

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.  
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**Лабораторный практикум**

Под редакцией доц. С.Л. Рогатинской

Утверждено Редакционным  
Советом университета  
в качестве учебного пособия

Москва  
2011

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Введение	4
1.	Качественный анализ. Работа 1. Идентификация индивидуальных катионов и анализ солей	5
1.1.	Обнаружение индивидуальных катионов	8
1.2.	Идентификация солей	11
2.	Титриметрия	14
2.1.	Математическая обработка результатов количественных определений	17
2.2.	Кислотно-основное титрование. Работа 2. Определение содержания $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в растворе	20
2.3.	Комплексометрическое титрование. Работа 3. Определение содержания ионов металла в растворе	33
2.4.	Окислительно-восстановительное титрование	52
2.4.1.	Перманганатометрия	52
	Работа 4. Определение содержания $\text{FeSO}_4$ в растворе	56
	Работа 5. Определение содержания ионов $\text{Ca}^{2+}$ в растворе	57
2.4.2.	Хроматометрия. Работа 6. Определение содержания $\text{FeSO}_4$ в растворе	60
2.4.3.	Определение содержания ионов $\text{Cu}^{2+}$ в растворе	63
3.	Расчетно-графические работы	68
3.1.	Расчет и построение кривых кислотно-основного титрования. Выбор индикатора	68
3.2.	Оптимизация условий комплексометрического титрования	88
	Библиографический список	91
	Приложения	92

## Введение

Цель настоящего учебно-методического пособия – обеспечить студентов методическими материалами для успешного выполнения практикума, входящего в состав курса «Аналитическая химия. Химические методы анализа». В пособии также представлены методические разработки, разъясняющие выполнение расчетно-графических работ, предусмотренных программой курса.

Материал пособия содержит подробные практические рекомендации для выполнения лабораторных работ в лаборатории химических методов анализа, предусмотренных программой для студентов 2-курса РХТУ им. Д.И. Менделеева. Информация о лабораторном практикуме позволит студенту самостоятельно подготовиться к практическим работам в лаборатории и правильно выполнить и оформить полученные результаты. В учебно-методическом пособии отдельное внимание уделено математической обработке результатов анализа и правильному их представлению. Кроме того, в пособии приведены и подробно разобраны все варианты расчетно-графических работ (РГР). Разбор практического материала позволит студенту самостоятельно справиться с расчетно-графическими работами.

В пособии также содержится информация о химической терминологии, относящейся к экспериментальным работам в аналитической лаборатории: в приложении размещена информация о названии и предназначении химической посуды, используемой в лаборатории химических методов анализа.

## 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

### Работа 1. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КАТИОНОВ И АНАЛИЗ СОЛЕЙ

Цель работы:

- обнаружение катионов в растворе (3 образца (пробирки), содержащие по одному катиону);
- идентификация двух солей.

#### Рекомендуемые качественные реакции

Химическую реакцию, сопровождающуюся аналитическим признаком (или аналитическим сигналом), по которому можно судить о наличии определенного вещества, называют *аналитической реакцией*. К аналитическим признакам относятся: образование или растворение осадка с определенными свойствами (цвет, растворимость, форма кристаллов), получение окрашенного растворимого соединения, выделение газа с известными свойствами. Однако не всякая реакция на катионы или анионы может быть пригодна для аналитических целей. Аналитическая реакция должна удовлетворять ряду требований, из которых важнейшие: реакция должна сопровождаться аналитическим признаком, обладать низким пределом обнаружения, быть избирательной, протекать быстро, быть проста в выполнении и воспроизводима. Рекомендуемые качественные реакции выбраны с учетом этих требований. Надо отметить, что достигнуть нужного эффекта конкретной аналитической реакции возможно лишь при строгом соблюдении оптимальных условий ее проведения. Оптимальные условия определяются концентрацией реагирующих веществ, рН среды, температурным режимом, способом проведения реакции и учетом влияния посторонних

ионов. Также следует помнить, что анализ только одного катиона или аниона – это лишь частный случай; в присутствии других ионов некоторые реакции в выбранных условиях не дают ожидаемого результата, и, следовательно, вывод может быть неоднозначным.

**Реакции на катионы:**  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$

Общие реактивы:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

$\text{NH}_4^+$  – в «газовой» камере с  $\text{NaOH}$  и фенолфталеиновой бумагой;

реактив Несслера  $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ ;

$\text{K}^+$  – микрокристаллоскопическая реакция с  $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ ;

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + \text{CH}_3\text{COOH}$ ;

$\text{Ca}^{2+}$  – микрокристаллоскопическая реакция с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;

окрашивание пламени;

$\text{Ba}^{2+}$  –  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}$ ;

$\text{Zn}^{2+}$  – микрокристаллоскопическая реакция с  $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ ;  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;

$\text{Al}^{3+}$  – ализарин;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$ ;

$\text{Mn}^{2+}$  –  $\text{PbO}_2 + \text{HNO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ ;

$\text{Fe}^{2+}$  –  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;

$\text{Fe}^{3+}$  –  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ;  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;

$\text{Ni}^{2+}$  – диметилглиоксим +  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{Co}^{2+}$  –  $\text{NH}_4\text{SCN}$  + амилловый спирт;

$\text{Cu}^{2+}$  –  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;  $\text{Fe}$  металлическое;

$\text{Pb}^{2+}$  –  $\text{KI}$ ;  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) +  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Реакции на анионы:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$

Общие реактивы:  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{BaCl}_2$

$\text{Cl}^-$  –  $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ ;

$\text{NO}_3^-$  – дифениламин (конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );

$\text{SO}_4^{2-}$  –  $\text{BaCl}_2 + \text{HCl}$ ;

$\text{CO}_3^{2-}$  – в «двурогой» пробирке с  $\text{HCl}$  и  $\text{Ba(OH)}_2$ ;

$\text{PO}_4^{3-}$  –  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$ .

Все рекомендуемые общие и частные реакции должны быть записаны в табл. 1.

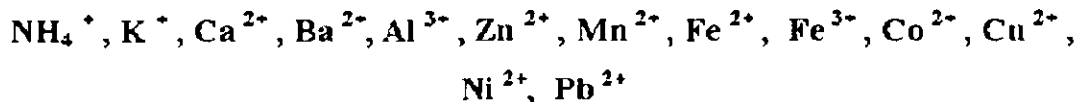
Таблица 1.1

### Качественные реакции на катионы

Опре- деля- емый катион	Реактив	Уравнение реакции	Условия проведения реакции	Аналитический эффект и свой- ства аналитиче- ской формы
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{NaOH}$	$\text{FeCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \downarrow +$ $+ 3 \text{NaCl}$	$(\text{pH} \geq 3)$	Бурий осадок, растворяется в кислотах: $\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow$ $\rightarrow \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
	$\text{NH}_4\text{OH}$	$\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \downarrow +$ $+ 3\text{NH}_4\text{Cl}$	Отсутствие комплекс- образова- телей	Бурий осадок, растворяется в кислотах: $\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow$ $\rightarrow \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
	$\text{NH}_4\text{SCN}$	$\text{FeCl}_3 + \text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Fe(SCN)Cl}_2 +$ $+ \text{NH}_4\text{Cl}$	Кислая среда $\text{pH} \sim 1$	Интенсивное темно-красное окрашивание за счет образо- вания $\text{Fe(SCN)}_n^{(3-n)-}$

Аналогично заполняются все колонки таблицы для каждого изучаемого катиона.

### 1.1. ОБНАРУЖЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КАТИОНОВ



В случае, если состав анализируемого раствора несложен или при наличии в анализируемом растворе ионов, для которых существуют селективные реагенты, их обнаружение проводят из исходного раствора с помощью характерных индивидуальных аналитических реакций. Такой метод анализа называется дробным методом. Поскольку в каждом из анализируемых растворов содержится только один катион, анализ проводят дробным методом.

