^-]} \qquad (3.2.4)$$

Значения стандартных потенциалов для некоторых окислительно–восстановительных пар даны в табл. 6.

Концентрация ионов водорода в уравнениях опущена, так как $[H^+]$=1 моль/л.

1. До наступления точки эквивалентности (Т.Э.), когда в системе присутствует избыток титруемого вещества, окислительно-восстановительный потенциал рассчитываем по уравнению Нернста для титруемой системы (уравнение 3). Для ускорения расчет начнем с того момента, когда уже оттитровано 50% $V_2(SO_4)_3$. Очевидно, что в рассматриваемый момент только 50% V^{3+} - ионов, находящихся в 100 мл взятого раствора, перешло в VO^{2+}. Отсюда,

$$E = 0{,}337 + \frac{0{,}058}{1}\lg\frac{50}{50} = 0{,}337 \text{ В}.$$

Поскольку в уравнении Нернста входит отношение концентраций $[VO^{2+}]/[V^{3+}]$, то его можно заменить равным по величине отношением объемов оттитрованной и неоттитрованной части исследуемого раствора, мл.

2 Оттитровано 90% $V_2(SO)_3$ (осталось не оттитрованным 10мл раствора):

$$E = 0{,}337 + \frac{0{,}058}{1}\lg\frac{90}{10} = 0{,}392 \text{ В}.$$

3. Оттитровано 99% $V_2(SO_4)_3$ (осталось не оттитрованным 1мл раствора):

$$E = 0{,}337 + \frac{0{,}058}{1}\lg\frac{99}{1} = 0{,}452 \text{ В}.$$

4. Начало скачка. Оттитровано 99,9% $V_2(SO)_3$ (осталось не оттитрованным 0,1 мл раствора):

$$E = 0{,}337 + \frac{0{,}058}{1}\lg\frac{99{,}9}{0{,}1} = 0{,}510 \text{ В}.$$

5. Точка эквивалентности. Оттитровано 100% $V_2(SO)_3$.
Рассчитываем по формуле (2):

$$E_{Т.Э.} = \frac{aE_1^0 + вE_2^0}{a + в} = \frac{1 \cdot 0{,}337 + 6 \cdot 1{,}45}{1+6} = 1{,}291 \text{ В}.$$

6. Конец скачка. После Т.Э. окислительно-восстановительный потенциал рассчитывается по формуле Нернста для системы ClO_3^-/Cl^-:

$$E_{ClO_3^-/Cl^-} = E^0_{ClO_3^-/Cl^-} + \frac{0{,}058}{6} \lg \frac{[ClO_3^-]}{[Cl^-]}$$

Если раствор перетитрован на 0,1% (в растворе находится 0,1 мл $KClO_3$), то

$$E = 1{,}45 + \frac{0{,}058}{6} \lg \frac{0{,}1}{100} = 1{,}421 \text{ В}.$$

Скачок потенциала на кривой титрования в эквивалентной области составляет 0,510 – 1,421 В и равен 0,911. Т.Э. не находится в середине скачка, так как в этой реакции стехиометрические коэффициенты не равны друг другу.

7. Раствор перетитрован на 10%:

$$E = 1{,}45 + \frac{0{,}058}{6} \lg \frac{10}{100} = 1{,}440 \text{ В}.$$

8. Раствор перетитрован на 50%:

$$E = 1{,}45 + \frac{0{,}058}{6} \lg \frac{50}{100} = 1{,}447 \text{ В}.$$

9 Раствор перетитрован на 100%:

$$E = 1{,}45 + \frac{0{,}058}{6} \lg \frac{100}{100} = 1{,}45 \text{ В}.$$

На основании полученных данных строим кривую титрования (рис. 2).

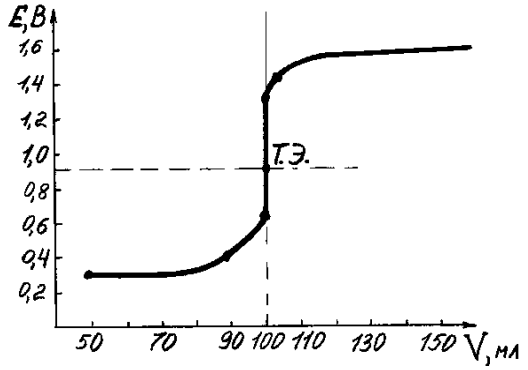

Рис. 2. Кривая титрования 100 мл 0,10 *М* раствора $V_2(SO_4)_3$ 0,1 *М* раствором $KClO_3$.

10. Константу равновесия реакции вычисляем по формуле (3.2):

$$\lg K = \frac{(E_1^0 - E_2^0)n}{0{,}058} = \frac{(1{,}45 - 0{,}337)\cdot 6}{0{,}058} \approx 115$$

$$K_{\text{р}} \sim 10^{115}.$$

Большая величина $K_{\text{р}}$ говорит о том , что процесс идет практически до конца.

