

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ И
КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ**

Практическое пособие по курсу аналитической химии

Под редакцией
профессора В.В. Кузнецова

Москва 2007

УДК 543
ББК 24.4я73
О49

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор, проректор по заочному и дистанционному обучению Российского химико-технологического университета

им. Д.И. Менделеева

Г.В. Авраменко

Доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

С.Н. Соловьев

Окислительно-восстановительное и комплексонометрическое титрование: практическое пособие по курсу аналитической химии/сост. Ю.В. Ермоленко, Е.В. Шипуло; под ред. проф. В.В. Кузнецова.- М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. - 60 с.

Пособие составлено в соответствии с программой общего курса аналитической химии – химические методы анализа. Приведена программа теоретического содержания курса «Химические методы анализа. Окислительно-восстановительное и комплексонометрическое титрование». Рассмотрены примеры решения различного типа задач. Приводится образец выполнения расчетно-графической работы и практические рекомендации по оформлению лабораторного журнала.

Предназначено для студентов отделения заочного и дистанционного обучения.

УДК 543
ББК 24.4я73

© Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
1. Программа теоретического курса «Химические методы анализа». Часть II	5
1.1. Тема III. Окислительно-восстановительное титрование	5
1.2. Тема IV. Комплексонометрическое титрование	7
2. План практикума по курсу «Химические методы анализа». Часть II	9
3. Примеры решения задач	13
3.1. Тема III. Окислительно-восстановительное титрование	13
3.2. Тема IV. Комплексонометрическое титрование	37
4. Расчетно-графическая работа	53
Приложение	57

Предисловие

Вторая часть настоящего учебно-методического пособия, как и первая, предназначена для обеспечения студентов отделения заочного и дистанционного обучения (ЗДО) дополнительными методическими материалами для самостоятельного освоения теоретического и практического материала по курсу «Химические методы анализа. Часть II».

Пособие содержит программу теоретического курса, план лабораторного практикума, примеры выполнения упражнений и решения основных типов задач. В решениях типовых задач даются предельно краткие пояснения теоретического характера и более подробно рассматривается способ решения задачи. В приведенных материалах содержатся основные элементы решения практически любой задачи из перечня задач и упражнений, рекомендованных студентам для самостоятельной работы. В пособии также подробно разобран пример расчетно-графической работы, выполняемой во второй части курса.

Все представленные материалы позволят студенту самостоятельно справиться с домашними контрольными заданиями и расчетно-графической работой, подготовиться к практикуму в лаборатории и правильно оформить полученные экспериментальные результаты.

1. Программа теоретического курса «Химические методы анализа». Часть II

1.1. Тема III. Окислительно-восстановительное титрование

Вопросы для самостоятельного изучения	Литература	Примеры решения задач	Вопросы и задачи для самостоятельного решения
<p>ЭДС гальванического элемента, редокс-потенциал окислительно-восстановительной пары. Стандартные, реальные и смешанные потенциалы.</p> <p>Уравнение Нернста. Факторы, влияющие на величину редокс-потенциала. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции. Направление и полнота протекания окислительно-восстановительной реакции.</p> <p>Кривые окислительно-восстановительного титрования. Индикация конечной точки титрования. Индикаторы: дифениламин, ферроин, крахмал.</p> <p>Классификация методов окислительно-восстановительного титрования. Особенности и аналитические возможности перманганатометрического и иодометрического методов.</p> <p>Приготовление и стандартизация растворов перманганата калия, тиосульфата натрия и иода. Вещества, определяемые перманганатометрическим методом: Fe^{2+}, Fe^{3+}, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_2, Ca^{2+}.</p> <p>Вещества, определяемые иодометрическим методом: Cu^{2+}, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, S^{2-}, SO_3^{2-}, сильные кислоты.</p> <p>Достоинства и недостатки перманганатометрического и иодометрического метода титрования.</p>	<p>1: с. 259-304</p> <p>2: с. 211-277</p>	<p>1: с. 265-270, 272-273, 281-285</p> <p>2: с. 222-224</p>	<p>3: с. 28-35, раздел «Оксидиметрия», №№ 8,9,12,13,17,30,31,34,36,39,43,50,54,56,58, 60,65</p>

Список рекомендуемой литературы

1. Петрухин О.М. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учеб. пособие/ О.М. Петрухин, Е.Г. Власова, А.Ф. Жуков, И.Ф. Колосова, К.А. Комарова, В.В. Кузнецов, Л.Б. Кузнецова, Е.А. Кучкарев, Л.Н. Медведева, Л.Б. Оганесян, М.Б. Огарёва, С.Л. Рогатинская, Н.Д. Румянцева, О.Л. Саморукова, А.Р. Тимербаев, Н.Ф. Конькова, под ред. О.М. Петрухина. - М.: Химия, 1993. - 397 с.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн. 2/ А.П. Крешков.-М.: Химия, 1971. - 456 с.
3. Гурецкий И.Я. Сборник задач и вопросов по химическим методам анализа: учеб пособие/ И.Я. Гурецкий, Г.Г. Свирщевская, А.Ф. Жуков, Ю.И. Урусов, Е.Г. Власова, Л.Б. Оганесян, Н.Ф. Конькова, И.Ф. Колосова, М.Б. Огарёва, под ред. И.Я. Гурецкого. - М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1983. - 44 с.

1.2. Тема IV. Комплексометрическое титрование

Теоретическое содержание курса	Литература	Примеры решения задач	Вопросы для самостоятельной подготовки
Комплексометрическое титрование. Требования, предъявляемые к реакциям комплексообразования в титриметрии. Комплексоны I, II, III. Комплексообразующие и протолитические свойства комплексонов.	1: с 327-347 2: с 3-10	1: с. 346 (Пример 1) 2: с. 18 (Пример)	2: с 44,46 №№ 1,3,20 3: с 36 №№ 1,4,6,8
Хелатный эффект. Устойчивость комплексонов. Влияние pH на равновесие комплексообразования ЭДТА с ионами металлов. Условные константы устойчивости. Выбор оптимальных условий комплексометрического титрования	1: с 333-350 2: с 11-23	4: с. 4 (Пример 5)	2: с 44-45 №№ 2,6,10,14 3: с 36,42 №№ 3,13,17, 53,61
Кривые титрования. Факторы, влияющие на величину скачка титрования	1: с 350-354 2: с 23-27		2: с 45 № 13 3: с 38 № 22
Металлоиндикаторы: графические формулы, сущность действия, выбор индикатора	1: с 354-361 2: с 27-33		2: с 44- №4 3: с 38 №№16,31
Схема комплексометрического титрования. Избирательность в комплексометрии и ее обеспечение.	1: с 361-364 2: с. 33-38		2: с 46 №№ 18,
Практическое применение комплексометрического титрования. Титрование прямое, обратное и методом замещения. Определение жесткости воды, катионов щелочных металлов, анионов.	1: с 364-369 2: с 38-44		2: с 45 №№ 8,15,17 3: с 40,41 №№ 46,50

Список рекомендуемой литературы

1. Петрухин О.М. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учеб. пособие/ О.М. Петрухин, Е.Г. Власова, А.Ф. Жуков, И.Ф. Колосова, К.А. Комарова, В.В. Кузнецов, Л.Б. Кузнецова, Е.А. Кучкарев, Л.Н. Медведева, Л.Б. Оганесян, М.Б. Огарёва, С.Л. Рогатинская, Н.Д. Румянцева, О.Л. Саморукова, А.Р. Тимербаев, Н.Ф. Конькова; под ред. О.М. Петрухина. - М.: Химия, 1993. - 397 с.
2. Кузнецов В.В. Комплексометрическое и осадительное титрование, гравиметрический анализ: учеб. пособие /В.В. Кузнецов, Л.Б. Кузнецова, М.Б. Огарёва. - М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982. - 80 с.
3. Гурецкий И.Я. Сборник задач и вопросов по химическим методам анализа: учеб. пособие/ И.Я. Гурецкий, Г.Г. Свирщевская, А.Ф. Жуков, Ю.И. Урусов, Е.Г. Власова, Л.Б. Оганесян, Н.Ф. Конькова, И.Ф. Колосова, М.Б. Огарёва; под ред. И.Я. Гурецкого. - М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1983. - 44 с.
4. Кузнецов В.В. Номенклатурные правила ИЮПАК в курсе аналитической химии: учеб. пособие/ В.В. Кузнецов, Ю.В. Ермоленко, И.Н. Семёнова. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. - 71 с.

2. План практикума по курсу «Химические методы анализа». Часть II

Название лабораторной работы	Содержание лабораторной работы	Домашнее задание
Работа № 1 «Определение содержания Fe^{2+} в растворе методом окислительно-восстановительного титрования»	1) Приготовление 0,5 л раствора KMnO_4 с концентрацией моля эквивалента $c(1/5 \text{KMnO}_4)=0,05$ моль экв/л и 100 мл раствора оксалата аммония с концентрацией моля эквивалента $c[1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]=0,05$ моль экв/л.	Написать в лабораторном журнале методику приготовления 0,5 л раствора KMnO_4 с концентрацией моля эквивалента $c(1/5 \text{KMnO}_4)=0,05$ моль экв/л и методику приготовления 100 мл раствора оксалата аммония с концентрацией моля эквивалента $c[1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]=0,05$ моль экв/л. Решить задачи: 2: с. 29-30 №№ 8, 9, 12, 13, 17 с. 32-34 №№ 36, 41, 43, 47, 56, 60
	2) Стандартизация раствора KMnO_4 по раствору оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	Написать в лабораторном журнале методику стандартизации раствора перманганата калия по раствору первичного стандарта оксалата аммония
	3) Определение содержания Fe^{2+} в растворе	Написать в лабораторном журнале методику определения Fe^{2+} . Решить задачи: 2: с. 37-42 №№ 12, 35, 44, 47, 48, 49, 50, 53, 62

Список рекомендуемой литературы

1. Петрухин О.М. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учеб. пособие/ О.М. Петрухин, Е.Г. Власова, А.Ф. Жуков, И.Ф. Колосова, К.А. Комарова, В.В. Кузнецов, Л.Б. Кузнецова, Е.А. Кучкарев, Л.Н. Медведева, Л.Б. Оганесян, М.Б. Огарёва, С.Л. Рогатинская, Н.Д. Румянцева, О.Л. Саморукова, А.Р. Тимербаев, Н.Ф. Конькова, под ред. О.М. Петрухина. - М.: Химия, 1993. - 397 с.
2. Гурецкий И.Я. Сборник задач и вопросов по химическим методам анализа: учеб. пособие/ И.Я. Гурецкий, Г.Г. Свирщевская, А.Ф. Жуков, Ю.И. Урусов, Е.Г. Власова, Л.Б. Оганесян, Н.Ф. Конькова, И.Ф. Колосова, М.Б. Огарёва, под ред. И.Я. Гурецкого. - М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1983. - 44 с.
3. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн. 2/ А.П. Крешков. - М.: Химия, 1971. - 456 с.

ВНИМАНИЕ!

К выполнению лабораторного практикума допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности и предоставившие:

1. Конспект теоретического содержания курса, выполненный самостоятельно по рекомендованной литературе (см. раздел I «Программа теоретического курса. Часть II»);
2. Конспект лекций, прослушанных в течение очной сессии;
3. Выполненные домашние задания к каждой из лабораторных работ (см. таблицу в разделе 2 «План практикума по курсу «Химические методы анализа. Часть II»). Выполнить домашнее задание поможет раздел 3 «Примеры решения задач»;
4. Маршрутный лист;
5. Лабораторный журнал.

В течение практикума студент должен предоставить:

6. Две выполненные контрольные работы по вариантам (задание выдается в деканате ЗДО). Выполнить контрольные работы поможет раздел 3 «Примеры решения задач»;

7. Выполненную расчетно-графическую работу по вариантам (задание выдается в деканате ЗДО). Примеры выполнения рассмотрены в разделе 4 «Расчетно-графическая работа».

ОФОРМЛЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА

Примеры оформления лабораторного журнала приведены ранее в разделах 3 и 4 учебного пособия Ермоленко Ю.В., Шипуло Е.В. «Химические методы анализа. Качественный анализ и кислотно-основное титрование».