Обнаружение катионов необходимо начинать с предварительных испытаний:

1. Окраска раствора (делается предварительный вывод о присутствии катионов, образующих окрашенные соли).
2. Обнаружение ионов аммония из отдельной пробы (эта операция проводится в первую очередь, так как ионы аммония можно «потерять» при действии щелочей (выделяется  $\text{NH}_3$ ) или «внести» при добавлении раствора аммиака или солей аммония).
3. Обнаружение ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  из отдельных проб.
4. Определение группы катионов действием  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (в недостатке и избытке),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Для удобства обнаружения ионы разделяют на аналитические группы. Классификация по аналитическим группам основана на отношении ионов к действию реактивов (групповых реагентов). В данной работе используется кислотно-щелочной метод классификации катионов (табл. 1.2).

Таблица 1.2

## Классификация катионов в кислотно-щелочном методе

I группа	II группа	III группа	IV группа	V группа	VI группа
Групповой реагент					
HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (избыток)	NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (водный p-p)	NH <sub>3</sub> (вод- ный p-p)	Нет
Ag <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Sn <sup>IV</sup> , As <sup>III</sup> , As <sup>V</sup>	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ; Sb <sup>III</sup> , Sb <sup>V</sup> , Bi <sup>III</sup>	Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup>
Осадок MCl <sub>2</sub> ↓	Осадок MSO <sub>4</sub> ↓	Раствор MO <sub>m</sub> <sup>n+</sup>	Осадок M(OH) <sub>n</sub> ↓	Раствор [M(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] <sup>m+</sup>	—

5. Обнаружение индивидуальных катионов из отдельных проб. Анализ проводится дробным способом: нельзя добавлять несколько реагентов в одну пробирку.

Отчет о выполнении практической работы должен отражать каждую операцию, выполняемую в ходе проведения анализа. Форма записи отчета показана в табл. 1.3.

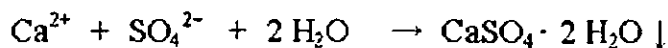


Таблица 1.3

## Обнаружение индивидуальных катионов

Операция	Реактив, условия проведения реакции	Наблюдаемый эффект	Вывод
Пробирка № 1. Раствор бесцветный, следовательно, отсутствуют ионы $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ *			
Определение $\text{NH}_4^+$ -ионов	Избыток NaOH, влажная фенолфталеиновая бумага (в «газовой» камере при нагревании)	Не наблюдается покраснения фенолфталеиновой бумаги	$\text{NH}_4^+$ -ионы отсутствуют
Определение группы катионов	Избыток NaOH по каплям	Образуется белый осадок, нерастворяющийся в избытке NaOH	Отсутствуют катионы $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ ; возможно, присутствуют катионы $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , образующие при действии щелочей малорастворимые карбонаты
Определение ионов $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Выпадает белый мелкокристаллический осадок	Присутствуют ионы $\text{Ca}^{2+}$ или $\text{Ba}^{2+}$
Определение ионов $\text{Ca}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (микроскопическая реакция)	Образуются игольчатые кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Присутствуют ионы $\text{Ca}^{2+}$

Вывод: в пробирке № 1 находятся ионы  $\text{Ca}^{2+}$ .



\* В разбавленных растворах окраска ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  может быть незаметна.

## 1.2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОЛЕЙ

Исследуемые соли могут быть образованы катионами:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и анионами:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$

### Схема идентификации солей

#### *Предварительные испытания*

1. Внешний вид (цвет).
2. Действие разбавленной  $\text{HCl}$  на сухое вещество (определение  $\text{CO}_3^{2-}$  – ионов).
3. Растворение вещества в воде (при комнатной температуре и при нагревании).
4. Выбор реактива для перевода в раствор солей, нерастворимых в воде:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $2\text{ M HCl}$  (при комнатной температуре и при нагревании).

#### *Ход анализа*

1. Обнаружение ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  из отдельных проб.
  2. Определение группы катионов действием  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (в недостатке и избытке),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
  3. Обнаружение индивидуальных катионов из отдельных проб.
  4. Обнаружение индивидуальных анионов из отдельных проб.
- Оформление работы проводится в соответствии с табл. 1.4

Таблица 1.4

## Анализ соли

Операция	Реактив, условия проведения реакции	Наблюдаемый эффект	Вывод
Соль № 1. Исследуемая соль представляет собой белое кристаллическое вещество, следовательно, отсутствуют катионы $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$			
Обнаружение $\text{CO}_3^{2-}$ - ионов	Действие разбавленной $\text{HCl}$ на сухое вещество	Не наблюдается выделения газа	$\text{CO}_3^{2-}$ - ионы отсутствуют
Растворение вещества	$\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре	Исследуемое соединение растворяется в воде, раствор бесцветный	Возможно присутствие катионов $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$
Определение pH	Универсальная индикаторная бумага	$\text{pH} < 7$	Соединение образовано катионом слабого основания и анионом сильной кислоты
Определение $\text{NH}_4^+$ - ионов	Избыток $\text{NaOH}$ , влажная фенолфталеиновая бумага (в «газовой» камере при нагревании)	Не наблюдается покраснения фенолфталеиновой бумаги	$\text{NH}_4^+$ - ионы отсутствуют
Определение ионов $\text{Fe}^{2+}$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $\text{pH} = 2$	Не образуется синий осадок	$\text{Fe}^{2+}$ - ионы отсутствуют
Определение группы катионов	Избыток $\text{NaOH}$ по каплям	Выпадает белый осадок, растворяющийся в избытке $\text{NaOH}$	Присутствуют ионы $\text{Zn}^{2+}$ или $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Pb}^{2+}$
Определение ионов $\text{Zn}^{2+}$ или $\text{Al}^{3+}$	Избыток $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по каплям	Выпадает белый осадок, растворяющийся в избытке аммиака	Присутствуют ионы $\text{Zn}^{2+}$

Окончание табл.1.4

Операция	Реактив, условия проведения реакции	Наблюдаемый эффект	Вывод
Определение ионов $Zn^{2+}$	Микрокристалло-скопическая реакция с $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$	Образуются кристаллы $Zn[Hg(SCN)_4]$ характерной формы	Подтверждено присутствие ионов $Zn^{2+}$
$Zn^{2+} + (NH_4)_2[Hg(SCN)_4] \rightarrow Zn[Hg(SCN)_4] \downarrow + 2 NH_4^+$			
Определение анионов	$BaCl_2$	Выпадает белый осадок	Могут присутствовать ионы $SO_4^{2-}$ или $CO_3^{2-}$ (исключается присутствие $PO_4^{3-}$ - ионов, так как соль растворима в воде)
Обнаружение ионов $SO_4^{2-}$	$CaCl_2$ (микрокристаллоскопическая реакция)	Образуются игольчатые кристаллы $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$	Подтверждено присутствие ионов $SO_4^{2-}$
$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2 H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2 H_2O \downarrow$			

Вывод: соль № 1 образована ионами  $Zn^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ .

## 2. ТИТРИМЕТРИЯ

Объемным (титриметрическим методом) анализа называют метод количественного анализа, основанный на измерении количества реагента, требующегося для завершения реакции с данным количеством определяемого вещества. Титрованием называется процесс последовательного прибавления титранта (раствора с известной концентрацией) к раствору определяемого вещества до того момента, когда количество добавленного титранта не станет эквивалентно количеству определяемого вещества, т.е. до наступления точки эквивалентности.

В качестве титрантов в титриметрии используют стандартные растворы. Стандартными растворами называют растворы точно известной концентрации. Существуют два способа приготовления стандартных растворов.

Первый способ приготовления стандартных растворов заключается в следующем: взвешивают на аналитических весах точную навеску соответствующего вещества, растворяют ее в мерной колбе и доводят раствор до метки. Приготовленные таким образом растворы называют *«растворами установочных веществ»* или растворами *«первичных стандартов»*. Описанным выше способом можно готовить стандартные растворы только тех веществ, которые удовлетворяют следующим требованиям:

- 1) вещество должно быть химически чистым;
- 2) состав вещества должен строго соответствовать химической формуле;
- 3) вещество должно быть устойчивым при хранении и в твердом виде (устойчивое на воздухе и на свету, негигроскопичное и т.д.) и в растворе;
- 4) желательна возможно большая молярная масса, что позволяет увеличить точность установления концентрации такого раствора.