Таблица 6

Стандартные окислительно – восстановительные потенциалы (E^0) при 25^0C

Окислительно – восстановительная пара	E^0, В
Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,77
MnO_4^-/Mn^{2+}	+1,51
Sn^{4+}/Sn^{2+}	+0,15
JO_3^{--}/J_2	+1,19
$CO_2/H_2C_2O_4$	-0,49
VO^{2+}/V^{3+}	+0,337
$H_3AsO_4/HAsO_2$	+0,56
ClO_3^-/Cl^-	+1,45
WO_3^0/W^{3+}	+0,26
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	+1,36
TiO^{2+}/Ti^{3+}	+0,10
$UO^{2+}{}_2/U^{4+}$	+0,33
Cr^{3+}/Cr^{2+}	-0,41
Ce^{4+}/Ce^{3+}	+1,44
SO_4^{2-}/H_2SO_3	+0,17
$Br_2/2Br^-$	+1,087
PbO_2/Pb^{2+}	+1,455
V^{3+}/V^{2+}	-0,255
H_2O_2/H_2O	+1,77
BrO_3^-/Br_2	+1,52
NO_3^-/HNO_2	+0,94
$MnO_2\downarrow/Mn^{2+}$	+1,23
$J_2/2J^-$	+0,62
$2CO_2\uparrow/H_2C_2O_4$	-0,49

2. Выбор индикатора

Конец титрования или момент эквивалентности большей частью определяют с помощью индикаторов, изменяющих свою окраску от избытка окислителя или восстановителя при окислительно – восстановительном потенциале, соответствующем эквивалентной точке.

В нашем примере, (задача 109, табл.5), большой скачок потенциала в эквивалентной области позволяет выбрать любой индикатор, потенциал которого E^0_{Ind} будет находиться в пределах 0,510 – 1,421 В. Чтобы ошибка определения была меньше, предпочтение нужно отдавать тому индикатору, потенциал которого ближе по значению к потенциалу в Т.Э.

В нашем примере потенциал в Т.Э. равен 1,291 В. В этом случае можно использовать индикатор нитро-о-фенатролин с потенциалом E^0_{Ind} = 1,25 В (табл.7).

Таблица 7

Индикатор	E^0, В при *pH* равном 0
2,2′ – дипиридил	+1,33
Нитро-о-фенатролин	+1,25
N – фенилантропиновая кислота	+1,08
1,10 – фенатролин	+1,06
n – этоксихризоидин	+1,0
2,2′ – дипиридил	+0,97
о - дианизидин	+0,85
Дифениламин	+0,76
Тионин	+0,56
Индиготетрасульфоновая кислота	+0,37
Феносафранин	+0,28
Нейтральный красный	+0,24

Коллоквиум 3

ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

1. Классификация методов окислительно – восстановительного титрования по используемому титранту.
2. Кривые окислительно – восстановительного титрования. Потенциал в точке эквивалентности.
3. Способы фиксирования конечной точки в окислительно – восстановительном титровании. Визуальные методы: безиндикаторное титрование, окислительно – восстановительные индикаторы. Примеры индикаторов. Принцип выбора индикатора.
4. Основные критерии в выборе окислителя и восстановителя.
5. Характеристики отдельных методов окислительно – восстановительного титрования.
6. Перманганатометрия. Общая характеристика метода. Приготовление рабочего раствора перманганата калия, установление его концентрации по соли Мора. Определение железа и щавелевой кислоты.
7. Дихроматометрия. Общая характеристика метода. Приготовление раствора дихромата калия. Индикаторы, используемые в дихроматометрии. Дихроматометрическое определение железа.

Литература

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2.Количественный анализ. М., 2001г., с. 137 – 175.
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М., 1972г., с.343 – 393.
3. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. М., 1968г., с.342-409.

3.3. Комплексиметрическое титрование (метод комплексонометрии)

Метод комплексообразования основан на применении реакций, сопровождающихся связыванием определенных ионов в прочные комплексные соединения. Наиболее широкое распространение получила комплексонометрия – метод основанный на мгновенном образовании малодиссоциированных комплексных соединений различных катионов с трилоном Б (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты). В настоящее время с помощью комплексонометрии осуществляется определение целого ряда катионов, например: Ni, Mo, Al, Ba, Ca, Co, Mg и др.

Индивидуальная работа на тему «Метод комплексонометрии» включает: расчет равновесных концентраций ионов в растворе слабой многоосновной этилдиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА); кривые комплексонометрического титрования; выбор индикатора.

1. Расчет равновесных концентраций ионов в растворе слабой многоосновной этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

Рассмотрим ионизацию ЭДТА, которая является четырехосновной кислотой, обозначим ее условно H_4Y.

В растворе ЭДТА возможны следующие равновесные процессы:

$$H_4Y \rightleftarrows H^+ + H_3Y^- \qquad K_1 = 10^{-2} \qquad K_1 = \frac{[H^+][H_3Y^-]}{[H_4Y]} \qquad (3.3.1)$$

$$H_3Y^- \rightleftarrows H^+ + H_2Y^{2-} \qquad K_2 = 1{,}8\cdot10^{-3} \qquad K_2 = \frac{[H^+][H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]} \qquad (3.3.2)$$

$$H_2Y^{2-} \rightleftarrows H^+ + HY^{3-} \qquad K_3 = 3{,}9\cdot10^{-7} \qquad K_3 = \frac{[H^+][H_2Y^{3-}]}{[H_2Y^{2-}]} \qquad (3.3.3)$$

$$HY^{3-} \rightleftarrows H^+ + Y^{4-} \qquad K_4 = 5{,}5\cdot10^{-11} \qquad K_4 = \frac{[H^+][Y^{4-}]}{[HY^{3-}]} \qquad (3.3.4)$$

Каждая степень ионизации (диссоциации) характеризуется своей константой нестойкости.