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные и результаты расчетов принято представлять четырьмя значащими цифрами. Значащими называют все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных. Ноль в числах может быть значим и незначим. Нули, стоящие в начале числа, всегда незначимы и указывают лишь порядок величины. Нули между цифрами всегда значимы. Например: $V(\text{HCl}) = 10,30$ мл, $m(\text{HCl}) = 1,030$ г; $C(1/\text{HCl}) = 0,1030$ моль экв/л; $T(\text{HCl}) = 0,001030$ г/мл.

МАРШРУТНЫЙ ЛИСТ

Маршрутный лист является индивидуальным документом каждого студента, необходимым для правильной организации выполнения им

индивидуального практикума. Маршрутный лист составляется и ведется самостоятельно студентом в течение всего практикума. Преподаватель проставляет в маршрутном листе текущий рейтинг студента. Вариант оформления маршрутного листа см. в Приложении практического пособия по курсу аналитической химии «Качественный анализ и кислотно-основное титрование» (составители Ермоленко Ю.В., Шипуло Е.В.).

3. Примеры решения задач

3.1 Тема III. Окислительно-восстановительное титрование

Типовые задачи*

Задача №1. Вычислить значение потенциала окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при соотношениях концентраций окисленной и восстановленной форм 100/1 и 1/100. При каком соотношении концентраций этих форм окислительно-восстановительный потенциал системы будет равен стандартному окислительно-восстановительному потенциалу?

Решение. Для простейшей обратимой окислительно-восстановительной системы, выражаемой уравнением



величина равновесного окислительно-восстановительного потенциала может быть представлена уравнением Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b}, \quad (1)$$

где $E_{\text{Ox/Red}}^0$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал полуреакции, В;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;

T – абсолютная температура, К;

n – число теряемых или приобретаемых электронов;

F – постоянная Фарадея, равная $96\,585 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$;

a_{Ox} , a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм соответственно;

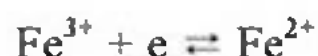
a , b – стехиометрические коэффициенты уравнения.

*Задачи повышенной сложности отмечены звездочкой.

После подстановки указанных величин ($T = 298 \text{ K}$) и замены натурального логарифма на десятичный, а также приняв, что в разбавленных растворах активности a_{Ox} и a_{Red} приблизительно равны равновесным концентрациям $a_{\text{Ox}} \approx [\text{Ox}]$ и $a_{\text{Red}} \approx [\text{Red}]$, уравнение Нернста принимает вид:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^n}{[\text{Red}]^b} \quad (2)$$

Запишем уравнение полуреакции для окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:



Для решения задачи воспользуемся уравнением (2). Табличное значение стандартного потенциала $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$; стехиометрические коэффициенты a и b равны единице. Уравнение Нернста принимает вид:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (3)$$

В первом случае при соотношении концентраций окисленной и восстановленной форм 100/1 получаем значение потенциала:

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{100}{1} = 0,77 + 0,12 = 0,89 \text{ В}$$

При соотношении концентраций 1/100 потенциал равен:

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{100} = 0,77 - 0,12 = 0,65 \text{ В}$$

Как следует из уравнения (3), потенциал данной системы будет равен ее стандартному потенциалу при равенстве нулю логарифмического члена этого уравнения, т.е. при $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$. Таким образом, при

соотношении $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1$ потенциал системы равен ее стандартному

окислительно-восстановительному потенциалу.

Задача №2*. Вычислить значение реального потенциала $E_{\text{Ox/Red}}^{0'}$ для окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при ионной силе раствора 0,01 и 0,1. Оценить влияние ионной силы раствора на потенциал.

Решение. Для характеристики окислительно-восстановительной системы в конкретных условиях пользуются понятием реального (формального) потенциала $E_{\text{Ox/Red}}^{0'}$, который равен равновесному потенциалу при общих концентрациях окисленной и восстановленной форм (c), равных 1 моль/л, и заданных концентрациях всех других веществ, присутствующих в системе. Реальный потенциал (в отличие от стандартного) зависит от ионной силы раствора, глубины протекания конкурирующих реакций и концентрации частиц, не являющихся окисленной либо восстановленной формами, но принимающих участие в полуреакции (в частности, ионов водорода, т.е. зависит от кислотности).

Мерой влияния ионной силы служит коэффициент активности (γ). Поскольку в отсутствии побочных реакций $a = \gamma \cdot c$, выражение для реального потенциала будет иметь вид:

$$E_{\text{Ox/Red}}^{0'} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}} \quad (4)$$

Табличное значение стандартного потенциала $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$; табличные значения коэффициентов активности для трех- и двухзарядного ионов железа (при различных I) составляют:

$$I=0,01; \gamma(\text{Fe}^{3+})=0,39; \gamma(\text{Fe}^{2+})=0,66;$$

$$I=0,1; \gamma(\text{Fe}^{3+})=0,083; \gamma(\text{Fe}^{2+})=0,33.$$

Произведем подстановку данных в уравнение (4), получим:

при $I=0,01$

$$E^{0'} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,39}{0,66} = 0,77 - 0,013 = 0,76 \text{ В}$$

при $I=0,1$

$$E^{0'} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,083}{0,33} = 0,77 - 0,035 = 0,73 \text{ В}$$

Учитывая, что в водных растворах значения стандартных потенциалов $E_{\text{Ox/Red}}^0$ для различных окислительно-восстановительных пар находятся в пределах от 2,77 В до – 3,04 В*, влияние ионной силы раствора можно считать небольшим по сравнению с влиянием химической природы компонентов.

Задача №3. Стандартный потенциал пары $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ (или для краткости $\text{MnO}_4^-, 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$), при рН 0 равен 1,51 В. Рассчитать реальный редокс-потенциал этой системы при рН 2 и рН 3. В каком из указанных случаев раствор KMnO_4 способен проявлять наибольшую окислительную способность?

Решение. Запишем окислительно-восстановительную полуреакцию для данной редокс-пары:



Если в окислительно-восстановительных реакциях участвуют ионы водорода, то в выражение для окислительно-восстановительного потенциала редокс-пары входит также активность (равновесная

*Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии/ Ю.Ю. Лурье - М.: Химия, 1989.- С. 377-396.

концентрация) ионов водорода, и уравнение (2) принимает вид (5):

$$E = E^0_{\text{MnO}_4^-, 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (5)$$

При равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм 1 моль/л получаем уравнение для расчета для реального потенциала:

$$E^0_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{H}^+]^m \quad (6)$$

При pH 2 концентрация ионов водорода составляет 10^{-2} моль/л. Подставляем данные в уравнение (6) и находим:

$$E^{0'} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg (10^{-2})^8 = 1,51 + 0,012(-16) = 1,51 - 0,19 = 1,32 \text{ В}$$

При pH 3 концентрация ионов водорода составляет 10^{-3} моль/л. Подставляем данные в уравнение (6) и получаем:

$$E^{0'} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg (10^{-3})^8 = 1,51 + 0,012(-24) = 1,51 - 0,29 = 1,22 \text{ В}$$

Чем больше окислительно-восстановительный потенциал данной редокс-пары, тем более сильным окислителем является окисленная форма этой пары. Таким образом, пара $\text{MnO}_4^-, 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$ проявляет наибольшую окислительную способность при pH 2.

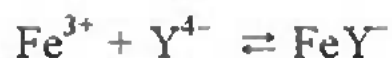
Задача №4*. Рассчитать потенциал и объяснить, как изменятся окислительно-восстановительные свойства системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$), в присутствии ЭДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), образующего комплексные соединения с окисленной и восстановленной формами пары, если константы устойчивости (β) комплексонатов металлов равны $\beta(\text{FeY}^-) = 10^{25}$; $\beta(\text{FeY}^{2-}) = 10^{14}$. Концентрации всех компонентов

принять равными 1 моль/л. Влияние побочной реакции протонирования ЭДТА не рассматривать.

Решение. Наряду с окислительно-восстановительной реакцией



в системе протекают конкурирующие реакции комплексообразования с обеими формами:



которые могут привести как к увеличению, так и уменьшению потенциала за счет различий в устойчивости комплексов окисленной и восстановленной форм.

Запишем уравнения для констант устойчивости каждой конкурирующей реакции, концентрации окисленной и восстановленной форм выразим через константы устойчивости, учитывая, что концентрация всех остальных компонентов равна 1 моль/л:

$$\beta(\text{FeY}^{-}) = \frac{[\text{FeY}^{-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Y}^{4-}]} = 10^{25}; \quad [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{\beta(\text{FeY}^{-})} = \frac{1}{10^{25}} = 10^{-25} \text{ моль/л}$$

$$\beta(\text{FeY}^{2-}) = \frac{[\text{FeY}^{2-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 10^{14}; \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{1}{\beta(\text{FeY}^{2-})} = \frac{1}{10^{14}} = 10^{-14} \text{ моль/л}$$

Подставим в уравнение (3) концентрации Fe^{3+} и Fe^{2+} , выраженные через соответствующие константы устойчивости, и найдем:

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{10^{-25}}{10^{-14}} = 0,77 + 0,059 \lg 10^{-11} = 0,77 - 0,65 = 0,12 \text{ В}$$

Таким образом, вследствие протекания в системе конкурирующих реакций комплексообразования потенциал системы уменьшается. Чем меньше окислительно-восстановительный потенциал данной редокс пары,

тем более сильным восстановителем является восстановленная форма этой пары. Следовательно, в присутствии комплексообразователя ЭДТА восстановительные свойства данной системы увеличиваются.

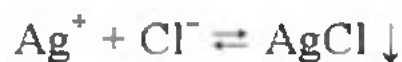
Задача №5. На примере восстановления ионов Ag^+ в присутствии хлорид-ионов объяснить причину влияния конкурирующей реакции осаждения на величину окислительно-восстановительного потенциала. Как изменится потенциал системы Ag^+/Ag и ее окислительно-восстановительные свойства? $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ В}$; $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Концентрацию хлорид-ионов принять равной 1 моль/л.

Решение. Наряду с окислительно-восстановительной реакцией



в системе протекает конкурирующая реакция образования малорастворимого соединения – хлорида серебра:



Образование осадка вызывает изменение концентрации окисленной формы (ионов серебра) и обуславливает изменение окислительно-восстановительного потенциала системы.

Выразим равновесную концентрацию ионов серебра через произведение растворимости хлорида серебра:

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}; \quad [\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]}$$

Уравнение Нернста для редокс пары Ag^+/Ag в отсутствии осадителей записывается так:

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{0,059}{1} \lg[\text{Ag}^+]$$

В условиях образования осадка потенциал становится функцией произведения растворимости малорастворимого электролита AgCl и концентрации осадителя и определяется уравнением:

$$E^{0'} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{K_S(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} =$$

$$0,80 + 0,059 \lg \left(\frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{1} \right) = 0,80 + 0,059(-2,55) = 0,65 \text{ В.}$$

Таким образом, конкурирующая реакция осаждения приводит к уменьшению окислительно-восстановительного потенциала и, следовательно, к уменьшению окислительной способности данной системы.

Задача №6. Рассчитать константу равновесия реакции



протекающей в водном растворе при комнатной температуре и оценить глубину протекания данной реакции. Стандартные потенциалы двух сопряженных окислительно-восстановительных пар равны соответственно:

$$E_{\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}}^0 = 1,77 \text{ В}, \quad E_{\text{Sn(IV)}/\text{Sn(II)}}^0 = 0,15 \text{ В}$$

Решение. Для вычисления константы равновесия обратимой окислительно-восстановительной реакции (K^0) используем формулу:

$$\lg K^0 = \frac{n_1 \cdot n_2 (E_1^0 - E_2^0)}{0,059}, \quad (7)$$

где E_1^0 , E_2^0 – стандартные окислительные потенциалы двух сопряженных пар; n_1 , n_2 – общее число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции двух сопряженных пар.