Если вещество не удовлетворяет перечисленным выше требованиям, то сначала готовят его раствор приблизительной концентрации. Точную концентрацию в этом случае устанавливают титрованием этим раствором раствора первичного стандарта (установочного вещества). Приготовленные таким образом растворы называются *«растворами вторичных стандартов»* или *«стандартизованными растворами»*.

Количество моль эквивалента вещества А может быть выражено через титриметрические характеристики его стандартного раствора следующим образом:

$$n[f_{\text{экв}}(A)A] = \frac{m(A)}{M[f_{\text{экв}}(A)A]} = \frac{c[f_{\text{экв}}(A)A] \cdot V(A)}{1000} =$$

$$= \frac{T(A) \cdot V(A)}{M[f_{\text{экв}}(A)A]} = \frac{\omega(\%) \cdot \rho(A) \cdot V(A)}{100 \cdot M[f_{\text{экв}}(A)A]},$$

где  $c(1/1\text{HCl})$  – молярная концентрация эквивалента HCl (нормальность), моль экв/л;  $f_{\text{экв}}(\text{HCl}) = 1/1$  – фактор эквивалентности HCl;  $M(1/1\text{HCl})$  – молярная масса эквивалента HCl;  $T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O})$  – титр раствора тетрабората натрия, г/мл;  $\omega(\text{HCl}, \%)$  – процентная концентрация раствора соляной кислоты, %;  $\rho(A)$  – плотность раствора, г/см<sup>3</sup>.

Все применяемые в тексте обозначения соответствуют рекомендациям ИЮПАК в области аналитической химии

Основные этапы титриметрического анализа:

- 1) обоснование выбора химической реакции титрования и условий ее проведения;
- 2) выбор титранта;
- 3) выбор установочного вещества (если оно необходимо);
- 4) приготовление растворов титранта и установочного вещества;

- 5) стандартизация раствора титранта;
- 6) расчет титриметрических характеристик раствора титранта;
- 7) описание методики и условий титрования при определении содержания анализируемого вещества;
- 8) расчет по результатам титрования содержания анализируемого вещества в исследуемом растворе;
- 9) математическая обработка полученных данных и представление результатов анализа

Информация о химической терминологии, относящейся к экспериментальным работам в аналитической лаборатории, приведена в табл. П1 приложения.

## 2.1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

### Оценка погрешности определения

При количественных определениях, проводимых в учебных лабораториях, необходимо использовать методики, прошедшие проверку на отсутствие грубых систематических погрешностей. Поэтому в дальнейшем целесообразно говорить только о необходимости оценки повторяемости (сходимости) результатов определения, т.е. об оценке случайной составляющей погрешности. Проведя титрование и получив результаты, необходимо оценить качество полученного результата титрования, учитывая случайные погрешности.

Поэтому для оценки качества результата выполненного аналитического определения необходимо оценить дисперсию повторяемости полученных результатов.

*Стандартное отклонение повторяемости результатов титрования  $s(x)$ :*

$\bar{x}$  представляет собой среднее арифметическое из всех полученных результатов определяемой величины и определяется по формуле:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n},$$

где  $n$  – объем выборки (число повторных измерений).

Стандартное отклонение повторяемости  $s(x)$  рассчитывают по формуле:

$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{\nu}},$$

где  $x_i$  – значение определяемой величины, полученное в результате единичного измерения;  $\bar{x}$  – среднее арифметическое всех полученных результатов определяемой величины;  $\nu$  – число степеней свободы ( $\nu = n - m$ , здесь  $n$  – сумма всех определений, равная произведению числа проб на число измерений каждой пробы;  $m$  – число проб).

Число степеней свободы показывает число контрольных измерений, воспроизводящих первый результат. Если анализируется одна проба, то число степеней свободы  $\nu = n - 1$ , где  $n$  – объем выборки (число измерений).

В случае, когда для анализа взята одна проба, стандартное отклонение повторяемости  $s(x)$  рассчитывают по формуле:



$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}.$$

При оценке повторяемости результатов многократного химического анализа принято приводить два статистических параметра – относительное стандартное отклонение повторяемости результата определения  $s_r(x, \%)$  и ширину *доверительного интервала (области неопределенности)*, внутри которого могут лежать результаты анализов с указанием доверительной вероятности того, что они попадают в этот интервал  $\pm C(x)$ .

*Относительное стандартное отклонение* результата определения в процентах рассчитывают по формуле:

$$s_r(x, \%) = \frac{s(x)}{x} \cdot 100.$$

*Доверительный интервал (область неопределенности)* результата определения в условиях повторяемости зависит от числа степеней свободы  $\nu$  ( $\nu = n - 1$ ) и уровня доверительной вероятности ( $P$ ) и рассчитывается по формуле:

$$\pm C(x) = \frac{t(P, \nu) \cdot s(x)}{\sqrt{n}},$$

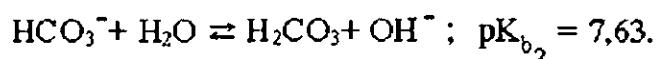
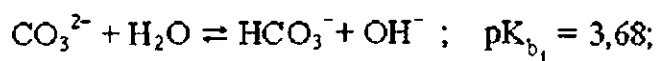
где  $s(x)$  – стандартное отклонение повторяемости;  $n$  – число проведенных определений;  $t(P, \nu)$  – критерий Стьюдента, который находят по таблице в зависимости от числа степеней свободы  $\nu$  и уровня доверительной вероятности  $P$ . Значения коэффициентов Стьюдента приведены в табл. П2 приложения.

Доверительный интервал показывает пределы области среднего значения определяемой величины  $\bar{x}$ , внутри которой может находиться истинное значение с заданной степенью доверительной вероятности.

## 2. 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

### Работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ В РАСТВОРЕ

Карбонат-ион в водном растворе является слабым анионным основанием, протонирующимся по двум ступеням:



Отношение констант  $K_{b_1} : K_{b_2} \approx 10^4$ , следовательно, кривая титрования будет иметь два скачка pH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  можно оттитровать как до гидрокарбоната натрия, так и до угольной кислоты.

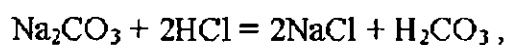
Для определения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  как однокислотного основания титрование осуществляют стандартным раствором HCl в присутствии индикатора фенолфталеина до появления бледно-розовой окраски. Фенолфталеин ( $\text{pT} = 9,0$ ) позволяет установить точку эквивалентности, соответствующую первой ступени титрования. На первом этапе титрования (до первой точки эквивалентности)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  титруется до  $\text{NaHCO}_3$ .

I ступень титрования:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  (фенолфталеин),  
фактор эквивалентности  $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{экв}}(\text{HCl}) = 1/1$ .

Для определения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  как двухкислотного основания титрование осуществляют стандартным раствором HCl в присутствии индикатора метилового оранжевого ( $\text{pT} = 4,0$ ) до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую. При этом от первой до второй точки эквивалентности на кривой титрования титруется гидрокарбонат до угольной кислоты.

II ступень титрования:  $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$ .

Общее уравнение реакции при титровании соды с индикатором метиловым оранжевым:



фактор эквивалентности в этом случае  $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$ .

Кривая титрования  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  представлена на рис. 1.

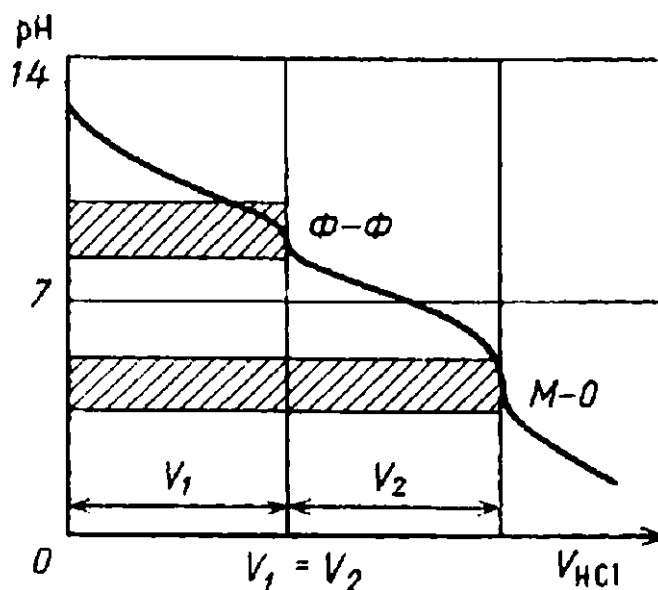


Рис. 1. Кривая титрования раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

### Приготовление и стандартизация раствора HCl

Раствор титранта HCl готовят приблизительной концентрации, после чего его концентрацию следует установить по раствору установочного вещества. В качестве установочных веществ можно использовать тетраборат натрия ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) или безводный карбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Ниже приведены методики приготовления всех растворов и методики установления концентрации раствора титранта HCl.