Суммарная концентрация всех форм ЭДТА (C_Y) может быть представлена в следующем виде:

$$C_Y = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y] \qquad (3.3.5)$$

Общая константа нестойкости всех форм ЭДТА равна произведению всех констант нестойкости по всем ступеням.

$$K_H = K_1 + K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 . \qquad (3.3.6)$$

Решая совместно уравнения (3.3.5) и (3.3.6) получаем суммарную (общую) концентрацию всех форм ЭДТА (C_Y) в растворе в следующем виде:

$$C_Y = [Y^{4-}] \cdot \left(1 + \sum_{i=1}^{4} \frac{[H^+]^i}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1} \right) \qquad (3.3.7)$$

Из этого уравнения находим долю (α_4) простых *анионов* ([Y^{4-}]), не связанных в комплекс, от общей концентрации ЭДТА в растворе (C_Y).

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_Y} ; \qquad [Y^{4-}] = C_Y \cdot \alpha$$

тогда

$$\alpha_4 = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^{4} \frac{[H^+]^i}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1}} \qquad (3.3.8)$$

Например. Используя формулу (3.3.8) и значения констант ионизации ЭДТА находим для *pH* = 10 долю простых анионов $[Y^{4-}]$ в растворе.

$$\alpha_4 = \frac{1}{1 + \frac{10^{-10}}{K_4} + \frac{(10^{-10})^2}{K_4 K_3} + \frac{(10^{-10})^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{(10^{-10})^4}{K_4 K_3 K_2 K_1}} = 0{,}35$$

где $K_1 = 10^{-2}$; $K_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$; $K_3 = 3{,}9 \cdot 10^{-7}$; $K_4 = 5{,}5 \cdot 10^{-11}$.

$\alpha_4 = 0{,}35$ или 35%.

В табл. 8 даны значения функции α и $p\alpha$ для ЭДТА в зависимости от *pH*, рассчитанные по формуле (3.3.8).

Таблица 8

Значения функции α и $p\alpha$ для ЭДТА в зависимости от *pH*

pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
α	$3{,}7 \cdot 10^{-14}$	$2{,}5 \cdot 10^{-11}$	$3{,}6 \cdot 10^{-9}$	$3{,}5 \cdot 10^{-7}$	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$	$5{,}2 \cdot 10^{-2}$	$3{,}5 \cdot 10^{-1}$	$8{,}5 \cdot 10^{-1}$	$9{,}8 \cdot 10^{-1}$
$p\alpha$	13,43	10,60	8,44	6,46	4,66	3,32	2,27	1,28	0,46	0,07	0,00

Примечание. Величина $p\alpha = -\lg\alpha$ будет далее использована при расчете кривых титрования.

3.3.2. Кривые комплексонометрического титрования

Характерные особенности метода титрования лучше всего выявляются при рассмотрении кривых титрования. Подобно тому, как при кислотно – основном титровании изменяется значение $pH = -\lg [H^+]$, при комплексонометрическом титровании изменяется значение $pMe = -\lg[Me^{n+}]$.

Комплексонометрическое титрование проводят следующим образом: к анализируемому раствору, содержащему определяемый катион, добавляют буферную смесь и индикатор, и титруют раствором соли ЭДТА (трилоном Б – Na_2H_2TP) до изменения окраски индикатора. Однако, определяемые ионы металла часто вступают в реакцию комплексообразования, например, с ионами или молекулами входящими в состав буферного раствора. В этом случае металл будет находиться в растворе не только в виде свободного катиона Me^{n+}, но и в виде комплексных ионов.

В этом случае общую концентрацию определяемого металла (C_{Me}) можно выразить через концентрацию комплексных ионов и свободных ионов металла:

$$C_{Me} = [Me] + [Me\ L_1] + [Me\ L_2] + \ldots + [Me\ L_m].$$

По аналогии с ЭДТА и с учетом констант нестойкости для каждой ступени комплексного иона суммарную концентрацию металла в растворе можно выразить как:

$$C_{Me} = [Me] \cdot \left(1 + \sum_{i=1}^{m} \frac{[L]^i}{K_{1,2\ldots i}}\right) \qquad (3.3.9)$$

Долю простых (не связанных с L в комплекс) ионов металла находят по формуле:

$$\beta = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^{m} \frac{[L]^i}{K_{1,2\ldots i}}}\ , \qquad (3.3.10)$$

а равновесную концентрацию каждого иона из соотношения:

$$[Me] = \beta \cdot C_{Me} \qquad (3.3.11)$$

Доля (β_i) любой формы ионов *Me* может быть определена как

$$\beta_i = \beta\ \frac{[L]^i}{K_{1,2,3\ldots i}} \qquad (3.3.12)$$

Реакция титрования моделируется логарифмической кривой, которую строят в координатах *pMe* – объем ЭДТА (%). Для более точных расчетов используют функцию α – коэффициент, учитывающий взаимодействие Y^{4-} с ионами водорода (конкурентные реакции протонирования) и функцию β – коэффициент, учитывающий взаимодействие ионов металла со вспомогательным лигандом (комплексообразование металла). Подста-

новка функции α_4 и β (ур.8. и ур.12) в выражение константы нестойкости комплекса MeY^{n-4}

$$K_{MeY} = \frac{[Me^{n+}] \cdot [Y^{4-}]}{[MtY^{n-4}]}$$

дает выражение константы нестойкости K, описывающей равновесие с учетом влияния вспомогательного лиганда и только при том значении pH, для которого рассчитана величина α (табл.8):

$$K_{MeY} \cdot \alpha_4 \cdot \beta = \frac{C_Y \cdot C_{Mt}}{[MeY^{n-4}]}.$$

где C_{Me} – общая концентрация металла;
C_Y - общая концентрация ЭДТА

$$K_{MeY} = \frac{\alpha_4 \cdot C_Y \cdot \beta \cdot C_{Me}}{[MeY^{n-4}]}$$

Так как буферный раствор вводится в большом избытке по отношению к концентрации определяемого металла, то при титровании равновесные концентрации [H^+] и комплексообразующего лиганда остаются практически постоянными и, следовательно, значения коэффициентов α и β также остаются постоянными.