Подставляем значения стандартных потенциалов в формулу (7), получим:

$$\lg K^0 = \frac{1 \cdot 2(1,77 - 0,15)}{0,059} = 54,915; \quad K^0 = 8,2 \cdot 10^{53}$$

Глубина протекания окислительно-восстановительной реакции определяется разностью стандартных окислительно-восстановительных потенциалов сопряженных пар, участвующих в реакции, т.е. разностью

$$\Delta E = E_1^0 - E_2^0$$

Считается, что реакция идет практически до конца, если степень превращения исходных веществ в продукты реакции составляет не менее 99,9%; в этом случае ΔE должна быть больше 0,3 В, а константа равновесия $K \geq 10^7$. В нашем случае $\Delta E = 1,77 - 0,15 = 1,62$ В, а константа равновесия равна $8,2 \cdot 10^{53}$, следовательно, реакция протекает полностью слева направо.

Задача №7*. Запишите окислительно-восстановительную реакцию и укажите ее направление между компонентами двух систем $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ / \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($E_{\text{As(V)/As(III)}}^0 = 0,56$ В) и $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$ ($E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54$ В) при pH 0 и pH 7. Рассчитайте константу равновесия и оцените глубину протекания реакции. Концентрации компонентов принять равными 1 моль/л.

Решение. Запишем уравнение реакции:



и уравнения соответствующих полуреакций:



Если потенциал окислительно-восстановительной реакции больше нуля $\Delta E = E_1^{0'} - E_2^{0'} > 0$, то реакция протекает в прямом направлении (слева направо). Если потенциал окислительно-восстановительной реакции меньше нуля, то реакция протекает в обратном направлении (справа налево). При равенстве редокс-потенциалов обеих пар, участвующих в реакции, система находится в состоянии химического равновесия. О глубине протекания реакции в прямом или обратном направлении судят по величине константы равновесия. Считается, что реакция протекает количественно (до конца), если ее константа равновесия больше $10^6 - 10^7$.

Как следует из уравнений записанных выше полуреакций, изменение pH, т.е. концентрации ионов водорода, будет оказывать влияние только на реальный потенциал системы $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ / \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, поскольку ионы водорода принимают участие в этой полуреакции. Для расчета реального потенциала этой пары следует использовать формулу (6). При pH 0 логарифмический член этого уравнения будет равен нулю, а реальный потенциал системы – ее стандартному потенциалу.

Получаем для pH 0:

$$\Delta E = E_1^{0'} - E_2^{0'} = 0,56 - 0,54 = 0,02 \text{ В}$$

$\Delta E > 0$, т.е. реакция протекает в прямом направлении.

Если в формулу (7) подставить вместо стандартных реальные потенциалы, получим условную константу равновесия (K'), характеризующую глубину протекания реакции в реальных условиях:

$$\lg K' = \frac{n_1 \cdot n_2 (E_1^{0'} - E_2^{0'})}{0,059} \quad (8)$$

Рассчитаем условную константу равновесия при pH 0:

$$\lg K' = \frac{1 \cdot 2 (0,56 - 0,54)}{0,059} = 0,66; \quad K' = 10^{0,66}$$

Константа равновесия мала, следовательно, данная реакция протекает в прямом направлении не полностью и поэтому не может быть использована в аналитических целях.

Рассчитаем реальный потенциал для пары $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ / \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ при pH 7 по формуле (6):

$$E^{0'} = E_{\text{As(V)/As(III)}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [10^{-7}]^2 = 0,56 + 0,03(-14) = 0,14 \text{ В}$$

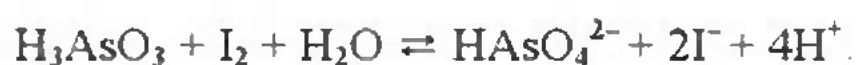
Теперь, используя формулу (8), вычислим условную константу равновесия для pH 7:

$$\lg K' = \frac{1 \cdot 2(0,14 - 0,54)}{0,059} = -13,56; K' = 10^{-13,56}$$

Таким образом,

$$\Delta E = E_1^{0'} - E_2^{0'} = 0,14 - 0,54 = -0,40 \text{ В}$$

$\Delta E < 0$, т.е. при pH 7 реакция протекает практически полностью в обратном направлении (справа налево):



Задача №8*. Рассчитать константу равновесия реакции восстановления ионов Cu^{2+} иодид-ионами в присутствии ЭДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), образующего комплексное соединение с ионами Cu^{2+} , если $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,15 \text{ В}$,

$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54 \text{ В}$, $K_S(\text{CuI}) = 10^{-12}$, $\beta(\text{CuY}^{2-}) = 10^{15}$ (pH 7). Равновесные

концентрации всех компонентов принять равными 1 моль/л. Как влияет конкурирующая реакция комплексообразования на условия подометрического определения меди?

Решение. При взаимодействии Cu^{2+} с иодид-ионом протекает следующая окислительно-восстановительная реакция:



Как следует из значений стандартных потенциалов, приведенных в условии задачи, эта реакция не должна протекать слева направо, так как $\text{I}_2/2\text{I}^-$ является более сильным окислителем, чем ионы меди, поскольку

$$E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} > E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}.$$

$$E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 \text{ В}; E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,15 \text{ В}$$

Однако данная реакция протекает в прямом направлении практически до конца и используется в аналитических целях. Связано это явление с образованием малорастворимого осадка CuI . Конкурирующая реакция образования малорастворимого соединения – иодида меди (CuI) – вызывает резкое уменьшение концентрации восстановленной формы (Cu^+) и обуславливает изменение окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, поэтому ее реальный потенциал будет существенно отличаться от стандартного ($E^0 \neq E^0$).

Выразим концентрацию ионов Cu^+ через произведение растворимости

$$K_S(\text{CuI}) = [\text{Cu}^+][\text{I}^-] = 10^{-12}; [\text{Cu}^+] = \frac{K_S(\text{CuI})}{[\text{I}^-]} = K_S(\text{CuI}) = 10^{-12}$$

Вычислим значение реального потенциала системы $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, подставив концентрацию Cu^+ , выраженную через произведение растворимости:

$$\begin{aligned} E^0' &= E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{K_S(\text{CuI})} = \\ &= 0,15 + 0,059 \lg \frac{1}{10^{-12}} = 0,15 + 0,059 \cdot 12 = 0,86 \text{ В} \end{aligned}$$

Реакция осаждения практически не сказывается на величине реального потенциала пары $\text{I}_2/2\text{I}^-$; его значение будет равно значению

стандартного потенциала: $E_{I_2/2I^-}^{0'} = 0,54 \text{ В}$.

Таким образом, благодаря реакции осаждения имеем соотношение потенциалов $E_{I_2/2I^-}^{0'} < E_{Cu^{2+}/Cu^+}^{0'}$:

$$E_{I_2/2I^-}^{0'} = 0,54 \text{ В}; \quad E_{Cu^{2+}/Cu^+}^{0'} = 0,86 \text{ В}$$

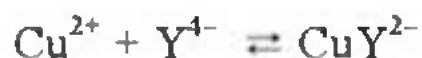
и, следовательно, реакция действительно протекает слева направо.

Рассчитаем условную константу равновесия этой реакции по формуле (8):

$$\lg K' = \frac{1 \cdot 2(0,86 - 0,54)}{0,059} = 10,85; \quad K' = 10^{10,85}$$

Следовательно, реакция протекает в прямом направлении практически до конца.

Реакция комплексообразования Cu^{2+} с ЭДТА



приведет к изменению концентрации окисленной формы (Cu^{2+}). Выразим концентрацию ионов Cu^{2+} через константу устойчивости комплекса меди (II) с ЭДТА:

$$\beta(CuY^{2-}) = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}][Y^{4-}]} = 10^{15}; \quad [Cu^{2+}] = \frac{1}{\beta(CuY^{2-})} = \frac{1}{10^{15}} = 10^{-15}$$

Теперь вычислим значение реального потенциала системы Cu^{2+}/Cu^+ с учетом реакции комплексообразования:

$$\begin{aligned} E^{0'} &= E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{10^{-15}}{10^{-12}} = 0,15 + 0,059 \lg(10^{-3}) = \\ &= 0,15 - 0,18 = -0,03 \text{ В}. \end{aligned}$$

Таким образом, при конкурирующей реакции комплексообразования имеем соотношение потенциалов $E_{I_2/2I^-}^{0'} = 0,54 \text{ В} > E_{Cu^{2+}/Cu^+}^{0'} = -0,03 \text{ В}$

и, следовательно, реакция в прямом направлении не идет.

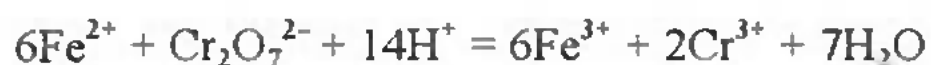
Рассчитаем условную константу равновесия реакции для данного случая:

$$\lg K' = \frac{1 \cdot 2(-0,03 - 0,54)}{0,059} = -19,32; \quad K = 10^{-19,32}$$

Реакция протекает в обратном направлении (справа налево) практически до конца.

Задача №9. Рассчитать потенциал в точке эквивалентности, начале и конце скачка титрования 100,0 мл раствора $FeSO_4$ раствором $K_2Cr_2O_7$. Концентрации компонентов равны: $c(1/1 FeSO_4) = 0,1$ моль экв/л, $c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0,1$ моль экв/л, $[H^+] = 1$ моль/л. Реальные потенциалы редокс-пар: $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{0'} = 0,68 \text{ В}$ (в 1 М H_2SO_4); $E_{Cr_2O_7^{2-}, 14H^+/2Cr^{3+}}^{0'} = 1,33 \text{ В}$ (в 1 М H_2SO_4).

Решение. Запишем уравнение окислительно-восстановительной реакции:



До точки эквивалентности в системе существует только редокс-пара Fe^{3+}/Fe^{2+} , пары $Cr_2O_7^{2-}, 14H^+/2Cr^{3+}$ в растворе практически нет, так как нет иона $Cr_2O_7^{2-}$, который полностью вступает в реакцию. Поэтому потенциал системы в области до точки эквивалентности рассчитывают по уравнению Нернста, записанному для системы Fe^{3+}/Fe^{2+} , используя вместо стандартного реальный потенциал, рассчитанный или измеренный для данных конкретных условий:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Началом скачка на кривой титрования называется момент, соответствующий оттитровыванию 99,9% определяемого вещества.

Следовательно, в этом случае
$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{99,9}{0,1};$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,68 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{99,9}{0,1} = 0,86 \text{ В}$$

Потенциал в точке эквивалентности $E_{TЭ}$ рассчитывается по уравнению:

$$E_{TЭ} = \frac{n_1 E_1^{0'} + n_2 E_2^{0'}}{n_1 + n_2} = \frac{1 \cdot 0,68 + 6 \cdot 1,33}{1 + 6} = 1,24 \text{ В}$$

После точки эквивалентности в растворе отсутствует пара $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, так как ионы Fe^{2+} практически полностью оттитрованы. В то же время, появился избыток титранта, т.е. теперь в растворе существует пара $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, 14\text{H}^+/2\text{Cr}^{3+}$, и потенциал системы рассчитывают по уравнению Нернста для этой редокс- пары:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, 14\text{H}^+/2\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, 14\text{H}^+/2\text{Cr}^{3+}}^{0'} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Конец скачка титрования соответствует добавлению 0,1% избытка титранта, т.е. его количество составляет 100,1%. Тогда соотношение

$$\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = \frac{0,1 \cdot 1}{100^2},$$

а потенциал этой системы составляет:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, 14\text{H}^+/2\text{Cr}^{3+}} = 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{0,1}{10000} = 1,28 \text{ В}$$

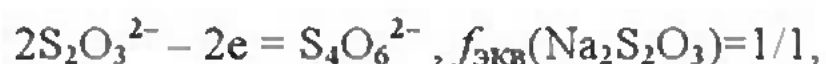
Таким образом, скачок потенциала находится в интервале 0,86 – 1,28 В. Точка эквивалентности лежит не в середине скачка (1,24 В), т.е. кривая титрования асимметрична относительно нее.

Задача №10. К 5,00 мл раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ прибавили твердый KI и раствор H_2SO_4 ; выделившийся под оттитрован 6,05 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с концентрацией 0,06085 моль экв/л. Сколько граммов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится в 50 мл раствора? $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=250$.