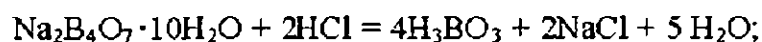
Приготовление 500 мл раствора HCl с концентрацией  $c(1/1\text{HCl}) \approx 0,05$  моль экв/л (вторичный стандарт) из более концентрированной HCl (например, из раствора 2М HCl).

По закону эквивалентов рассчитываем объем 2М HCl, необходимый для приготовления 500 мл раствора с заданной концентрацией:

$$V_1(\text{HCl}) = \frac{c(1/1\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{c_1(1/1\text{HCl})} = \frac{0,05 \cdot 500}{2} = 12,5 \text{ мл}.$$

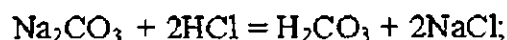
Стандартизацию раствора HCl проводят по раствору тетрабората натрия или по раствору карбоната натрия.

Реакция титрования, которая протекает при титровании раствором соляной кислоты раствора тетрабората натрия (с индикатором метиловым красным):



$$f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2.$$

Реакция титрования, которая протекает при титровании раствором соляной кислоты раствора карбоната натрия (с индикатором метиловым оранжевым):



$$f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2.$$

Приготовление 100 мл раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  с концентрацией  $c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,05$  моль экв/л (первичный стандарт)

Расчет теоретической навески  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , необходимой для приготовления раствора:

$$m_{\text{теор}} = \frac{c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{1000} =$$

$$= \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 190,68}{1000} = 0,9534 \text{ г.}$$

**Взвешивание навески тетрабората натрия.** Навеску  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  следует брать «по разности». В чистый сухой бюкс поместить навеску  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , предварительно взвешенную на технических весах. Масса этой навески должна быть близкой к массе, рассчитанной теоретически. Взвешиванием на аналитических весах определить массу бюкса с навеской. Затем, после количественного перенесения навески в мерную колбу, взвесить бюкс с остатками навески и по разности определить точную массу навески тетрабората натрия. В лабораторный журнал следует записать результаты взвешивания в соответствии с примером:

масса бюкса с навеской  $m_1 = 13,2008 \text{ г}$  ;

масса бюкса с остатком  $m_2 = 12,2383 \text{ г}$  ;

$$m^{\text{факт}} = m_1 - m_2 = 13,2008 - 12,2383 = 0,9625 \text{ г} .$$

**Методика приготовления раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (первичный стандарт).** В мерную колбу вместимостью 100 мл перенести навеску тетрабората натрия. Для этого аккуратно опрокинуть бюкс над воронкой с укороченным носиком, вставленной в горло мерной колбы. Приподнять воронку, не вынимая ее из колбы, и горячей дистиллированной водой из промывалки смыть с воронки тетраборат натрия, оставшийся на внутренней поверхности воронки и в носике. Долить в мерную колбу горячую дистиллированную воду приблизительно до половины. Перемешивая круговыми движениями содержимое колбы, добиться полного растворения тетрабора-

та натрия. После охлаждения раствора в колбе до комнатной температуры довести объем раствора в мерной колбе до метки дистиллированной водой, плотно закрыть колбу пробкой и тщательно перемешать, несколько раз переворачивая колбу вниз горлом. При доведении до метки уровня раствора в мерной колбе глаз экспериментатора должен находиться на одном уровне с меткой колбы (рис. 2). Нижний край мениска должен касаться метки на горле колбы.

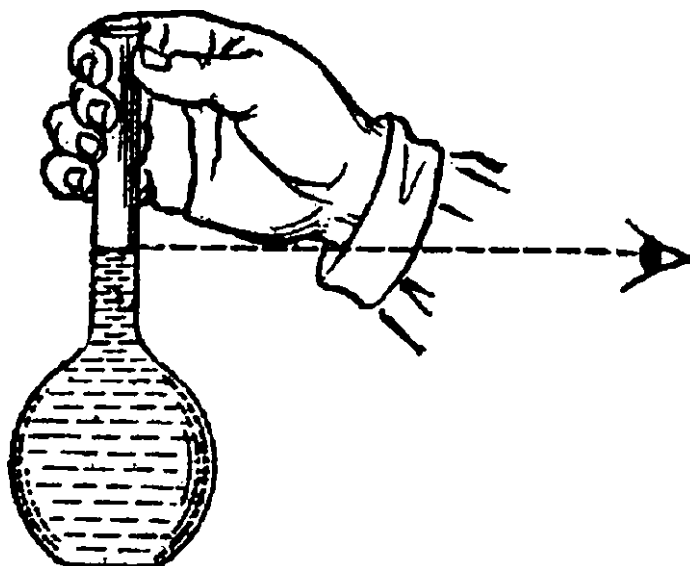


Рис. 2. Наблюдение за установкой мениска в мерной колбе

Расчет характеристик раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

Результаты расчетов должны быть записаны в лабораторный журнал с точностью до четырех значащих цифр:

$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{m^{\text{практ}}}{V_x} = \frac{0,9625}{100} = 0,009625 \text{ г /мл.}$$

$$c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 1000}{M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} =$$

$$= \frac{0,009625 \cdot 1000}{190,68} = 0,05048 \text{ моль экв /л.}$$

Приготовление 100 мл раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с концентрацией

$c(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05$  моль-экв/л (первичный стандарт)

Расчет теоретической навески  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , необходимой для приготовления раствора:

$$m_{\text{теор}} = \frac{c(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000} =$$

$$= \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 52,99}{1000} = 0,2650 \text{ г.}$$

**Взвешивание навески безводного карбоната натрия.** Навеску  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  следует брать «по разности». В чистый сухой бюкс поместить навеску  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , предварительно взвешенную на технических весах. Масса этой навески должна быть близкой к массе, рассчитанной теоретически. Взвешиванием на аналитических весах определить массу бюкса с навеской. Затем, после количественного перенесения навески в мерную колбу, взвесить бюкс с остатками навески и по разности определить точную массу навески карбоната натрия. В лабораторный журнал следует записать результаты взвешивания в соответствии с примером:

масса бюкса с навеской  $m_1 = 12,8532$  г;

масса бюкса с остатком  $m_2 = 12,5897$  г;

$$m^{\text{практ}} = m_1 - m_2 = 12,8532 - 12,5897 = 0,2635 \text{ г.}$$

**Методика приготовления раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (первичный стандарт).** В мерную колбу вместимостью 100 мл перенести навеску безводного карбоната натрия. Для этого аккуратно опрокинуть бюкс над воронкой с укороченным носиком, вставленной в горло мерной колбы. Приподнять воронку, не вынимая ее из колбы, и дистиллированной водой из промывалки смыть с воронки карбонат натрия, оставшийся на внутренней поверхности воронки и в носике. Долить в мерную колбу дистиллированную воду приблизительно до половины. Перемешивая круговыми движениями содержимое колбы, добиться полного растворения карбоната натрия. Карбонат натрия хорошо растворим в холодной воде. После растворения навески довести объем раствора в мерной колбе до метки дистиллированной водой, плотно закрыть колбу пробкой и тщательно перемешать, несколько раз переворачивая колбу вниз горлом. При доведении до метки уровня раствора в мерной колбе глаз экспериментатора должен находиться на одном уровне с меткой колбы (рис. 2). Нижний край мениска должен касаться метки на горле колбы.