3.3.2.1. Расчет pMe до наступления точки эквивалентности.

Здесь нужно иметь в виду следующее:

а) Можно пренебречь в расчетах тем количеством ионов Me, которое образовалось при ионизации комплекса, и учитывать только ионы металла, еще не вступившие в комплексообразование с трилоном Б;
б) Пока есть избыток металла, можно принять, что весь добавляемый трилон Б связан с металлом ($\alpha_4 = 1$).

В процессе титрования изменяется $C_{Me} : X$:

$$C_{Me} = \frac{100 - X}{100} \cdot C^0_{Me},$$

где X – количество связанного металла, %;
(100-X) – количество металла, не связанного с трилоном Б, %;
C^0_{Me} - исходная молярная концентрация эквивалента металла, моль/л.

Концентрация свободных ионов металла в соответствии с формулой (3.3.11) будет равна:

$$[Me] = \beta \cdot C_{Me} = \frac{100 - X}{100} \cdot C^0_{Me} \cdot \beta$$

или

$$pMe = p\beta + 2 - \lg C^0_{Me} - \lg(100 - X) \qquad (3.3.13)$$

3.3.2.2. Расчет pMe в точке эквивалентности

Необходимо учесть следующие моменты:

а) в Т.Э. концентрация ионов металла (C_{Me}) и трилона Б (C_Y), несвязанных в комплексонат, определяется равновесием ионизации комплекса MeY по уравнению:

$$MeY \rightleftarrows Me + Y$$

Следовательно, $C_{Me}=C_Y$;

б) концентрацию комплекса можно принять равной C^0_{Me} ;

в) в Т.Э., когда концентрации ионов Me и Y соизмеримы, надо учитывать и взаимодействие ионов металла со вспомогательным лигандом L и взаимодействие ионов Y^{4-} с ионами водорода, т.е. использовать в расчетах коэффициенты α_4 и β.

Константа устойчивости комплекса металла с трилоном Б определяется как

$$K_{MeY} = \frac{[MeY]}{[Me]\cdot[Y]} = \frac{C^0_{Me}}{\beta \cdot C_{Me} \cdot \alpha_4 \cdot C_Y} = \frac{C^0_{Me}}{C^2_{Me} \cdot \beta \cdot \alpha_4} \ ;$$

отсюда,

$$C_{Me} = \sqrt{\frac{C^0_{Me}}{K_{Me} \cdot \beta \cdot \alpha_4}} \ .$$

Поскольку $[Me]=\beta \cdot C_{Me}$, то

$$[Me] = \beta \sqrt{\frac{C^0_{Me}}{K_{MeY} \cdot \beta \cdot \alpha_4}} = \sqrt{\frac{C^0_{Me} \cdot \beta}{K_{MeY} \cdot \alpha_4}} \ ;$$

$$pMe_{T.Э.} = 1/2\, p\beta - 1/2\, p\alpha_4 + 1/2 \lg K_{MeY} - 1/2 \lg C^0_{Me} \qquad (3.3.14)$$

3.3.2.3. Расчет pMe после точки эквивалентности

а) Здесь можно пренебречь тем количеством ионов Y^{4-} , которое образовалось при ионизации комплекса, и учитывать в расчете только введенный избыток трилона Б ($X - 100$) сверх стехиометрического (сверх 100%).

б) Поскольку в раствор введен избыток трилона Б, можно считать, ято весь металл связан с трилоном Б, и не учитывать взаимодействия металла с лигандом L ($\beta=I$).

Константа устойчивости комплекса определяется как

$$K_{MeY} = \frac{[MeY]}{[Me]\cdot[Y]} = \frac{C^0_{Me}}{[Me]\cdot\alpha_4\cdot C_Y}$$

$$[Me] = \frac{C^0_{Me}}{K_{MeY}\cdot\alpha_4\cdot C_Y} \ .$$

В процессе титрования после Т.Э. изменяется соотношение

$$\frac{C^0_{Me}}{C_Y} = \frac{100}{X-100} \ .$$

Следовательно,

$$[Me] = \frac{100}{K_{MeY}\cdot\alpha_4\cdot(X-100)} \ ;$$

$$pMe = \lg(X-100) - 2 + \lg K_{MeY} - p\alpha_4 \ .$$

Формулы для расчета кривой комплексонометрического титрования сведены в табл.9.

Таблица 9

Формулы для расчета кривой комплексонометрического титрования при заданном значении *pH* и с учетом дополнительного комплексообразования металла с вспомогательным лигандом

Участок кривой титрования	Формулы расчета
До точки эквивалентности	$pMe = p\beta + 2 - \lg C^0_{Me} - \lg(100 - X)$
В точке эквивалентности	$pMe_{T.Э.} = 1/2\,p\beta - 1/2\,p\alpha_4 - 1/2\lg K_{MeY} - 1/2\lg C^0_{Me}$
После точке эквивалентности	$pMe = \lg(X-100) - 2 + \lg K_{MeY} - p\alpha_4$

В табл. 10 приведены константы устойчивости некоторых комплексов металлов с ЭДТА.