Решение. Иодометрическое определение Cu (II) основано на взаимодействии ионов Cu^{2+} с I^- и последующем оттитровывании образовавшегося в эквивалентном количестве I_2 стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Для расчетов необходимо знать факторы эквивалентности и в соответствии с ними молярные массы эквивалентов веществ, участвующих в данной окислительно-восстановительной реакции. Напомним, что в окислительно-восстановительных реакциях фактор эквивалентности равен единице, деленной на число электронов, отдаваемых или принимаемых одной частицей (молекулой, ионом). Фактор эквивалентности определяется из уравнения соответствующей полуреакции.

Запишем уравнения реакций и полуреакций и определим факторы эквивалентности соединений в данной реакции:



так как две частицы отдают два электрона.

Такой способ определения называется титрованием методом замещения, и в этом случае для точки эквивалентности можно записать:

$$n(1/1 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = n(1/2 \text{ I}_2) = n(1/1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

или

$$n(1/1 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = n(1/1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Выразим числа молей эквивалентов через массу и концентрацию:

$$\frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(1/1 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{c(1/1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} \quad (9)$$

Содержание $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 50 см³ раствора вычисляем по формуле, полученной из уравнения (9):

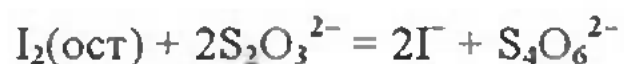
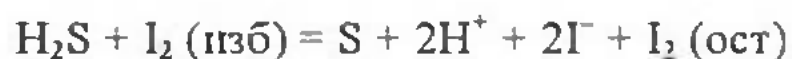
$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(1/1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(1/1 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}} \quad (10)$$

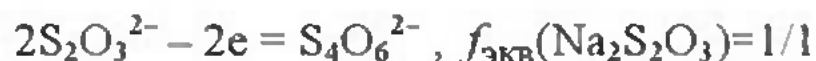
Подставляем данные в формулу (10), получим:

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,06085 \cdot 6,05 \cdot 250}{1000} \cdot \frac{50}{5} = 0,9204 \text{ г}$$

Задача №11. К 10,00 мл раствора сероводородной воды добавлено 20,00 мл раствора иода с концентрацией 0,06051 моль экв/л. Через 10 мин остаток I_2 оттитрован 12,00 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с концентрацией 0,05000 моль экв/л. Вычислить концентрацию раствора H_2S .

Решение. Иодометрическое определение H_2S проводят способом обратного титрования. Для этого к анализируемому раствору добавляют избыток раствора иода и затем его остаток оттитровывают раствором тиосульфата натрия:





Для обратного титрования в точке эквивалентности можем записать

$$n(1/2 \text{H}_2\text{S}) = n(1/2 \text{I}_2) - n(1/1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

Выразим число молей эквивалентов через концентрации и объемы участвующих в реакции соединений:

$$\frac{c(1/2\text{H}_2\text{S}) \cdot V(\text{H}_2\text{S})}{1000} = \frac{c(1/2\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2)}{1000} - \frac{c(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} \quad (11)$$

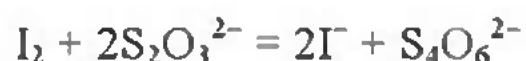
Концентрацию раствора H_2S рассчитываем по формуле, полученной из уравнения (11):

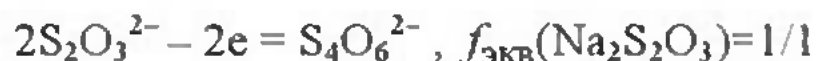
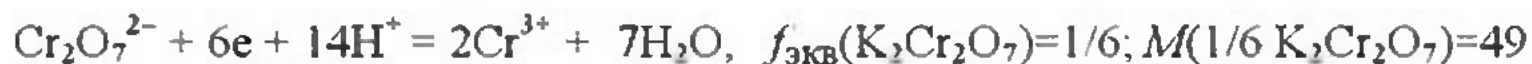
$$c(1/2\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(1/2\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) - c(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{H}_2\text{S})} =$$

$$= \frac{0,06051 \cdot 20,00 - 0,05000 \cdot 12,00}{10,00} = 0,06102 \text{ моль экв/л} \quad (12)$$

Задача №12. Рассчитать навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (х.ч.), необходимую для приготовления 100,0 мл раствора, который будет использован для стандартизации раствора тиосульфата натрия с концентрацией приблизительно 0,05 моль экв/л, так, чтобы на титрование пода, выделившегося при обработке этой навески подкислом калия, расходовалось бы 10,00 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Объем колбы 100,0 мл; объем пипетки 10,00 мл; $M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 49$.

Решение. Для стандартизации раствора тиосульфата натрия в качестве первичного стандарта используется бихромат калия. Способ стандартизации основан на реакциях:





Как следует из приведенных реакций, используется способ замещения: выделившийся при взаимодействии бихромата калия с иодидом калия иод (заместитель) затем титруется стандартным раствором тиосульфата натрия. Следовательно,

$$n(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(1/2 \text{I}_2) = n(1/1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

или

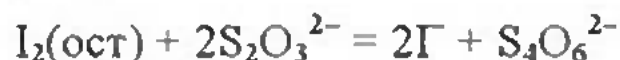
$$\begin{aligned} n(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) &= n(1/1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \\ \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} &= \frac{c(1/1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} \end{aligned} \quad (13)$$

Необходимую навеску рассчитываем по формуле, полученной из уравнения (13):

$$\begin{aligned} m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) &= \frac{c(1/1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{1000} \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}} = \\ &= \frac{0,05 \cdot 10,00 \cdot 49 \cdot 100,0}{1000 \cdot 10,00} = 0,245 \text{ г} \end{aligned} \quad (14)$$

Задача №13. В воде растворили 0,5000 г технического сульфита натрия и прибавили 30,00 мл раствора иода с концентрацией $c(1/2 \text{I}_2) = 0,1000$ моль экв/л. На титрование избытка иода пошло 16,00 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в 100,0 мл которого содержалось 1,2410 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). Определить процентное содержание Na_2SO_3 в образце. $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248$. $M(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 126$.

Решение. Сульфиты определяют подометрически способом обратного титрования. Для этого к анализируемому раствору добавляют избыток раствора иода и затем его остаток титруют раствором тиосульфата натрия:



$$n(1/2 \text{Na}_2\text{SO}_3) = n(1/2 \text{I}_2) - n(1/1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{M(1/2 \text{Na}_2\text{SO}_3)} = \frac{c(1/2 \text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2)}{1000} - \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{M(1/1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})} \quad (15)$$

Рассчитываем титр раствора тиосульфата натрия:

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{V_{\text{колбы}}} = \frac{1,2410}{100} = 0,01241 \text{ г/мл}$$

Вычисляем массу сульфита натрия в навеске пробы, используя уравнение (15):

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \left(\frac{0,1000 \cdot 30,00}{1000} - \frac{0,01241 \cdot 16,00}{248} \right) \cdot 63 = 0,1386 \text{ г}$$

Находим процентное содержание сульфита натрия в техническом образце:

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{m} \cdot 100 = \frac{0,1386}{0,5000} \cdot 100 = 27,72\%$$

Задача № 14. На титрование 10,00 мл раствора щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) с титром 0,006930 г/мл расходуется 11,00 мл раствора перманганата калия. Рассчитать титр раствора KMnO_4 . $M(\text{KMnO}_4) = 158$, $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90$.

Решение. Взаимодействие перманганата калия с щавелевой кислотой описывается уравнением реакции:



Это способ прямого титрования и для точки эквивалентности записываем

$$n(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(1/5 \text{KMnO}_4)$$

$$\frac{T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{T(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{M(1/5 \text{KMnO}_4)} \quad (16)$$

Вычисляем титр раствора KMnO_4 , используя уравнение (16):

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{0,006930 \cdot 10,00 \cdot 31,6}{45 \cdot 11,00} = 0,004424 \text{ г/мл}$$

Задача №15. Сколько граммов перманганата калия нужно взять, чтобы приготовить 1 л раствора с концентрацией приблизительно 0,1 моль экв/л (для перманганатометрических определений в кислой среде)? $M(\text{KMnO}_4) = 158$.

Решение. При перманганатометрических определениях в кислой среде MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} быстро и стехиометрично в соответствии с уравнением



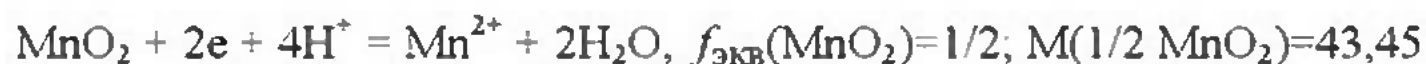
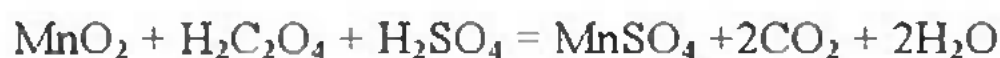
$$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5; M(1/5 \text{KMnO}_4) = 31,6$$

Масса навески KMnO_4 для определений, проводимых в кислой среде, рассчитывается по формуле:

$$\begin{aligned} m(\text{KMnO}_4) &= \frac{c(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(1/5 \text{KMnO}_4)}{1000} = \\ &= \frac{0,1 \cdot 1000 \cdot 31,6}{1000} = 3,16 \text{ г} \end{aligned} \quad (17)$$

Задача №16. Для анализа на содержание MnO_2 навеску пиролюзита 4,3500 г обработали раствором H_2SO_4 и 0,2650 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По окончании реакции весь раствор перенесли в мерную колбу на 100,00 мл и разбавили водой до метки. На титрование 10,00 мл полученного раствора израсходовали 8,00 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента $c(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,05000$. Сколько процентов MnO_2 содержит пиролюзит? $M(\text{MnO}_2) = 86,9$; $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126$.

Решение. Определение MnO_2 в пиролюзите проводят способом обратного титрования. Дюоксид марганца растворяют в кислой среде в избытке щавелевой кислоты, и затем остаток щавелевой кислоты оттитровывают стандартным раствором перманганата калия:



$$n(1/2 \text{MnO}_2) = n(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - n(1/5 \text{KMnO}_4)$$

$$\begin{aligned} & \frac{m(\text{MnO}_2)}{M(1/2 \text{MnO}_2)} = \\ & = \left[\frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} - \frac{c(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000} \right] \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}} \quad (18) \end{aligned}$$

Подставляем данные в уравнение (18):

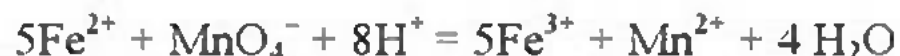
$$m(\text{MnO}_2) = \left(\frac{0,2650}{63} - \frac{0,05000 \cdot 8,00}{1000} \right) \cdot \frac{100}{10} \cdot 43,45 = 1,6511 \text{ г}$$

Находим процентное содержание MnO_2 в пиролюзите:

$$\omega(\text{MnO}_2) = \frac{m(\text{MnO}_2)}{m} \cdot 100 = \frac{1,6511}{4,3500} \cdot 100 = 37,96\%$$

Задача №17. На титрование Fe^{2+} из навески 0,1033 г, состоящей из смеси FeO и Fe_2O_3 , израсходовали 15,20 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента $c(1/5\text{KMnO}_4)=0,05162$. Сколько процентов Fe_2O_3 содержится в пробе? $M(\text{Fe}_2\text{O}_3)=160$; $M(\text{FeO})=72$.

Решение. При растворении навески получают раствор, содержащий Fe^{2+} и Fe^{3+} , однако титроваться перманганатом будут только ионы Fe^{2+} :



$$n(1/1 \text{FeO})=n(1/5 \text{KMnO}_4)$$

$$\frac{m(\text{FeO})}{M(1/1\text{FeO})} = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000} \quad (19)$$

Находим массу FeO по уравнению (19):

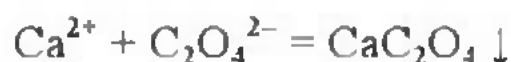
$$m(\text{FeO}) = \frac{0,05162 \cdot 15,20}{1000} \cdot 72 = 0,05649 \text{ г}$$

Рассчитываем массу Fe_2O_3 по разности между навеской образца и массой FeO и находим процентное содержание Fe_2O_3 :

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{0,1033 - 0,05649}{0,1033} \cdot 100 = 45,32\%$$

Задача №18. Навеска известняка 0,1536 г после растворения в кислоте и отделения полуторных оксидов (Al_2O_3 , Fe_2O_3) осаждением в виде гидроксидов доведена до метки в мерной колбе на 200,0 мл. Из 100,0 мл этого раствора осадили Ca^{2+} в виде оксалата, после растворения которого в кислоте на титрование полученного раствора пошло 11,30 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента $c(1/5\text{KMnO}_4)=0,05120$. Определить процентное содержание CaCO_3 в известняке. $M(\text{CaCO}_3)=100$.