Расчет характеристик раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Результаты расчетов должны быть записаны в лабораторный журнал с точностью до четырех значащих цифр:

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m^{\text{практ}}}{V_x} = \frac{0,2635}{100} = 0,002635 \text{ г/мл};$$



$$c(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{T(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1000}{M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)} =$$

$$= \frac{0,002635 \cdot 1000}{52,994} = 0,04972 \text{ моль - экв / л.}$$

**Методика стандартизации HCl по раствору тетрабората натрия.** По 10 мл стандартного раствора тетрабората натрия мерной пипеткой перенести в конические колбы для титрования, добавить в каждую по 1–2 капли раствора индикатора метилового красного и титровать раствором HCl до перехода окраски из желтой в оранжево-желтую (цвет чайной розы). Титрование повторять до получения пяти сходящихся результатов.

Положение рук и глаз экспериментатора при работе с пипеткой и мерной колбой проиллюстрированы на рис. 3 и 4.

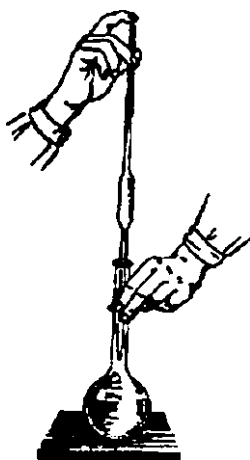


Рис. 3. Положение пальцев при отборе пробы с помощью пипетки

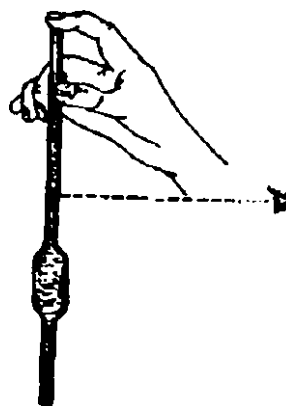


Рис. 4. Положение глаз при измерении объема с помощью пипетки

Результаты титрования заносят в табл.2.1. При расчете среднего объема соляной кислоты, пошедшего на титрование, принимают во внимание только результаты, отличающиеся друг от друга не более чем на 0,05 мл (примерно объем капли раствора).

Таблица 2.1

## Результаты титрования

$V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ , мл	$V(\text{HCl})$ , мл
10,00	9,85
10,00	9,83
10,00	9,87
10,00	9,85
10,00	9,83

$$\bar{V}(\text{HCl}) = 9,85 \text{ мл}$$

Расчет титриметрических характеристик раствора HCl:

1. По молярной концентрации эквивалента раствора тетрабората натрия  $c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ :

$$\begin{aligned} T(\text{HCl}) &= \frac{c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot M(1/\text{HCl})}{V(\text{HCl}) \cdot 1000} = \\ &= \frac{0,05048 \cdot 10 \cdot 36,5}{9,85 \cdot 1000} = 0,001871 \text{ г/мл}; \end{aligned}$$

$$c(1/\text{HCl}) = \frac{c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V(\text{HCl})} = \frac{0,05048 \cdot 10}{9,85} = 0,05125 \text{ моль экв /л.}$$

2. По титру раствора тетрабората натрия  $T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ :

$$\begin{aligned} T(\text{HCl}) &= \frac{T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot M(1/\text{HCl})}{V(\text{HCl}) \cdot M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \\ &= \frac{0,009625 \cdot 10 \cdot 36,5}{9,85 \cdot 190,68} = 0,001871 \text{ г/мл}; \end{aligned}$$

$$c(1/\text{HCl}) = \frac{T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 1000}{V(\text{HCl}) \cdot M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} =$$

$$= \frac{0,009625 \cdot 10 \cdot 1000}{9,85 \cdot 190,68} = 0,05125 \text{ моль экв./л.}$$

Титриметрические характеристики раствора HCl:

$$c(1/\text{HCl}) = 0,05125 \text{ моль экв./л.}$$

$$T(\text{HCl}) = 0,001871 \text{ г/мл.}$$

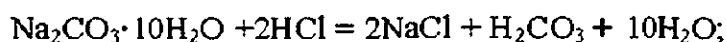
**Методика стандартизации HCl по раствору карбоната натрия.**

По 10 мл стандартного раствора карбоната натрия мерной пипеткой перенести в конические колбы для титрования, добавить в каждую по 1–2 капли раствора индикатора метилового оранжевого и титровать раствором HCl до перехода окраски из желтой в оранжевую. Титрование повторять до получения пяти сходящихся результатов.

Положение рук и глаз экспериментатора при работе с пипеткой и мерной колбой проиллюстрированы на рис. 3 и 4. Результаты титрования заносят в таблицу, аналогичную табл. 2.1., рассчитывают среднее значение объема титранта по результатам титрования пяти проб. После этого рассчитывают титр и молярную концентрацию эквивалента HCl, заменив в формулах титриметрические характеристики раствора тетрабората натрия на соответствующие характеристики раствора карбоната натрия.

**Определение содержания  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в растворе**

При титровании соды с индикатором метиловым оранжевым реакция титрования имеет следующий вид:



$$f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2; M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 143,0.$$

**Методика титрования  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .** Задачу получают в мерной колбе ( $V_k=100$  мл). Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки. Тщательно перемешивают. Аликвотную часть полученного раствора ( $V_n=10$  мл) мерной пипеткой переносят в колбы для титрования, добавляют в каждую по 1–2 капли индикатора метилового оранжевого и титруют стандартным раствором  $\text{HCl}$  до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую. Расчет содержания  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в исходном анализируемом растворе проводят по формулам:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(1/\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_n};$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{T(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(1/\text{HCl})} \cdot \frac{V_k}{V_n}.$$

Таблица 2.2

## Результаты титрования

$V(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ , мл	$V_t(\text{HCl})$ , мл
10,00	11,33
10,00	11,35
10,00	11,30
10,00	11,34
10,00	11,31

$$\bar{V}(\text{HCl}) = 11,33 \text{ мл}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,05125 \cdot 11,33 \cdot 143 \cdot 100}{1000 \cdot 10,00} = 0,8304 \text{ г/100 мл.}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,001871 \cdot 11,33 \cdot 143 \cdot 100}{36,5 \cdot 10,00} = 0,8305 \text{ г/100 мл.}$$

Расхождение результатов в четвертой значащей цифре допустимо.

### Математическая обработка и представление результатов анализа

На основе полученных данных проводят оценку случайной погрешности результатов определения в условиях повторяемости. Для этого рассчитывают доверительный интервал (область неопределенности значений) (см. раздел 2.1). Объемы титранта HCl, полученные в результате титрования, рассчитанные по ним значения содержания соды и промежуточные результаты математической обработки экспериментальных данных заносим в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Результаты математической обработки экспериментальных данных

№	$V_{\text{HCl}}$ , мл	$x_i =$ $m_1(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ , г	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	11,33	0,8283	0,0007	$4,9 \cdot 10^{-7}$
2	11,35	0,8320	-0,0022	$4,84 \cdot 10^{-6}$
3	11,30	0,8283	0,0015	$2,25 \cdot 10^{-6}$
4	11,34	0,8312	-0,0014	$1,96 \cdot 10^{-6}$
5	11,31	0,8290	-0,0008	$6,4 \cdot 10^{-7}$
$n = 5$	$\bar{V}_{\text{HCl}}$ $= 11,33$	$\bar{x} = 0,8298$		$\sum_1^5 (x_i - \bar{x})^2 = 1,418 \cdot 10^{-5}$

На основании полученных данных рассчитывают дисперсию  $s^2$ , стандартное отклонение повторяемости  $s$  и относительное стандартное отклонение повторяемости  $s_r$ .

Дисперсию рассчитывают по формуле:

$$s^2(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{1,418 \cdot 10^{-5}}{4} = 3,545 \cdot 10^{-6}.$$

Стандартное отклонение повторяемости:

$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{s^2} = \sqrt{3,545 \cdot 10^{-6}} = 1,883 \cdot 10^{-3} = 0,002.$$

В соответствии с правилами представления результатов анализа число значащих цифр, которые следует оставить в значении стандартного отклонения повторяемости, не должно превышать двух. В рассмотренном выше примере результат округлен до одной значащей цифры.