Таблица 10

Константы устойчивости некоторых комплексов металлов с ЭДТА при 20°С и ионной силе раствора, равной 0,1 моль/дм^3

Ион	K_{MeY}	$\lg K_{MeY}$	Ион	K_{MeY}	$\lg K_{MeY}$
Mg^{2+}	$4{,}9\cdot10^8$	8,69	Co^{2+}	$1{,}6\cdot10^{16}$	16,21
Ca^{2+}	$3{,}9\cdot10^{10}$	10,59	Cd^{2+}	$3{,}9\cdot10^{16}$	16,59
Mn^{2+}	$6{,}2\cdot10^{13}$	13,79	Fe^{2+}	$2{,}1\cdot10^{14}$	14,33
Cu^{2+}	$6{,}3\cdot10^{19}$	18,80	Sr^{2+}	$4{,}3\cdot10^8$	8,63
Ni^{2+}	$4{,}2\cdot10^{18}$	18,62	Ba^{2+}	$6{,}0\cdot10^7$	7,78
Zn^{2+}	$1{,}8\cdot10^{16}$	16,50	Al^{3+}	$3{,}2\cdot10^{16}$	16,50
			Pb^{2+}	$1{,}1\cdot10^{18}$	18,04

Примечание: *pK* комплексов металлов с ЭДТА взяты из справочника Лурье Ю.Ю. (табл. 38).

В следующих примерах (табл.11) требуется рассчитать и построить кривую титрования 100мл раствора указанного вещества. Разбавление раствора при титровании в расчетах можно не учитывать. Отметить область скачка и значение $pMe_{T.Э.}$ в точке эквивалентности.

Таблица 11

Задания для самостоятельной работы

№№	Соль металла	Концентрация соли, м/л	Вспомогательный лиганд *L* и его концентрация, м/л		*pH*	Константы нестойкости комплексов *ML*	
						K_1	K_2
110	$MgCl_2$	10^{-3}	NH_3	0,1	9	$5{,}9\cdot10^{-1}$	-
111	$CuSO_4$	10^{-3}	NO_2^-	0,1	7	$5\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-1}$
112	$CuSO_4$	10^{-2}	NH_3	0,1	9	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-4}$
113	$CuSO_4$	10^{-3}	NH_3	0,1	10	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-4}$
114	$CuSO_4$	10^{-2}	F^-	0,1	3	$5{,}9\cdot10^{-2}$	-
115	$Mn(NO_3)_2$	10^{-2}	SO_4^{2-}	0,01	11	$5{,}2\cdot10^{-3}$	-
116	$MnSO_4$	10^{-2}	NH_3	0,1	10	$1{,}6\cdot10^{-1}$	$3{,}1\cdot10^{-1}$
117	$NiSO_4$	10^{-3}	OH^-	0,1	9	$1{,}07\cdot10^{-5}$	$2{,}6\cdot10^{-4}$
118	$Ni(NO_3)_2$	10^{-2}	SCN^-	0,01	9	$6{,}6\cdot10^{-2}$	$3{,}5\cdot10^{-1}$
119	$MgSO_4$	10^{-3}	OH^-	0,1	8	$3{,}8\cdot10^{-2}$	-
120	$Mg(NO_3)_2$	10^{-3}	F^-	0,1	10	$1{,}5\cdot10^{-2}$	-
121	$Cu(NO_3)_2$	10^{-2}	Br^-	0,01	5	1,07	-
122	$CaSO_4$	10^{-2}	NO_3^-	0,1	12	$5{,}2\cdot10^{-1}$	-
123	$Ca(NO_3)_2$	10^{-2}	OH^-	0,1	12	$3{,}5\cdot10^{-2}$	-
124	$ZnSO_4$	10^{-3}	Cl^-	0,01	11	6,3	3,1
125	$ZnCl_2$	10^{-3}	OH^-	0,1	10	$4\cdot10^{-5}$	-
126	$ZnSO_4$	10^{-3}	NH_3	0,1	8	$6{,}6\cdot10^{-3}$	$5{,}6\cdot10^{-3}$
127	$ZnCl_2$	10^{-3}	NH_3	0,1	10	$6{,}6\cdot10^{-3}$	$5{,}6\cdot10^{-3}$
128	$Zn(NO_3)_2$	10^{-2}	NH_3	0,01	9	$6{,}6\cdot10^{-3}$	$5{,}6\cdot10^{-3}$
129	$ZnSO_4$	10^{-3}	OH^-	0,01	12	$4\cdot10^{-5}$	-
130	$CuCl_2$	10^{-2}	NH_3	0,1	10	$1\cdot10^{-4}$	$4{,}6\cdot10^{-4}$
131	$Ba(NO_3)_2$	10^{-3}	OH^-	0,1	9	$1{,}4\cdot10^{-1}$	-
132	$CdSO_4$	10^{-3}	NH_3	0,1	9	$3{,}2\cdot10^{-3}$	$1{,}1\cdot10^{-2}$
133	$CdCl_2$	10^{-2}	NO_3^-	0,1	8	$4\cdot10^{-1}$	-
134	$FeSO_4$	10^{-3}	SCN^-	0,1	3	$1{,}1\cdot10^{-1}$	-
135	$FeCl_2$	10^{-3}	Cl^-	0,1	3	$4{,}4\cdot10^{-1}$	-
136	$SrCl_2$	10^{-3}	OH^-	0,1	9	$1{,}5\cdot10^{-1}$	-
137	$NiSO_4$	10^{-3}	NH_3	0,1	10	$2{,}1\cdot10^{-3}$	$7{,}6\cdot10^{-3}$
138	$Cd(NO_3)_2$	10^{-3}	Cl^-	0,1	10	$7{,}1\cdot10^{-3}$	-
139	$CuCl_2$	10^{-3}	OH^-	0,1	9	$9{,}8\cdot10^{-7}$	-
140	$ZnSO_4$	10^{-3}	NH_3	0,1	9	$1{,}5\cdot10^{-2}$	$5{,}6\cdot10^{-5}$

Примечание: При расчете коэффициента β ограничиться двумя значениями констант нестойкости комплексов металлов с вспомогательным лигандом *L* для упрощения расчетов.