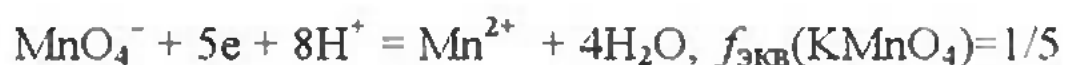
Решение. Ионы Ca^{2+} определяют косвенно, так как они не проявляют окислительно-восстановительных свойств. Для определения используют реакцию осаждения ионов кальция в виде оксалата CaC_2O_4 :



При последующем титровании применяют способ определения методом замещения. Осадок оксалата кальция растворяют в серной кислоте, при этом образуется эквивалентное количество щавелевой кислоты:



Полученный раствор титруют стандартным раствором KMnO_4 в кислой среде:



Фактор эквивалентности вещества, не проявляющего окислительно-восстановительные свойства (CaCO_3), соответствует фактору эквивалентности первого в схеме химических превращений вещества, содержащего определяемый компонент (Ca^{2+}) и проявляющего окислительно-восстановительные свойства (CaC_2O_4). Таким образом, фактор эквивалентности для карбоната кальция равен фактору эквивалентности его оксалата, т.е. $f_{\text{экв}}(\text{CaCO}_3) = 1/2$ и $M(1/2 \text{ CaCO}_3) = 50$.

$$n(1/2 \text{ CaCO}_3) = n(1/2 \text{ CaC}_2\text{O}_4) = n(1/2 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(1/5 \text{ KMnO}_4)$$

или

$$n(1/2 \text{ CaCO}_3) = n(1/5 \text{ KMnO}_4)$$

$$\frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(1/2 \text{ CaCO}_3)} = \frac{c(1/5 \text{ KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000} \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}} \quad (20)$$

Находим массу карбоната кальция из уравнения (20):

$$m(\text{CaCO}_3) = \frac{0,05120 \cdot 11,30}{1000} \cdot 50 \cdot \frac{200}{100} = 0,05786 \text{ г}$$

Определяем процентное содержание CaCO_3 в известняке:

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m} \cdot 100 = \frac{0,05786}{0,1536} \cdot 100 = 37,67\%$$

3.2 Тема IV. Комплексометрическое титрование

Типовые задачи

Некоторые используемые обозначения

ЭДТА – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$);

M – катион металла;

Y – аннион этилендиаминтетрауксусной кислоты (H_4Y) *;

$\lg \beta(\text{MY})$ – логарифм термодинамической константы устойчивости комплексоната металла;

$\lg \beta^{\text{усл}}(\text{MY})$ – логарифм условной константы устойчивости комплексоната металла;

$\lg \alpha(\text{Y}, \text{H})$ – логарифм коэффициента побочной реакции протонирования ЭДТА;

$\lg \alpha(\text{M}, \text{OH})$ – логарифм коэффициента побочной реакции гидролиза ионов металла.

Выбор условий комплексометрического титрования

Пример 1. Определите минимальное значение pH для комплексометрического титрования La^{3+} . Значение логарифма

* Заряды ионов в этих обозначениях для простоты опускаются.

термодинамической константы устойчивости комплексоната лантана $\lg \beta(\text{LaY}^-) = 15,5$; $t=25^\circ\text{C}$; $I=0$.

Решение. Побочными процессами для реакции комплексообразования La^{3+} с ЭДТА являются реакции протонирования ЭДТА (в кислой области) и реакция гидролиза La^{3+} (в щелочной области). Вклад этих реакций учитывается коэффициентами соответствующих побочных реакций: $\lg \alpha(\text{Y}, \text{H})$ для реакции протонирования ЭДТА и $\lg \alpha(\text{M}, \text{OH})$ для реакции гидролиза ионов лантана. Известно, что титрование может быть осуществлено, если $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{MY}) \geq 7$. Задача сводится к определению минимального значения pH, при котором значение логарифма условной константы устойчивости комплексоната лантана будет больше 7 ($\lg \beta^{\text{усл}}(\text{LaY}^-) \geq 7$).

Для решения задачи необходимо учесть все возможные побочные реакции в кислой области. Так как в условии задачи не указаны какие-либо комплексообразователи в составе раствора, способные оказывать побочное мешающее влияние, то единственной побочной реакцией для комплексообразования La^{3+} с ЭДТА в кислой области является реакция протонирования ЭДТА. Следовательно, при расчете логарифма константы устойчивости комплексоната лантана в кислой среде, надо учитывать единственную побочную реакцию – реакцию протонирования ЭДТА.

Логарифм условной константы устойчивости комплексоната с учетом побочной реакции протонирования:

$$\lg \beta^{\text{усл}}(\text{M}, \text{Y}) = \lg \beta(\text{M}, \text{Y}) - \lg \alpha(\text{Y}, \text{H}).$$

Для комплексообразования La^{3+} с ЭДТА

$$\lg \beta^{\text{усл}}(\text{LaY}^-) = \lg \beta(\text{LaY}^-) - \lg \alpha(\text{Y}, \text{H})$$

Определяем минимальное значение pH, при котором можно оттитровать La^{3+} . Для этого определяем значение коэффициента побочной реакции,

соответствующее минимальной условной константе устойчивости ($\lg \beta^{\text{усл}} = 7$):

$$\lg \alpha(Y, H) = \lg \beta(\text{LaY}^-) - \lg \beta^{\text{усл}}(\text{LaY}^-)$$

$$\lg \alpha(Y, H) = 15,5 - 7 = 8,5$$

Значение pH, соответствующее $\lg \alpha(Y, H) = 8,5$, равно приблизительно 4 (см. табл. 2 Приложения). Следовательно, минимальным значением pH, при котором можно оттитровать La^{3+} , является pH 4, так как при значениях $\text{pH} < 4$ логарифм условной константы устойчивости комплексоната лантана будет меньше 7-ми ($\lg \beta^{\text{усл}}(\text{LaY}^-) \leq 7$).

Пример 2. На основании расчета условных констант устойчивости комплексонатов обоснуйте возможность комплексометрического титрования Fe^{3+} в присутствии Fe^{2+} . Значения логарифмов термодинамических констант устойчивости соответствующих комплексонатов ($t=25^\circ\text{C}$; $I=0$): $\lg \beta(\text{FeY}^-) = 25,16$; $\lg \beta(\text{FeY}^{2-}) = 14,33$.

Решение. Устойчивость комплексоната трехвалентного железа существенно больше, чем двухвалентного:

$$\lg \beta(\text{FeY}^-) = 25,16; \lg \beta(\text{FeY}^{2-}) = 14,33$$

Следовательно, Fe^{3+} можно оттитровать в более кислой среде, чем Fe^{2+} , но это нужно доказать расчетами. Известно, что титрование может быть осуществлено, если $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{MY}) \geq 7$. Задача сводится к определению области значений pH, в которой $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{FeY}^-) \geq 7$, а $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{FeY}^{2-}) \leq 7$. В сильноокислой области единственной побочной реакцией для рассматриваемого комплексообразования является реакция протонирования ЭДТА, которую надо учитывать при расчетах соответствующих условных констант устойчивости.

Логарифм условной константы устойчивости комплексоната:

$$\lg \beta^{\text{усл}}(\text{M}, \text{Y}) = \lg \beta(\text{M}, \text{Y}) - \lg \alpha(Y, H) - \lg \alpha(\text{M}, \text{OH}),$$

для FeY^- :

$$\lg \beta^{\text{усл}}(\text{FeY}^-) = \lg \beta(\text{FeY}^-) - \lg \alpha(\text{Y}, \text{H}) - \lg \alpha(\text{Fe}^{3+}, \text{OH}),$$

для FeY^{2-} :

$$\lg \beta^{\text{усл}}(\text{FeY}^{2-}) = \lg \beta(\text{FeY}^{2-}) - \lg \alpha(\text{Y}, \text{H}) - \lg \alpha(\text{Fe}^{3+}, \text{OH})$$

Определяем минимальное значение pH, при котором можно оттитровать Fe^{3+} . Для этого рассчитываем значение коэффициента побочной реакции, отвечающее минимальной условной константе устойчивости ($\lg \beta^{\text{усл}} = 7$):

$$\lg \alpha(\text{Y}, \text{H}) = \lg \beta(\text{FeY}^-) - \lg \beta^{\text{усл}}(\text{FeY}^-)$$

$$\lg \alpha(\text{Y}, \text{H}) = 25,16 - 7 = 18,16,$$

$$\text{когда } \lg \alpha(\text{Fe}^{3+}, \text{OH}) = 0$$

Значение pH, соответствующее $\lg \alpha(\text{Y}, \text{H}) = 18,16$, приблизительно равно 1 (см. табл. 2 Приложения).

Применяя аналогичные рассуждения, определяем минимальное значение pH, при котором можно титровать Fe^{2+} :

$$\lg \alpha(\text{Y}, \text{H}) = \lg \beta(\text{FeY}^{2-}) - \lg \beta^{\text{усл}}(\text{FeY}^{2-}) = 14,33 - 7 = 7,33,$$

при $\lg \alpha(\text{Fe}^{2+}, \text{OH}) = 0$

Значение pH, соответствующее $\lg \alpha(\text{Y}, \text{H}) = 7,33$, приблизительно равно 4 (см. табл. 2 Приложения).

На основании расчета условных констант устойчивости комплексонов делаем вывод, что в интервале pH от 1 до 4 комплексонометрическому титрованию Fe^{3+} не будет мешать Fe^{2+} .

Пример 3. На основании расчета условных констант устойчивости комплексонов обоснуйте возможность комплексонометрического титрования Ni^{2+} в присутствии Mg^{2+} . Значения логарифмов термодинамических констант устойчивости соответствующих комплексонов ($t=25^\circ\text{C}$; $I=0$): $\lg \beta(\text{MgY}^{2-}) = 8,7$; $\lg \beta(\text{NiY}^{2-}) = 18,6$.

Решение. Значения логарифмов термодинамических констант устойчивости соответствующих комплексонов говорят о том, что рассматриваемые комплексоны сильно различаются по устойчивости. Комплексон магния существенно менее устойчив, чем комплексон никеля. Проанализировав данные о значениях логарифмов коэффициентов побочных реакций (см. табл. 1 и 2 Приложения), можно сделать вывод, что комплексон магния устойчив только в узком интервале pH в щелочной области. В кислой области для комплексона магния существенно влияние побочной реакции протонирования ЭДТА, в сильнощелочной области существенным оказывается влияние гидролиза ионов магния. Комплексон никеля, характеризующийся большей термодинамической константой устойчивости, $\lg \beta(\text{NiY}^{2-}) = 18.6$, существует в более широкой области pH, в которой его устойчивость достаточна для комплексонометрического титрования.

Задача сводится к определению интервала области значений pH, в котором комплексонометрическому титрованию Ni^{2+} не будет мешать Mg^{2+} . Это можно сделать на основании расчета условных констант устойчивости соответствующих комплексонов.

Нужную область значений pH можно найти, рассчитав для обоих комплексонов логарифмы условных констант устойчивости для всей области pH и построив две графические зависимости $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{M}, \text{Y}) = f(\text{pH})$. (см. разд. 4). В этом случае интересующий нас интервал pH можно будет определить по графику. Нужно будет найти интервал значений pH, в котором $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{NiY}^{2-}) \geq 7$, а $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{MgY}^{2-}) \leq 7$.

Ниже приводится более простой вариант решения, не требующий графических построений.