Относительное стандартное отклонение повторяемости:

$$s_r(x) = \frac{s(x)}{\bar{x}} = \frac{0,002}{1,6407} \cdot 100 = 0,1\%.$$

В данном примере ни одно значение  $x_i$  не отличается от среднего  $\bar{x}$  более чем на  $2s(x)$  (0,004), следовательно, все результаты подходят для расчета доверительного интервала.

Для определения доверительного интервала, с учетом случайных ошибок, рассчитывают  $\pm C(x)$ . Коэффициент Стьюдента  $t(P, \nu)$  находим по таблице, представленной в табл. П-2 приложения, для числа измерений  $n = 5$  и уровня доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Представляем полученный результат, указав не более двух значащих цифр в доверительном интервале (в рассматриваемом примере – 1 значащая цифра в значении доверительного интервала).

$$\pm C(x) = \frac{t(P, \nu) \cdot s(x)}{\sqrt{n}} = \frac{t(P=0,95, \nu=4) \cdot s(x)}{\sqrt{5}} = \frac{2,78 \cdot 0,002}{2,236} = 0,00249 = \pm 0,003 \text{ г.}$$

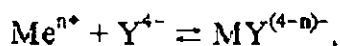
В результате титрования установлено содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,830 \pm 0,003 \text{ г.}$$

### 2.3. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

В основе метода комплексонометрического титрования лежит реакция комплексообразования ионов металлов с полидентатными хелатообразующими органическими реагентами – комплексонами.

Среди комплексонов в титриметрическом анализе ведущая роль принадлежит этилендиаминтетрауксусной кислоте (ЭДТУ) или ее двунатриевой соли (ЭДТА). В общем виде реакцию комплексообразования между ионом металла и комплексоном (ЭДТА) можно представить в следующем виде:



где  $\text{Me}^{n+}$  – ион металла,  $\text{Y}^{4-}$  – ЭДТА.

Для практического использования в титриметрическом анализе данная реакция комплексообразования должна удовлетворять следующим требованиям:

1) Реакция должна быть стехиометричной (стехиометрический состав комплекса 1:1): практически необратимой (выход комплексоната металла с ЭДТА должен составлять не менее 99,9 %).

2) Условная константа устойчивости комплексоната  $\beta^{\text{усл}}(\text{MY})$  должна быть не менее  $10^7 \div 10^8$  (ее величина зависит от pH раствора).

Расчет условной константы устойчивости в зависимости от pH раствора производится по формуле:

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

где  $\lg \beta(\text{MY})$  – логарифм термодинамической константы устойчивости комплексоната металла (см. табл. П – 4. приложения);

$\lg \alpha(\text{Y}, \text{H})$  – логарифм коэффициента побочной реакции протонирования комплексона (см. табл. П5. приложения);

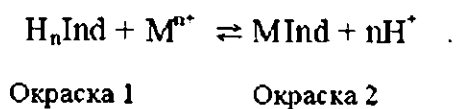
$\lg \alpha(\text{M}, \text{OH})$  – логарифм коэффициента побочной реакции гидролиза иона металла (см. табл. П4. приложения);

$\lg \alpha(\text{M}, \text{L})$  – логарифм коэффициента побочной реакции комплексообразования иона металла. (см. табл. 4 П. приложения).

3) Реакция должна протекать достаточно быстро

4) Для четкого и правильного установления точки эквивалентности необходимо подобрать подходящий металлоиндикатор.

Металлоиндикатор образует с ионами металла комплекс, окраска которого отличается от окраски свободного индикатора:



Основные требования, предъявляемые к металлоиндикатору: комплекс металлоиндикатора с ионами металла должен быть достаточно устойчив, константа устойчивости  $\beta^{\text{усл}}(\text{MY}) \geq 10^4$ ; комплексонат иона металла должна быть намного устойчивее комплекса иона этого металла с индикатором, т.е.  $\beta^{\text{усл}}(\text{MY}) / \beta^{\text{усл}}(\text{MInd}) \geq 10^4$ ; образование и разрушение комплекса MInd должно проходить быстро.



### Работа 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛА В РАСТВОРЕ

#### Приготовление и стандартизация раствора ЭДТА

В качестве титранта в методе комплексометрического титрования применяют стандартный раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Ее состав отвечает формуле  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Молекулярная масса этого соединения составляет 372,242 у.е. При приготовлении растворов необходимо учитывать, что вне зависимости от заряда иона металла комплексообразователя всегда образуются комплексы состава 1:1. По этой причине 1 моль эквивалента ЭДТА всегда взаимодействует с 1 моль эквивалента ионов металла-комплексообразователя, при этом  $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = f_{\text{экв}}(\text{Me}^{n+}) = 1/1$ . Отсюда следует, что молярная масса эквивалента полидентатного ЭДТА в реакциях комплексообразования равна его молярной массе (372,242), а молярная масса эквивалента иона металла, независимо от заряда атома металла, должна быть численно равна атомной массе металла, вступающего в реакцию с 1 моль ЭДТА.

#### *Методика приготовления вторичного стандартного раствора ЭДТА*

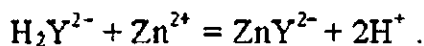
Для выполнения лабораторной работы готовят 500 мл 0,025 М раствора ЭДТА. Навеска, необходимая для приготовления указанного объема стандартного раствора ЭДТА, составляет:

$$m_{\text{ЭДТА}}^{\text{теор}} = \frac{c(1/1 \text{ ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(1/1 \text{ ЭДТА})}{1000} = \frac{0,025 \cdot 500 \cdot 373,242}{1000} = 4,65 \text{ г.}$$

Раствор ЭДТА готовят как вторичный стандарт. Для чего навеску ЭДТА, примерно составляющую 4,5- 4,8 г растворяют в 500 мл дистиллированной воды. Раствор тщательно перемешивают, так как растворение ЭДТА происходит медленно. Приготовленный раствор перед выполнением стандартизации желательно выдержать.

***Методика приготовления первичного стандартного раствора  $\text{ZnSO}_4$  из  $\text{ZnO}$***

В качестве установочных веществ, применяемых для приготовления первичных стандартов, могут быть использованы металлический цинк (х.ч.), оксид цинка, карбонат кальция. Для стандартизации раствора ЭДТА необходимо приготовить 100 мл 0,025 М раствора сульфата цинка, полученного при растворении навески оксида цинка в серной кислоте. Реакция взаимодействия ЭДТА с ионами цинка может быть записана в виде:



Для приготовления 100 мл 0,025 М раствора установочного вещества необходимо взвесить на аналитических весах примерную навеску 0,2 г х.ч. оксида цинка. Учитывая, что молярная масса эквивалента оксида цинка равна  $M(1/1\text{ZnO}) = 81,39$  г, навеску оксида цинка вычисляют по формуле:

$$m_{\text{ZnO}}^{\text{теор}} = \frac{\alpha(1/1 \text{Zn}^{2+}) \cdot V(\text{Zn}^{2+}) \cdot M(1/1 \text{ZnO})}{1000} = \frac{0,025 \cdot 100 \cdot 81,39}{1000} = 0,2035 \text{ г}.$$

Рассчитанную навеску  $\text{ZnO}$  взвешивают в бюксе на аналитических весах, пользуясь воронкой, количественно переносят ее в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и после полного растворения навески раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Бюкс с остатком оксида цинка взвешивают на

аналитических весах. По разности двух взвешиваний находят массу оксида цинка, перенесенного в мерную колбу. Приготовленный таким образом раствор  $\text{ZnSO}_4$  используют для стандартизации раствора ЭДТА.

Расчет титриметрических характеристик раствора установочного вещества  $\text{ZnSO}_4$  (по  $\text{ZnO}$ ):

масса бюкса с навеской  $m_1 = 13,2324$  г;

масса бюкса с остатком  $m_2 = 12,9968$  г;

$$m^{\text{практ}} = m_1 - m_2 = 13,2324 - 12,9968 = 0,2356 \text{ г};$$

$$T(\text{Zn}^{2+}) = \frac{m^{\text{практ}}}{V_x} = \frac{0,2356}{100} = 0,002356 \text{ г/мл};$$

$$c(1/1 \text{ Zn}^{2+}) = \frac{T(\text{Zn}^{2+}) \cdot 1000}{M(1/1 \text{ ZnO})} = \frac{0,002356 \cdot 1000}{81,39} = 0,02895 \text{ моль экв/л},$$

где  $V_x$  – объем мерной колбы (100 мл).