Пример решения (задача 140, табл.11)

Для *pH* 9 (табл.11) значение $p\alpha_4$=1,28 (табл.8).
$\lg K_{ZnY^{2-}} = 16{,}26$ (табл.10). $C_{Zn^{2+}} = 10^{-3}$ моль/л (табл.11). C_L=0,1 моль/л (табл.11).

$$\beta = \frac{1}{1 + \frac{0{,}1}{K_1} + \frac{(0{,}1)^2}{K_1 \cdot K_2}} = 8{,}3 \cdot 10^{-5}, \quad K_1 \text{ и } K_2 \text{ (табл.11).}$$

$$p\beta = -\lg 8{,}3 \cdot 10^{-5} = -\lg 10^{-5} - \lg 8{,}3 = 5 - 0{,}92 = 4{,}08$$

Воспользуемся формулами таблицы 9 и рассчитаем кривую титрования сульфата цинка трилоном Б.

Таблица 12

	Добавлено раствора трилона Б, %	Значение *p* Zn
	10	$pZn = p\beta + 2 - \lg C^0_{Me} - \lg(100 - X) = 4{,}08 + 2 - \lg 10^{-3} - \lg(100 - 10) =$ $= 9{,}08 - 1{,}95 = 7{,}13$
	50	$pZn = 9{,}08 - \lg 50 = 7{,}39$
	70	$pZn = 9{,}08 - \lg 30 = 7{,}60$
	90	$pZn = 9{,}08 - \lg 10 = 8{,}08$
Область скачка *pZn*	99,9	$pZn = 9{,}08 - \lg 0{,}1 = 10{,}08$
	100 (Т.Э.)	$pZn = 1/2\, p\beta - 1/2\, p\alpha_4 + 1/2 \lg C_{MeY} - 1/2 \lg C^0_{Me} =$ $= 1/2 \cdot 4{,}08 - 1/2 \cdot 1{,}28 + 1/2 \cdot 16{,}26 - 1/2 \lg 10^{-3} = 11{,}03$
	100,1	$pZn = \lg(X - 100) - 2 + \lg K_{MeY} - p\alpha_4 = \lg 0{,}1 - 2 + 16{,}26 - 1{,}28 = 11{,}98$
	110	$pZn = \lg 10 + 12{,}98 = 13{,}98$
	130	$pZn = \lg 30 + 12{,}98 = 14{,}45$
	150	$pZn = \lg 50 + 12{,}98 = 14{,}67$
	190	$pZn = \lg 90 + 12{,}98 = 14{,}93$

Область скачка на кривой титрования соответствует изменению *pZn* от 10,08 до 11,98. Точка эквивалентности соответствует *pZn*=11,03.

На рис.3 приведена рассчитанная кривая титрования.

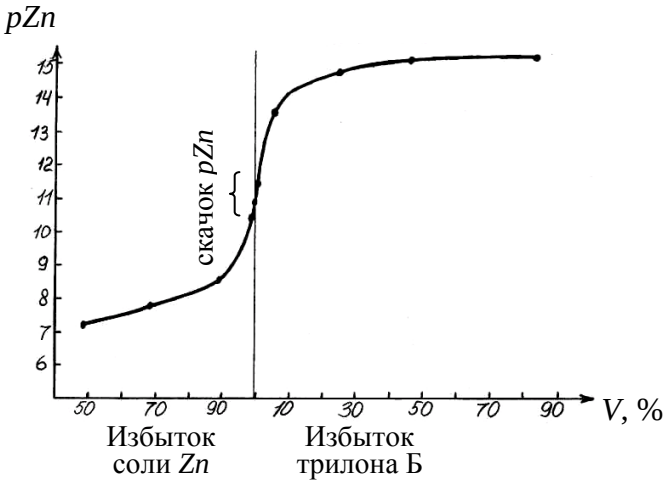

Рис.3. Кривая комплексонометрического титрования раствора соли Zn^{2+} раствором ЭДТА той же молярной концентрации эквивалента.

Таблица 13

Некоторые индикаторы трилонометрического метода

№№ п/п	Индикатор, его формула (условно)	Константы ионизации ионных форм индикатора	Условная формула комплекса титруемого металла с индикатором	pK_{MeInd}	pH
1	Эриохром черный Т H_3Ind	H_2Ind^- $K_1=5\cdot10^{-7}$ $HInd^{-2}$ $K_2=2{,}5\cdot10^{-12}$	$MgInd^-$	7	10
			$CaInd^-$	5,4	11
			$CaInd^-$	5,4	12
			$ZnInd^-$	12,9	8
			$ZnInd^-$	12,9	9
			$ZnInd^-$	12,9	10
			$ZnInd^-$	12,9	11
			$MnInd^-$	9,6	8
			$MnInd^-$	9,6	9
			$BaInd^-$	3,0	8
2	Хром фиолетовый H_2Ind	H_2Ind $K_1=10^{-7}$ $HInd^-$ $K_2=10^{-13}$	$NiInd^-$	14,9	7
			$NiInd^-$	14,9	8
			$NiInd^-$	14,9	9
			$NiInd^-$	14,9	10
3	Мурексид H_5Ind	H_4Ind^- $K_1=6{,}3\cdot10^{-10}$ H_3Ind^{2-} $K_2=1{,}26\cdot10^{-11}$	NiH_2Ind^-	10,33	10
			NiH_2Ind^-	10,33	9
			CuH_2Ind^-	15	8
			CdH_2Ind^-	3,2	9
			NiH_2Ind^-	11,3	10
			CaH_2Ind^-	5	9
			CuH_2Ind^-	15	9
			CuH_2Ind^-	15	10
4	ПАН 1-(2-пиридилазонафтол) H_2Ind	H_2Ind $K_1=10^{-2}$ $HInd^-$ $K_2=5\cdot10^{-13}$	$CuInd^+$	16	4
			$CuInd^+$	16	5
			$CuInd^+$	16	7