Определим область значений рН, в которой возможно комплексометрическое титрование Ni^{2+} , т.е. область рН, в которой $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{NiY}^{2-}) \geq 7$:

для NiY^{2-} :

$$\lg \beta^{\text{усл}}(\text{NiY}^{2-}) = \lg \beta(\text{NiY}^{2-}) - \lg \alpha(\text{Y,H}) - \lg \alpha(\text{Ni,OH})$$

Из данных табл. 1 Приложения видно, что влияние гидролиза Ni^{2+} на устойчивость комплексоната начинает сказываться только начиная с рН 9. Следовательно, при расчете минимального значения рН комплексометрического титрования никеля можно учитывать только коэффициент побочной реакции протонирования ЭДТА.

Определяем значение коэффициента побочной реакции, соответствующее минимальной условной константе устойчивости комплексоната никеля ($\lg \beta^{\text{усл}} = 7$) в кислой области:

$$\lg \alpha(\text{Y,H}) = \lg \beta(\text{NiY}^{2-}) - \lg \beta^{\text{усл}}(\text{NiY}^{2-}) = 18,6 - 7 = 11,6$$

Значение рН, соответствующее $\lg \alpha(\text{Y,H}) = 11,6$, приблизительно равно 3 (см. табл. 2 Приложения). Очевидно, что в щелочной области сумма логарифмов всех возможных коэффициентов побочных реакций не превысит значения 11,6 (см. табл. 1 и 2 Приложения). Следовательно, комплексометрическое титрование никеля возможно в интервале значений рН от 3 до 14.

Теперь необходимо определить значение рН, при котором начинается возможность титрования магния:

$$\lg \alpha(\text{Y,H}) = \lg \beta(\text{MgY}^{2-}) - \lg \beta^{\text{усл}}(\text{MgY}^{2-}) = 8,7 - 7 = 1,7$$

Значение рН, соответствующее $\lg \alpha(\text{Y,H}) = 1,7$, приблизительно равно 8-9. Из табл. 2 Приложения видно, что при этом значении рН значение логарифма коэффициента побочной реакции гидролиза магния равно нулю.

Из приведенных выше расчетов видно, что при pH от 3 до 8 комплексометрическое титрование никеля возможно в присутствии магния.

Прямое титрование

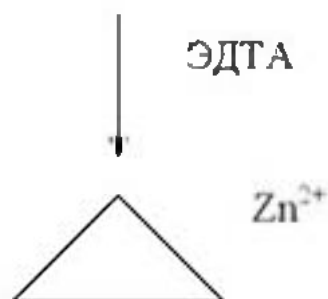
Пример 4. Какую навеску металлического цинка необходимо взять для установки характеристик ЭДТА методом отдельных навесок? На титрование навески после ее растворения в кислоте должно расходоваться 10,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента $c(1/1\text{ЭДТА}) = 0,1000$ моль экв/л.

Решение. Стандартизация раствора ЭДТА (вторичный стандарт) по раствору соли цинка (первичный стандарт, приготовленный из металлического цинка) проводилась прямым титрованием при pH 8. Реакция может быть записана в виде:



$$f_{\text{экв}}(\text{Zn}^{2+}) = 1/1; f_{\text{экв}}(\text{HY}^{3-}) = 1/1$$

Схема прямого титрования в этом случае выглядит так:



Определение проводилось методом отдельных навесок. Следовательно, для установления характеристик раствора ЭДТА вся навеска цинка, взятая на аналитических весах, была переведена в раствор и оттитрована раствором ЭДТА. При этом на титрование было израсходовано 10,00 мл раствора комплексона. В конечной точке титрования, количество молей

эквивалента Zn^{2+} в колбе для титрования равно количеству молей эквивалента раствора ЭДТА, пошедшего на титрование. Представим схематически количество молей эквивалентов в виде отрезков:

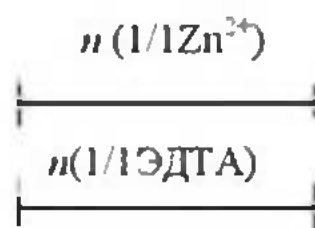


Схема расчета для метода прямого титрования:

$$n(1/1Zn^{2+}) = n(1/1ЭДТА).$$

Выразим количество молей эквивалента цинка через искомую навеску, а количество молей эквивалента ЭДТА через известные из условия задачи характеристики титранта:

$$n(1/1Zn^{2+}) = \frac{m(Zn)}{M(1/1Zn)} = \frac{c(1/1ЭДТА) \cdot V(ЭДТА)}{1000}$$

Отсюда находим искомую навеску цинка:

$$m(Zn) = \frac{c(1/1ЭДТА) \cdot V(ЭДТА) \cdot M(1/1Zn)}{1000} = \frac{0,1000 \cdot 10 \cdot 65,39}{1000} = 0,0654 \text{ г}$$

Пример 5. Определить жесткость воды, если при титровании 10,00 мл пробы воды в присутствии аммиачного буфера (pH 10) пошло 7,50 мл стандартного раствора комплексона III с молярной концентрацией эквивалента $c(1/1ЭДТА) = 0,0576$ моль экв/л.

Решение. При титровании в аммиачном буфере титруются и кальций, и магний. Реакции титрования могут быть записаны в виде:



$$f_{\text{экв}}(Ca^{2+}) = 1/1; f_{\text{экв}}(Mg^{2+}) = 1/1; f_{\text{экв}}(HY^{3-}) = 1/1$$

Жесткость воды выражают числом миллимолей эквивалентов металлов в 1 литре воды. Определение общей жесткости проводят путем прямого

комплексометрического титрования анализируемой воды раствором ЭДТА. Обычно определяют суммарное количество кальция и магния. Следовательно, задача сводится к определению суммарной молярной концентрации молей эквивалентов кальция и магния в анализируемой воде $c(1/1M)$, выраженной в миллимолях эквивалентов в литре (ммоль экв/л).

Схема расчета для метода прямого титрования:

$$n(1/1Ca^{2+}) + n(1/1Mg^{2+}) = n(1/1ЭДТА)$$

Выразим суммарное количество молей эквивалентов кальция и магния через молярную концентрацию эквивалента, а количество молей эквивалента ЭДТА через известные из условия задачи характеристики:

$$n(1/1Ca^{2+}) + n(1/1Mg^{2+}) = \frac{c(1/1M) \cdot V(M)}{1000} = \frac{c(1/1ЭДТА) \cdot V(ЭДТА)}{1000}$$

Жесткость воды $n(M)$:

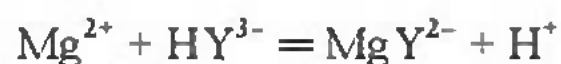
$$\begin{aligned} n(M) &= c(1/1M) \cdot 1000 = \frac{c(1/1ЭДТА) \cdot V(ЭДТА)}{V(M)} \cdot 1000 = \\ &= \frac{0,0576 \cdot 7,50}{10} \cdot 1000 = 43,2 \text{ ммоль экв/л} \end{aligned}$$

Пример 6. Вычислить процентное содержание $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в образце известняка, если после растворения навески пробы массой 1,5000 г и соответствующей обработки объем раствора довели до 250,0 мл. На титрование аликвотной части 15 мл этого раствора в среде аммиачного буфера (pH 10) затратили 16,45 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента $c(1/1ЭДТА) = 0,05648$ моль экв/л. На титрование такой же аликвотной части исследуемого раствора после добавления в колбу для титрования раствора NaOH (pH > 12) израсходовано 5,75 мл раствора ЭДТА.

Решение. Раздельное комплексометрическое определение ионов кальция и магния при их совместном присутствии основано на

предварительном определении общего содержания ионов кальция и магния при pH 10 и на последующем определении в отдельной пробе ионов кальция при pH > 12. Для создания pH > 12 вводят NaOH, при этом магний осаждается в виде гидроксида. Содержание магния определяют по разности суммарного количества молей эквивалентов кальция и магния (первое титрование) и количества молей эквивалентов кальция, определенного по результатам второго титрования.

При первом титровании при pH 10 одновременно идут две реакции, которые могут быть записаны в виде:



$$f_{\text{экв}}(\text{Ca}^{2+}) = 1/1; f_{\text{экв}}(\text{Mg}^{2+}) = 1/1; f_{\text{экв}}(\text{HY}^{3-}) = 1/1$$

При втором титровании при pH 12 идет реакция:



$$f_{\text{экв}}(\text{Ca}^{2+}) = 1/1; f_{\text{экв}}(\text{Y}^{4-}) = 1/1$$

Обозначим объем ЭДТА, пошедший на титрование суммарного количества кальция и магния $V_1(\text{ЭДТА}) = 16,45$ мл; количество молей эквивалента ЭДТА в этом случае – $n_1(1/1\text{ЭДТА})$. Объем, пошедший на титрование только кальция в отдельной пробе $V_2(\text{ЭДТА}) = 5,75$ мл; количество молей эквивалента ЭДТА в этом случае – $n_2(1/1\text{ЭДТА})$.

Схема расчета (прямое титрование):

При pH 10:

$$n(1/1\text{Ca}^{2+}) + n(1/1\text{Mg}^{2+}) = n_1(1/1\text{ЭДТА})$$

При pH 12:

$$n(1/1\text{Ca}^{2+}) = n_2(1/1\text{ЭДТА})$$

Выразим количество молей эквивалента ЭДТА через известные из условия задачи характеристики раствора ЭДТА:

$$n(1/1\text{Ca}^{2+}) + n(1/1\text{Mg}^{2+}) = n_1(1/1\text{ЭДТА}) = \frac{c(1/1\text{ЭДТА}) \cdot V_1(\text{ЭДТА})}{1000}$$

$$n(1/1\text{Ca}^{2+}) = n_2(1/1\text{ЭДТА}) = \frac{c(1/1\text{ЭДТА}) \cdot V_2(\text{ЭДТА})}{1000}$$

Суммарное количество молей эквивалентов кальция и магния в титруемой аликвотной части раствора:

$$n(1/1\text{Ca}^{2+}) + n(1/1\text{Mg}^{2+}) = \frac{0,05648 \cdot 16,45}{1000} = 9,29 \cdot 10^{-4} \text{ моль экв}$$

Количество молей эквивалента кальция в аликвотной части раствора по результатам второго титрования:

$$n(1/1\text{Ca}^{2+}) = \frac{0,05648 \cdot 5,75}{1000} = 3,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль экв}$$

Количество молей эквивалента магния в аликвотной части исследуемого раствора:

$$n(1/1\text{Mg}^{2+}) = 9,29 \cdot 10^{-4} - 3,25 \cdot 10^{-4} = 6,04 \cdot 10^{-4} \text{ моль экв}$$

Масса CaCO_3 в навеске известняка с учетом соотношения объема колбы к объему пипетки (аликвотной части раствора):

$$m(\text{CaCO}_3) = n(1/1\text{Ca}^{2+}) \cdot M(1/1\text{CaCO}_3) \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}} = 3,25 \cdot 10^{-4} \cdot 100 \cdot \frac{250}{15} = 0,5417 \text{ г}$$

Масса MgCO_3 в навеске известняка с учетом соотношения объема колбы к объему пипетки (аликвотной части раствора):

$$m(\text{MgCO}_3) = n(1/1\text{Mg}^{2+}) \cdot M(1/1\text{MgCO}_3) \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}} = 6,04 \cdot 10^{-4} \cdot 84 \cdot \frac{250}{15} = 0,8456 \text{ г}$$

Процентное содержание CaCO_3 и MgCO_3 в известняке:

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m} \cdot 100; \quad \omega(\text{CaCO}_3) = \frac{0,5417}{1,5000} \cdot 100 = 36,11\%$$

$$\omega(\text{MgCO}_3) = \frac{m(\text{MgCO}_3)}{m} \cdot 100; \quad \omega(\text{MgCO}_3) = \frac{0,8456}{1,5000} \cdot 100 = 56,37\%$$

Обратное титрование

Пример 7. К 25,00 мл исследуемого раствора соли алюминия добавили 50,00 мл стандартного раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента $c(1/1\text{ЭДТА}) = 0,0545$ моль экв/л и нагревали в течение 15 мин. После охлаждения раствора избыток ЭДТА оттитровали стандартным раствором сульфата цинка. Молярная концентрация эквивалента соли цинка равна $c(1/1\text{ZnSO}_4) = 0,0537$ моль экв/л. На титрование пошло 18,25 мл раствора сульфата цинка. Определить содержание алюминия в образце.