#### **Методика стандартизации раствора ЭДТА**

В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора установочного вещества (раствора сульфата цинка, приготовленного из  $\text{ZnO}$ ) (10 мл), добавляют раствор аммиака (1:5) до появления белого осадка гидроксида цинка, затем 10 мл аммиачного буферного раствора до полного растворения осадка и на кончике шпателя индикатора эриохромового черного Т. После полного растворения индикатора содержимое колбы титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от красно-фиолетовой до синей. Учитывая относительно медленное протекания реакции комплексообразования, около точки эквивалентности надо титровать медленно, тщательно перемешивая титруемый раствор после каждой капли добавленного титранта. Титрование повторяют несколько раз до получения

не менее пяти сходящихся результатов титрования. Результаты титрования заносят в табл.2.4. При расчете среднего объема раствора ЭДТА ( $V(\text{ЭДТА})$ ), пошедшего на титрование, принимают во внимание только результаты, отличающиеся друг от друга не более чем на 0,05 мл.

Таблица 2.4.

## Результаты титрования

$V(\text{ZnSO}_4)$ , мл	$V(\text{ЭДТА})$ , мл
10,00	9,87
10,00	9,88
10,00	9,88
10,00	9,90
10,00	9,92

$$\bar{V}(\text{ЭДТА}) = 9,89 \text{ мл}$$

Расчет титриметрических характеристик ЭДТА:

По молярной концентрации эквивалента раствора цинка  $c(1/1\text{Zn}^{2+})$ :

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

$$= \frac{0,02895 \cdot 10 \cdot 372,242}{9,89 \cdot 1000} = 0,01090 \text{ г/мл};$$

$$c(1/1\text{ЭДТА}) = \frac{c(1/1\text{Zn}^{2+}) \cdot V(\text{Zn}^{2+})}{V(\text{ЭДТА})} = \frac{0,02895 \cdot 10}{9,89} = 0,02927 \text{ моль - экв/л.}$$

По титру раствора сульфата цинка  $T(\text{Zn}^{2+})$ :

$$\begin{aligned}
 T(\text{ЭДТА}) &= \frac{T(\text{Zn}^{2+}) \cdot V(\text{Zn}^{2+}) \cdot M(1/1 \text{ ЭДТА})}{V(\text{ЭДТА}) \cdot M(1/1 \text{ ZnO})} = \\
 &= \frac{0,002356 \cdot 10 \cdot 372,242}{9,89 \cdot 81,39} = 0,01090 \text{ г/мл}; \\
 c(1/1 \text{ ЭДТА}) &= \frac{T(\text{Zn}^{2+}) \cdot V(\text{Zn}^{2+}) \cdot 1000}{V(\text{ЭДТА}) \cdot M(1/1 \text{ ZnO})} = \\
 &= \frac{0,002356 \cdot 10 \cdot 1000}{9,89 \cdot 81,39} = 0,02927 \text{ моль-экв/л.}
 \end{aligned}$$

Титриметрические характеристики раствора ЭДТА:

$$c(1/1 \text{ ЭДТА}) = 0,02927 \text{ моль-экв/л.}$$

$$T(\text{ЭДТА}) = 0,01090 \text{ г/мл.}$$

#### *Расчет содержания определяемого вещества*

Расчет содержания определяемого вещества ( $M_n A_m$ ) при прямом способе титрования проводят по формулам:

$$n(1/1 M_n A_m) = n(1/1 \text{ ЭДТА});$$

$$m(M_n A_m) = \frac{c(1/1 \text{ ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(1/1 M_n A_m)}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_n},$$

$$m(M_n A_m) = \frac{T(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(1/1 M_n A_m)}{M(1/1 \text{ ЭДТА})} \cdot \frac{V_k}{V_n},$$

где  $V_k$  – объем колбы;  $V_n$  – объем пипетки.

Расчет содержания определяемого вещества ( $M_n A_m$ ) при обратном способе титрования приведен ниже для примера обратного титрования алюминия

Расчет содержания  $\text{AlCl}_3$  в растворе:

$$n(1/1 \text{ AlCl}_3) = n(1/1 \text{ ЭДТА}) - n(1/1 \text{ CuSO}_4);$$

$$m(\text{AlCl}_3) = \left( \frac{c(1/1 \text{ ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} - \frac{c(1/1 \text{ CuSO}_4) \cdot V(\text{CuSO}_4)}{1000} \right) \cdot M(1/1 \text{ AlCl}_3) \frac{V_k}{V_n}.$$

$$m(\text{AlCl}_3) = \left( \frac{T(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{M(1/1 \text{ ЭДТА})} - \frac{T(\text{CuSO}_4) \cdot V(\text{CuSO}_4)}{M(1/1 \text{ CuSO}_4)} \right) \cdot M(1/1 \text{ AlCl}_3) \frac{V_k}{V_n}.$$

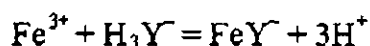
где  $V_k$  – объем колбы;  $V_n$  – объем пробы.

Оценку погрешности определения проводят в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2.1.

## Примеры определений

### Определение содержания $\text{FeCl}_3$ в растворе

Определение содержания ионов железа(III) или его соли основано на прямом титровании раствором ЭДТА. В качестве индикаторов используют салициловую или сульфосалициловую кислоты, тайрон, роданиды, хромазурол S, бензогидроксамовую кислоту. Реакция протекает по уравнению:



Железо(III) образует с ЭДТА один из самых устойчивых комплексов,  $\lg \beta(\text{FeY}^-) = 25,1$  (см. табл. II – 4. приложения). Высокое значение константы устойчивости комплексоната железа позволяет проводить титрование в кислых средах при  $\text{pH}=3-4$ . Проводить титрование при  $\text{pH} > 4$  нецелесообразно, так как образуется гидроксид железа, что увеличит погрешность определения. Титрование проводят в присутствии металлоиндикатора сульфосалициловой кислоты в ацетатном буфере при  $\text{pH}=3,8$ , при котором величины условных констант устойчивости комплексов железа с ЭДТА и сульфосалициловой кислотой соответственно составляют:  $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{FeY}^-) = 25,1 - 9,2 - 2,4 = 13,5$  и  $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{FeInd}) = 14,6 - 8,2 - 2,4 = 4,0$  [4]. Титрование

железа возможно и при  $\text{pH} < 3$ , но при этом значительно возрастает коэффициент побочных реакций ЭДТА (см. табл. П – 5. приложения), что приводит к уменьшению условной константы устойчивости комплексоната железа.

Железо(II) также образует с ЭДТА комплекс, но устойчивость этого комплекса ( $\lg \beta_{\text{FeY}^{2-}} = 14.2$ ) значительно меньше устойчивости комплексоната железа (III). При  $\text{pH}=4$  железо (II) с ЭДТА не взаимодействует, поэтому перед титрованием его необходимо окислить до железа (III) нагреванием с  $\text{HNO}_3$  или добавлением пероксида водорода. Определение в кислых средах более избирательно. Определению железа (III) не мешают ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Однако металлы, взаимодействующие с ЭДТА в кислых растворах, такие как  $\text{Th}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ,  $\text{In}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sc}^{\text{III}}$  и  $\text{Hg}^{2+}$ , мешают определению. Железо может быть отделено от мешающих ионов экстракцией его метилизобутилкетонам. Для увеличения скорости реакции комплексообразования титрование проводят при нагревании до 60–80 °С.

**Реактивы:**

*раствор ЭДТА, 0,025 М;*

*сульфосалициловая кислота, 5%-й раствор;*

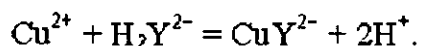
*ацетатный буферный раствор,  $\text{pH}=3.8$ .*

**Методика титрования  $\text{FeCl}_3$ .** Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора, нагревают до 70–80 °С, добавляют 1 мл раствора салициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от красно-фиолетовой к желтой. Титрование повторяют до получения не менее пяти сходящихся результатов. Рассчитывают содержание  $\text{FeCl}_3$  в ана-

лизируемом растворе и проводят статистическую обработку полученных результатов.