5	Хромовый темно-синий H_3Ind	H_3Ind $K_1=2{,}8\cdot10^{-8}$ H_2Ind^- $K_2=5\cdot10^{-10}$	$MgInd^-$	8,5	8
			$MgInd^-$	8,5	9
			$CaInd^-$	9,28	10
			$SrInd^-$	7,11	9
			$BaInd^-$	6,2	9
			$ZnInd^-$	10,5	10
6	Ксиленоловый оранжевый H_6Ind	H_5Ind^- $K_1=2{,}5\cdot10^{-3}$ H_4Ind^{2-} $K_2=6{,}3\cdot10^{-4}$	FeH_3Ind^-	5,7	3
			NiH_3Ind^-	4,8	6
7	Кальконкарбоновая кислота (кальсес) H_4Ind	H_3Ind^- $K_1=1{,}6\cdot10^{-4}$ H_2Ind^{2-} $K_2=1{,}6\cdot10^{-9}$	CaH_2Ind^{2-}	5,4	12

3.3.3. Выбор индикатора при комплексонометрическом титровании

При комлексонометрическом титровании конечную точку (К.Т.), как и в других титриметрических методах, устанавливают по изменению окраски индикатора. Наибольшее применение получили металлохромные индикаторы. Это органические соединения (красители), образующие окрашенные комплексы с ионами металлов (условно формулу комплекса металла с индикатором запишем *MeInd*).

При точности титрования ± 0,1% значение *pMe* в конечной точке (К.Т.) титрование должно находиться в пределах скачка на кривой титрования.

Необходимо учитывать, что металлохромные индикаторы обычно являются и индикаторами на ионы водорода.

Ионизация комплекса *MeInd* по уравнению

$$MeInd \rightleftarrows Me + Ind$$

характеризуется константой:

$$K_{MeInd} = \frac{[Me][Ind]}{[MeInd]}.$$

Выражая равновесную концентрацию [*Ind*] через C_{Ind} – общую концентрацию всех ионных форм индикатора, не связанного с металлом, получим:

$$K_{MeInd} = \frac{[Me]\cdot\alpha_{Ind}\cdot C_{Ind}}{[MeInd]}\ , \qquad (3.3.15)$$

где α_{Ind} для индикатора H_nInd можно вычислить по формуле:

$$\alpha_{Ind} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_n} + \frac{[H^+]^2}{K_n K_{n-1}} + ... \frac{[H^+]^n}{K_n K_{n-1} ... K_1}} \qquad (3.3.16)$$

Уравнение (16) преобразуем:

$$\frac{K_{MeInd}}{\alpha_{Ind}} = [Me] \frac{C_{Ind}}{[MeInd]}$$

тогда

$$pMe = pK_{MeInd} - p\alpha_{Ind} + \lg \frac{C_{Ind}}{[MeInd]} \qquad (3.3.17)$$

При соотношении $\frac{C_{Ind}}{[MeInd]} = 10$ наблюдается окраска самого индикатора, а при соотношении $\frac{C_{Ind}}{[MeInd]} = \frac{1}{10}$ – окраска комплекса *MeInd*.

Граница интервала полного перехода окраски индикатора соответствует выражению:

$$pMe_{K.T.} = pK_{MeInd} - p\alpha_{Ind} \pm 1 \qquad (3.3.18)$$

Для упрощенных расчетов принимаем, что в конечной точке титрования

$$C_{Ind} = [MeInd]$$

и тогда

$$pMe_{K.T.} = pK_{MeInd} - p\alpha_{Ind} \qquad (3.3.19)$$

В этом случае выполняется соотношение:

$$pC^0_{Me} + p\beta + 3 \le pK_{MeInd} - p\alpha_{Ind} \le pK_{MeY} - p\alpha_4 - 3 \qquad (3.3.20)$$

Значения логарифмов констант устойчивости комплексов катионов некоторых металлов состава 1:1 с некоторыми индикаторами в водных растворах, применяемыми в трилонометрии приведены в таблице 13.

После расчета кривой титрования вычисляется $pMe_{K.T.}$ по формуле (3.3.19) делается вывод о применимости того или иного индикатора, используя соотношение (3.3.20).

Пример решения (задача 140, табл.11)

Пользуясь данными табл. 13, установить, возможно ли титрование ионов цинка с ошибкой $\leq \pm 0{,}1\%$ в присутствии эриохрома черного Т (задача 31, табл.11).

Исходные данные:

$C_{Zn^{2+}} = 10^{-3}$ моль/л (табл.11, пример 140).

pH=9 (табл.11, пример 140).

pK_{ZnInd}=12,9 (табл.13).

pK_{ZnY} = 16,50 (табл.10).