Решение. Аквакомплексы алюминия кинетически инертны и взаимодействуют с ЭДТА очень медленно. Поэтому комплексометрическое определение алюминия обычно ведут методом обратного титрования. Для этого исследуемый раствор, содержащий Al(III) , нагревают в присутствии избытка титранта, остаток которого оттитровывают стандартным раствором соли другого металла, например, Zn(II) . Реакции титрования можно записать так:

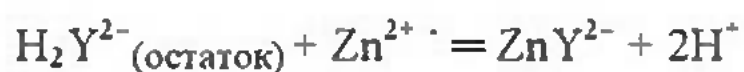
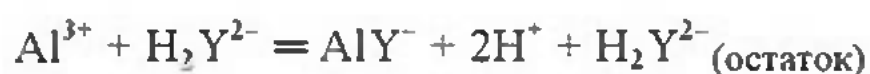
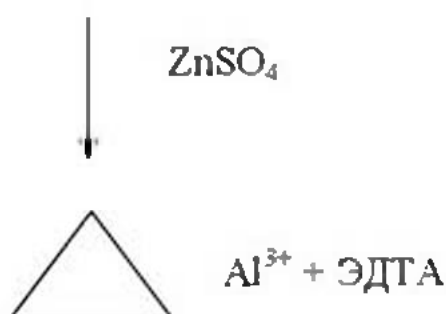


Схема обратного титрования в этом случае выглядит так:



Представим схематически количество молей эквивалента в виде отрезков:

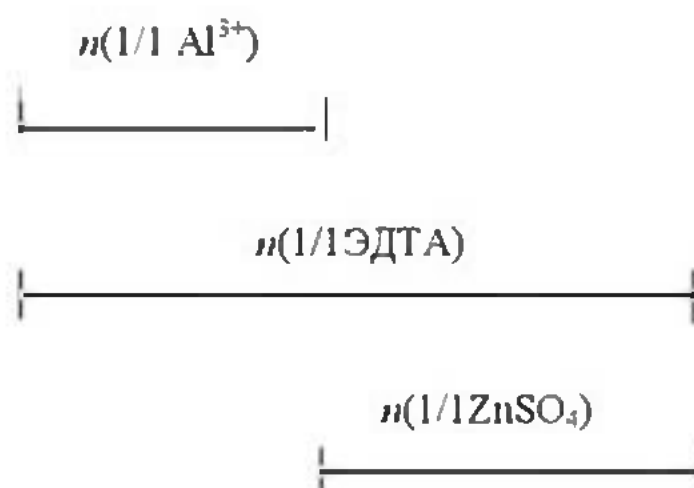


Схема расчета для метода обратного титрования:

$$n(1/1 \text{ Al}^{3+}) = n(1/1 \text{ ЭДТА}) - n(1/1 \text{ ZnSO}_4)$$

Выразим количество молей эквивалента алюминия через искомое содержание алюминия, количества молей эквивалентов ЭДТА и сульфата цинка через известные из условия задачи характеристики:

$$\frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})} = \frac{c(1/1 \text{ ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} - \frac{c(1/1 \text{ ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)}{1000}$$

Искомое содержание алюминия:

$$m(\text{Al}) = \left[\frac{c(1/1 \text{ ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} - \frac{c(1/1 \text{ ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)}{1000} \right] \cdot M(\text{Al}) =$$

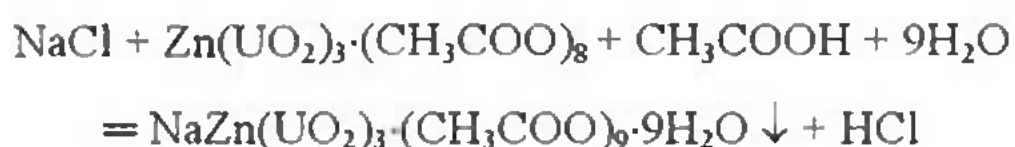
$$= \left(\frac{0,0545 \cdot 50}{1000} - \frac{0,0537 \cdot 18,25}{1000} \right) \cdot 27 = 0,0471 \text{ г}$$

Титрование методом замещения

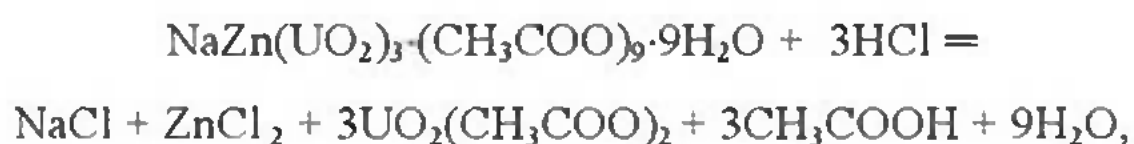
Пример 8. К 20,00 мл раствора, содержащего ионы натрия, добавили несколько капель уксусной кислоты и избыток раствора уранилацетата цинка. Полученный осадок натрий-цинк-уранилацетата растворили в соляной кислоте; раствор нейтрализовали карбонатом аммония, прибавили аммиачный буфер (рН 9), индикатор эриохромовый черный Т и

оттитровали стандартным раствором ЭДТА. На титрование пошло 15,45 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента $c(1/1\text{ЭДТА}) = 0,05900$ моль экв/л. Определить содержание натрия в растворе.

Решение. Комплексометрическое определение натрия основано на титровании методом замещения. Для этого натрий осаждают в виде малорастворимого соединения, в состав которого входит цинк:



Полученный осадок количественно переводят в раствор:



и цинк оттитровывают стандартным раствором ЭДТА:



$$f_{\text{экв}}(\text{Zn}^{2+}) = 1/1; f_{\text{экв}}(\text{HY}^{3-}) = 1/1$$

Представим схематически количество молей эквивалента в виде отрезков:

$$n(1/1\text{Na}^+)$$



$$n(1/1\text{Zn}^{2+})$$



$$n(1/1\text{ЭДТА})$$



Схема расчета для титрования методом замещения:

$$n(1/1\text{Na}^+) = n(1/1\text{Zn}^{2+}) = n(1/1\text{ЭДТА})$$

Выразим число молей эквивалента натрия через его содержание, а число молей эквивалента ЭДТА через известные из условия задачи характеристики:

$$\frac{m(\text{Na}^+)}{M(1/1\text{Na}^+)} = \frac{c(1/1\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000}$$

Содержание натрия:

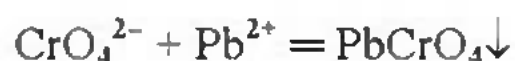
$$\begin{aligned} m(\text{Na}^+) &= \frac{c(1/1\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(1/1\text{Na}^+)}{1000} = \\ &= \frac{0,05900 \cdot 15,45 \cdot 23}{1000} = 0,02097 \text{ г} \end{aligned}$$

Пример 9. К 25,00 мл раствора хромата калия прилит избыток горячего раствора нитрата свинца. Полученный осадок отфильтрован, промыт, переведен в раствор и обработан 40,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента $c(1/1\text{ЭДТА}) = 0,04970$ моль экв/л, избыток которого оттитрован 20,15 мл раствора сульфата цинка с молярной концентрацией эквивалента 0,05450 моль экв/л. Определить содержание хромат-иона в растворе.

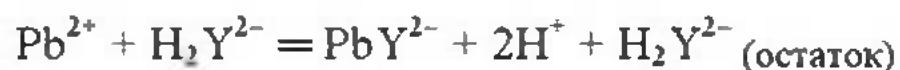
Решение. Комплексометрическое определение хромата основано на осаждении его в виде малорастворимого соединения раствором нитрата свинца. Полученный осадок переведен в раствор, к которому в избытке добавлено точное количество раствора ЭДТА, остаток которого оттитрован стандартным раствором сульфата цинка. В этом случае метод определения хромата представляет собой комбинацию методов

титрования: метода замещения и обратного титрования (косвенный способ).

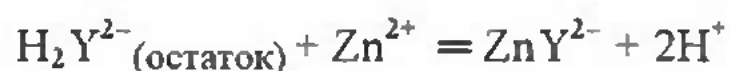
При добавлении к раствору хромата калия раствора нитрата свинца протекает реакция образования осадка:



После количественного перевода хромата в осадок, фильтрования и отмывки хромат снова переводят в раствор, в который добавляют фиксированное количество стандартного раствора ЭДТА. При этом происходит реакция:



Остаток ЭДТА оттитровывают стандартным раствором сульфата цинка:



Представим схематически количество молей эквивалента в виде отрезков:

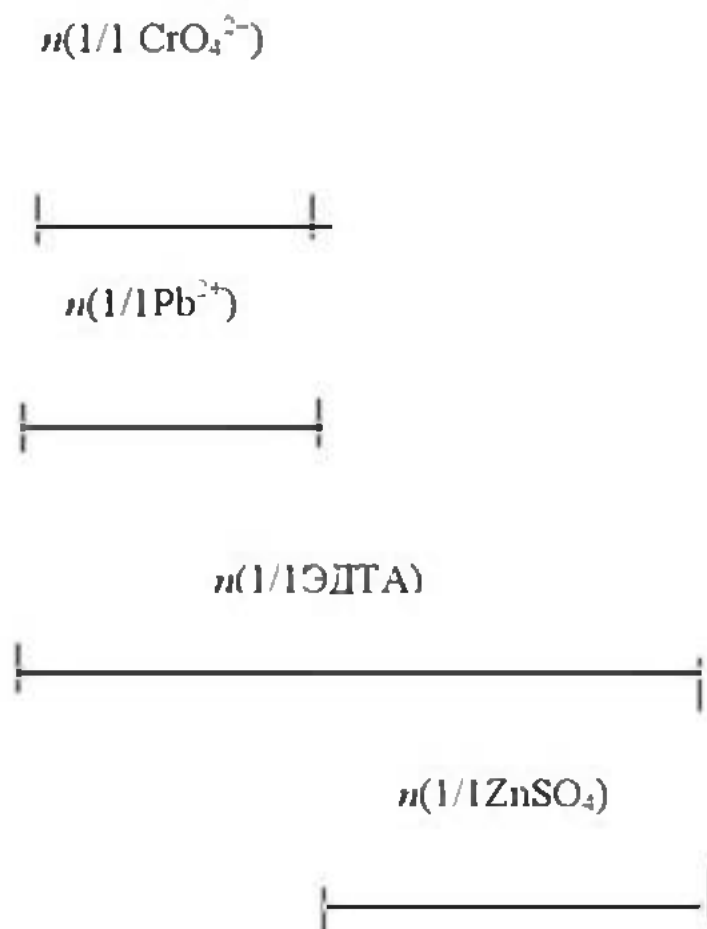


Схема расчета для титрования методом замещения:

$$n(1/1\text{CrO}_4^{2-}) = n(1/1\text{Pb}^{2+}) = n(1/1\text{ЭДТА}) - n(1/1\text{ZnSO}_4)$$

Выразим количество молей эквивалента хромата через искомое содержание хромата, количества молей эквивалентов ЭДТА и сульфата цинка через известные из условия задачи характеристики:

$$\frac{m(\text{CrO}_4^{2-})}{M(\text{CrO}_4^{2-})} = \frac{c(1/1\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} - \frac{c(1/1\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)}{1000}$$

Искомое содержание хромат-ионов:

$$m(\text{CrO}_4^{2-}) = \left[\frac{c(1/1\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} - \frac{c(1/1\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)}{1000} \right] \cdot M(\text{CrO}_4^{2-})$$

$$m(\text{CrO}_4^{2-}) = \left(\frac{0,04970 \cdot 40}{1000} - \frac{0,05450 \cdot 20,15}{1000} \right) \cdot 116 = 0,1032 \text{ г}$$

4. Расчетно-графическая работа

Общие требования

Расчетно-графическая работа (РГР) выполняется самостоятельно каждым студентом (по вариантам) и сдается преподавателю во время лабораторного практикума в период очной сессии.

Правила оформления РГР

Расчетно-графическая работа должна быть выполнена на отдельных листах бумаги формата А4. График выполняется на миллиметровой бумаге. Пример расчета и оформления РГР представлен ниже. Допустимо компьютерное оформление и построение графической зависимости.