$p\alpha_4$ = 1,28 (табл.8).

$p\beta$ = 4,08 (см. Пример расчета кривой титрования).

β = 8,3·10^{-5} (см. Пример расчета кривой титрования).

а) Рассчитаем концентрацию $[H^+]$, если pH = 9.

$$pH = 9$$
$$pH = -\lg[H^+] = 9$$
$$\lg[H^+] = -9$$
$$[H^+] = 10^{-9} \text{ моль/л}$$

б) Рассчитаем долю ионов трилона Б (Y^{4-}) от общей концентрации его в растворе (формула 17).

$$\alpha_{Ind} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_2 \cdot K_1}} = \frac{1}{1 + \frac{10^{-9}}{2{,}5 \cdot 10^{-12}} + \frac{(10^{-9})^2}{2{,}5 \cdot 10^{-12} \cdot 5 \cdot 10^{-7}}} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ .$$

в) Рассчитаем $p\alpha_{Ind}$ (формула 18).

$$p\alpha_{Ind} = -\lg\alpha_{Ind} = -\lg 2{,}5 \cdot 10^{-3} = -\lg 10^{-3} - \lg 2{,}5 = 3 - 0{,}4 = 2{,}6\,.$$

г) Подставляем соответствующие числовые значения в неравенство (3.3.20). Имеем:

$$pC^0_{Zn} + p\beta + 3 \leq pK_{ZnInd} - p\alpha_{Ind} \leq pK_{ZnY} - p\alpha_4 - 3.$$

$$3 + 4{,}08 + 3 \leq 12{,}9 - 2{,}6 \leq 16{,}5 - 1{,}28 - 3.$$

$$10{,}08 \leq 10{,}3 \leq 12{,}22.$$

Отсюда заключаем, что с эриохромом черным Т возможно титрование цинка с определенной ошибкой.

Ошибка титрования равна разности ($X_{K.T.}$ – 100), $X_{K.T.}$ – количество введенного трилона Б в процентах к стехиометрическому в конечной точке титрования.

Если $X_{K.T.} < 100$, то определяемое вещество недотитровано и концентрация металла в конечной точке – $[Me]_{K.T.}$ – будет *больше* концентрации металла в Т.Э. – $[Me]_{T.Э.}$

В этом случае ошибка будет *отрицательной.* Для расчета ошибки пользуются формулой

$$(X_{K.T.} - 100) = \frac{[Me]_{K.T.} \cdot 100}{\beta \cdot C^0_{Me}} \qquad (3.3.21)$$

Если $X_{K.T.} > 100$, то введен избыток трилона Б и концентрация ионов металла в конечной точке – $[Me]_{K.T.}$ – будет *меньше*, чем $[Me]_{T.Э.}$

В этом случае ошибка будет *положительной*.

Ошибка: $$(X_{K.T.} - 100) = \frac{K_{MeY} \cdot 100}{\alpha_4 \cdot [Me]_{K.T.}} \qquad (3.3.22)$$

с) Рассчитаем ошибку титрования при использовании выбранного индикатора.

Определим значение *pZn* в конечной точке титрования

$$pZn_{K.T.} = pK_{ZnInd} - p\alpha_{Ind} = 12{,}9 - 2{,}6 = 10{,}3$$

Сопоставляем значения $pZn_{T.Э.}$ и $pZn_{K.T.}$: 11,03 > 10,3 .

Следовательно, конечная точка отмечена раньше наступления Т.Э., раствор недотитрован, ошибка будет *отрицательной* (3.3.21).

Ошибка: $$(X_{K.T.} - 100) = -\frac{[Zn^{2+}]_{K.T.} \cdot 100}{\beta \cdot C^0_{Zn}}$$

$pZn_{K.T.} = 10{,}3$ $\qquad$ $pZn_{K.T.} = -\lg Zn_{K.T.}$

$10{,}3 = -\lg Zn_{K.T.}$ $\qquad$ $\lg Zn_{K.T.} = -10{,}3 = 11{,}7$

$$[Zn]_{K.T.} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

$$(X_{K.T.} - 100) = -\frac{5 \cdot 10^{-11} \cdot 100}{8{,}3 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}} = -0{,}06\%.$$

Коллоквиум 4

КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (МЕТОД КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ)

1. Комплексонометрическое титрование.
   Реакции комплексообразования, применяемые в титриметрии и требования к ним: скорость реакции, стехиометрия, величина константы устойчивости продукта реакции.
2. Комплексон I, комплексон II, комплексон III. Особенности комплексообразования ионов металлов с комплексоном III. Условная константа образования комплексного соединения.
3. Металлохромные индикаторы (мурексид, эриохром черный Т, и др). Критерии выбора индикатора.
4. Маскирование мешающих ионов и регулирование *pH* как основные способы повышения селективности комплексонометрических определений.
5. Приготовление раствора комплексона III и установка его концентрации. Определение кальция, магния, цинка, кадмия в растворах чистых солей. Определение жесткости воды. Определение Ca^{2+} и Mg^{2+} при совместном присутствии. Вычисление результатов комплексонометрических определений.
6. Схема анализа кадмия комплексонометрическим методом (Cd^{2+}, Na_2H_2Tp , H_2Ind, pH, $К_н'$ $К_н''$ - краткие обозначения трилона Б, индикатора и константы нестойкости соответствующего комплексного соединения с индикатором и трилоном Б).

Литература

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. М., 2001, с.212 – 238.
2. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. М., 1968, с.105-111, 419 – 426.
3. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. Часть 2. М., 1982г., с.90-105.