Пример выполнения РГР

Задание на РГР. На основе расчета условных констант устойчивости определить область возможных значений рН и выбрать оптимальное

значение pH для комплексометрического титрования Zn^{2+} с индикатором эриохромовым черным Т в аммиачном буфере.

Выполнение РГР. Область значений pH, в которой возможно комплексометрическое титрование, определяется величиной рассчитанной условной константы устойчивости ($\beta^{усл}$). Величина $\beta^{усл}$ должна быть больше $10^6 \div 10^7$, следовательно, $\lg \beta^{усл} \geq 6 \div 7$. Оптимальным значением pH будет то, при котором условная константа устойчивости максимальна.

Следовательно, выполнение РГР сводится к расчету условных констант устойчивости во всем интервале pH и построению графика зависимости $\lg \beta^{усл} = f(pH)$.

Расчетная форма для условной константы устойчивости в общем виде выглядит так:

$$\lg \beta^{усл}(MY) = \lg \beta(MY) - \lg \alpha(Y, H) - \lg \alpha(M, OH) - \lg \alpha(M, L),$$

где $\lg \beta(MY)$ – логарифм термодинамической константы устойчивости комплексоната металла, $\lg \alpha(Y, H)$ – логарифм коэффициента побочной реакции протонирования комплексона, $\lg \alpha(M, OH)$ – логарифм коэффициента побочной реакции гидролиза иона металла, $\lg \alpha(M, L)$ – логарифм коэффициента реакции побочного комплексообразования иона металла.

Логарифмы констант устойчивости комплексонатов металлов и коэффициентов побочных реакций приведены в табл. 1 Приложения. Логарифмы коэффициентов побочной реакции протонирования ЭДТА приведены в табл. 2 Приложения. Учитываем все возможные побочные реакции: реакцию протонирования ЭДТА, реакцию гидролиза ионов Zn^{2+} , реакцию комплексообразования ионов Zn^{2+} с аммиаком, который входит в состав буферной смеси.

Пользуясь данными табл. 1 и 2 Приложения рассчитываем логарифмы условной константы устойчивости комплексоната цинка во всей области значений pH. Результаты расчетов сводим в таблицу.

Таблица

Результаты расчета условных констант устойчивости

pH	Расчет $\lg \beta^{усл}(MY)$ по формуле: $\lg \beta^{усл}(MY) = \lg \beta(MY) - \lg \alpha(Y,H) -$ $- \lg \alpha(M,OH) - \lg \alpha(M,L)$	$\lg \beta^{усл}(MY)$
1	$16,5 - 18 - 0 - 0$	-1,5
2	$16,5 - 13,5 - 0 - 0$	3,0
3	$16,5 - 10,6 - 0 - 0$	5,9
4	$16,5 - 8,4 - 0 - 0$	8,1
5	$16,5 - 5,5 - 0 - 0$	11,0
6	$16,5 - 4,7 - 0 - 0$	11,8
7	$16,5 - 3,3 - 0 - 0$	13,2
8	$16,5 - 2,3 - 0 - 0,4$	13,8
9	$16,5 - 1,3 - 0,2 - 3,2$	11,8
10	$16,5 - 0,45 - 2,4 - 4,7$	8,95
11	$16,5 - 0,07 - 5,4 - 5,6$	5,43
12	$16,5 - 0,01 - 8,5 - 8,5$	-0,51
13	$16,5 - 0 - 11,8 - 11,8$	-7,1
14	$16,5 - 0 - 15,5 - 15,5$	-14,5

По рассчитанным результатам строим график зависимости логарифма условной константы устойчивости от pH и обозначаем на нем область значений pH, при которых можно проводить комплексометрическое титрование и оптимальное значение pH пунктирными линиями (рис. 1).

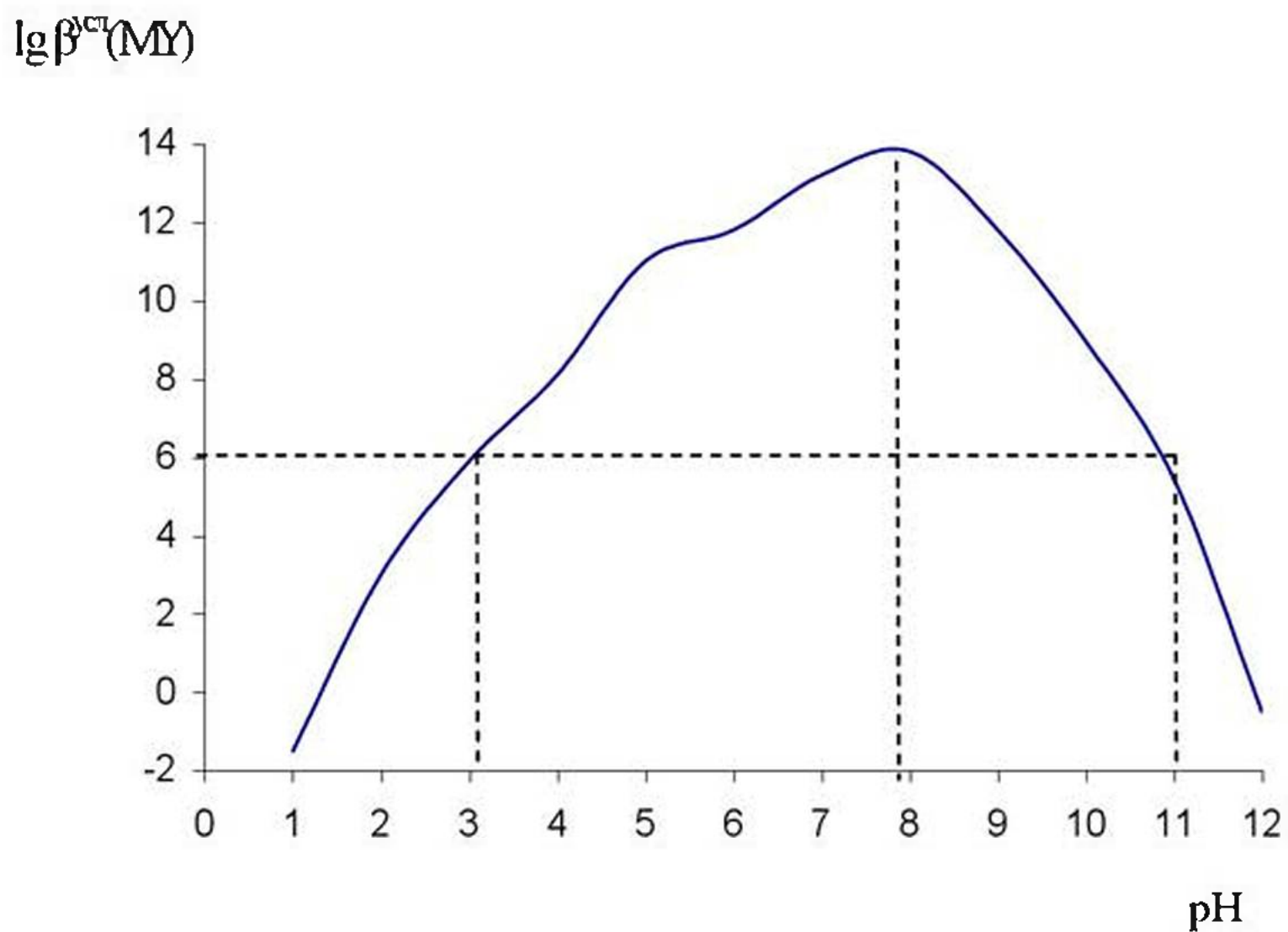


Рис. 1. Зависимость логарифма условной константы устойчивости комплексоната цинка от pH

Как видно из рис. 1, оптимальным для комплексометрического титрования цинка в среде аммиачного буфера является значение pH порядка 8, а область допустимых значений pH лежит в интервале 3-11.

Приложение

Таблица 1

Логарифмы констант устойчивости комплексов металлов $\lg \beta(MY)$ и коэффициентов
побочных реакций $\lg \alpha(M,L)$ ионов металлов с различными лигандами

M^{n+}	$\lg \beta(MY)$	Лиганд	$\lg \alpha(M,L)$ при pH													
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Al^{3+}	16,1	OH^-					0,4	1,3	5,3	9,3	13,3	17,3	21,3	25,3	29,3	33,3
Bi^{3+}	22,8	OH^-	0,1	0,5	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4							
Ca^{2+}	10,7	OH^-													0,3	1,0
Co^{2+}	16,3	NH_3 0,1M OH^-								0,2 0,1	1,0 0,4	1,8 1,1	2,9 2,2	4,9 4,2	7,2 7,2	10,2 10,2
Cu^{2+}	18,8	NH_3 0,1M OH^-						0,2	1,2	3,6 0,2	6,7 0,8	8,2 1,7	8,6 2,7	8,6 2,7	8,6 4,7	8,6 5,7
Fe^{2+}	14,2	OH^-									0,1	0,6	1,5	2,5	3,5	4,5
Fe^{3+}	25,1	OH^-			0,4	1,8	3,7	5,7	7,7	9,7	11,7	13,7	15,7	17,7	19,7	21,7
		CH_3COO^-		0,2	1,3	3,5	5,2	6,0	7,7	9,7	11,7	13,7	15,7	17,7	19,7	21,7
		Sal*	0,9	2,7	5,1	7,3	19,3	21,1	22,4	23,5	24,7	26,3	28,1	29,8	31,0	32,0
La^{3+}	15,4	OH^-										0,3	1,0	1,9	2,9	3,9

Окончание табл. 1

М ^{и+}	lg β(MY)	Лиганд	lg α(M,L) при pH													
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Mg ²⁺	8,7	ОН ⁻											0,1	0,5	1,3	2,3
Mn ²⁺	14,6	ОН ⁻ ТЭА								1,3	2,0	0,1 3,5	0,5 4,9	1,4 9,8	2,4 11,3	3,4 12,7
Ni ²⁺	18,6	NH ₃ 0,1M ОН ⁻							0,1	0,6	2,5 0,1	3,8 0,7	4,5 1,6	4,5 2,4	4,5 2,7	4,5 3,4
Pb ²⁺	18,0	ОН ⁻ CH ₃ COO ⁻			0,1	0,6	1,2	1,5	0,1 1,5	0,5 1,5	1,4 1,8	2,7 2,7	4,7 4,7	4,7 7,4	10,4 10,4	13,4 13,4
Th ⁴⁺	23,2	ОН ⁻				0,2	0,8	1,7	2,7	3,7	4,7	5,7	6,7	7,7	8,7	9,7
Zn ²⁺	16,5	NH ₃ 0,1M ОН ⁻									0,2 0,4	2,4 4,7	5,4 5,6	8,5 8,5	11,8 11,8	15,5 15,5
Hg ²⁺	21,8	ОН ⁻			0,5	1,9	3,9	5,9	7,9	9,9	11,9	13,9	15,9	17,9	19,9	21,9
Cd ²⁺	16,5	NH ₃ 0,1M ОН ⁻							0,1	0,5	2,0 0,1	3,0 0,5	3,6 2,0	4,5 4,5	8,1 8,1	12,0 12,0

* Sal – анионы салцилловой кислоты

Таблица 2

Логарифмы коэффициентов побочной реакций протонирования ЭДТА
 $\lg \alpha(Y, H)$ при различных рН раствора

рН	$\lg \alpha(Y, H)$	рН	$\lg \alpha(Y, H)$
1	18,0	8	2,3
2	13,5	9	1,3
3	10,6	10	0,45
4	8,4	11	0,07
5	5,5	12	0,01
6	4,7	13	0
7	3,3	14	0

Учебное издание

**Окислительно-восстановительное и комплексонометрическое
титрование**

Составители: ЕРМОЛЕНКО Юлия Валерьевна
ШИПУЛО Елена Владимировна

Редактор Н. А. Заходякина

Подписано в печать 21.13.06. Формат 60x84 1/16. Бумага SvetoCopy.
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 3,49. Уч.-изд. л. 2,23. Тираж 800 экз.

Заказ №

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Издательский центр

Адрес университета и издательского центра:
125047 Москва, Митусская пл., д. 9