### Определение содержания $\text{CuSO}_4$ в растворе

Определение ионов меди основано на прямом титровании раствором ЭДТА, приводящем к образованию устойчивого комплекса,  $\lg\beta(\text{CuY}^{2-}) = 18,8$  (см. табл. П – 4. приложения). Комплексообразование протекает по уравнению:



В качестве индикаторов при комплексонометрическом определении ионов меди используют мурексид, хромазурол S, пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ), 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР). При титровании с мурексидом или пирокатехиновым фиолетовым большое значение имеет концентрация аммиака в растворе, так как титрование проводят в среде аммиачного буферного раствора. Устойчивость аммиачного комплекса в сильнощелочной среде больше, чем металлоиндикаторного, что приводит к разрушению последнего как менее устойчивого. В связи с этим титрование проводят в нейтральной или слабощелочной среде ( $\text{pH} = 7-8$ ), хотя избирательность определения в этом случае мала. При титровании в присутствии металлоиндикатора мурексида логарифмы условных констант устойчивости комплексогена и металлоиндикаторного комплекса:  $\lg\beta^{\text{усл}}(\text{CuY}^{2-}) = 18,8 - 3,6 - 2,3 = 12,9$  и  $\lg\beta(\text{CuInd}) = 15 - 3,7 - 3,6 = 7,7$  ( $\text{pH}=8$ ) [4].

Для повышения избирательности определения ионов меди титрование можно проводить в слабокислой среде в присутствии индикаторов ПАР или ПАН. Все металлы, константы устойчивости которых с ЭДТА меньше  $10^{11}$ , не мешают определению. Оптимальным для комплексоно-



метрического определения ионов меди с ПАР или ПАН будет  $pH=5$ , при этом  $\lg\beta^{scn}(\text{CuY}^{2-}) = 18,8 - 6,5 = 12,3$ ;  $\lg\beta^{scr}(\text{CuInd}) = 15 - 6,9 = 8,1$  [4].

**Реактивы:**

*раствор ЭДТА, 0,025 М;*

*мурексид (аммониевая соль 5,5'-нитрилобарбитуровой кислоты);*

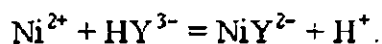
*раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:5);*

*раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 М.*

**Методика титрования  $\text{CuSO}_4$ .** Анализируемый раствор, полученный в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора 10 мл, прибавляют раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:5) до появления осадка, затем приливают 10 мл 1М раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и на кончике шпателя прибавляют индикатор мурексид. Титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от зеленой к фиолетовой. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее пяти сходящихся результатов титрования. Рассчитывают содержание  $\text{CuSO}_4$  в анализируемом растворе и проводят статистическую обработку полученных результатов.

### Определение содержания $\text{NiSO}_4$ в растворе

Комплексонометрическое определение ионов никеля основано на прямом титровании раствором ЭДТА в присутствии металлоиндикаторов эриохромового черного Т, мурексида. Реакция комплексообразования протекает по уравнению:



ЭДТА образует с никелем устойчивый комплекс  $\lg\beta(\text{NiY}^{2-}) = 18,6$  (см. табл. П – 4. приложения). Титрование выполняют в присутствии ам-

миака. Образование малоустойчивых аммиачных комплексов никеля состава:  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ , где  $n = 1 \div 4$  позволяет проводить определение никеля при  $\text{pH} = 10$  в присутствии индикатора мурексида, что повышает избирательность метода. При этом значении  $\text{pH}$  величины условных констант устойчивости комплексонатов никеля с аммиаком, ЭДТА и индикатором мурексидом соответственно составляют:  $\lg \beta_{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}^{\text{усл}} = 3,8$ ,  $\lg \beta_{\text{NiY}^{2-}}^{\text{усл}} = 18,6$  -  $3,8 - 0,45 = 14,35$  (см. табл. П – 4, П – 5. приложения):

$$\lg \beta_{\text{NiH}_2\text{Ind}}^{\text{усл}} = 11,3 - 0,7 - 3,8 = 6,8 [4].$$

**Реактивы:**

*раствор* ЭДТА, 0,025 М;

*мурексид* (аммониевая соль 5,5'-нитрилобарбитуровой кислоты);

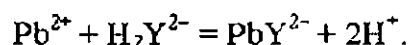
*раствор*  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 9 М.

**Методика титрования  $\text{NiSO}_4$ .** Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу на 250 мл переносят aliquотную часть раствора (10 мл), добавляют 100 мл дистиллированной воды, 3 мл 9 М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и на кончике шпателя индикатор мурексид. После полного растворения индикатора полученный раствор титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от желтой к фиолетовой. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее пяти сходящихся результатов. Рассчитывают содержание  $\text{NiSO}_4$  в анализируемом растворе и проводят статистическую обработку полученных результатов.

### Определение содержания $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в растворе

Комплексонометрическое определение ионов свинца основано на прямом титровании раствором ЭДТА в присутствии индикаторов эрио-

хромового черного Т, ксиленолового оранжевого, пирокатехинового фиолетового. Комплексообразование протекает по уравнению:



Свинец образует с ЭДТА достаточно устойчивый комплекс.  $\lg \beta_{\text{PbY}^{2-}} = 18,0$ . Лучшими условиями для определения свинца будут слабокислые растворы с  $\text{pH} = 6$  в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого. При этом значении  $\text{pH}$  условные константы комплексообразования комплексоката свинца с ЭДТА и комплекса с ксиленоловым оранжевым соответственно составляют:  $\lg \beta^{\text{ycn}}(\text{PbY}^{2-}) = 18 - 4,7 - 1,5 = 11,8$  (см. табл. П4, П5 приложения),  $\lg \beta^{\text{ycn}}(\text{PbInd}) = 7,0$  [4], что обеспечивает достаточно четкий переход окраски от фиолетовой к желтой. В качестве буферного раствора можно использовать ацетатный буфер, но концентрация ацетат-ионов при этом должна быть небольшой, так как при увеличении концентрации ацетат-ионов переход окраски значительно растягивается. Титрование в кислой среде отличается большой избирательностью, щелочноземельные металлы и магний не мешают определению.

**Реактивы:**

*раствор ЭДТА, 0,025 М;*

*ацетатный буферный раствор,  $\text{pH} = 6$ ;*

*ксиленоловый                      оранжевый, {3,3'-бис-[N,N-Ди-(карбоксиметил)аминометил]-О-крезолсульфоталеин}, сухая смесь с нитратом калия в отношении 1:100.*

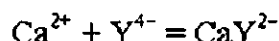
**Методика титрования  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .** Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), добавляют 5 мл ацетатного буфера, на кончике шпателя индикатор ксиленоловый оранжевый и после полного

растворения индикатора титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от фиолетовой до желтой. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее пяти сходящихся результатов. Рассчитывают содержание  $Pb(NO_3)_2$  в анализируемом растворе и проводят статистическую обработку полученных результатов.

### Определение содержания $CaCl_2$ , $MgCl_2$ и $ZnSO_4$ в растворе

Комплексонометрическое определение ионов кальция основано на прямом титровании раствором ЭДТА в присутствии мурексида, эриохромового черного Т или другого индикатора.

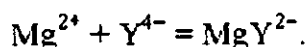
Реакция протекает по следующему уравнению:



Образующийся комплексонат кальция обладает невысокой устойчивостью ( $\lg \beta_{CaY^{2-}} = 10,7$ ). Логарифм условной константы устойчивости комплексоната кальция сильно зависит от pH раствора. Так,  $\lg \beta^{ycn}(CaY^{2-}) = 2,3$  (pH = 4);  $\lg \beta^{ycn}(CaY^{2-}) = 8,4$  (pH=8),  $\lg \beta^{ycn}(CaY^{2-}) = 10,63$  (pH =11) (см. табл. П-4, П-5 приложения), поэтому оптимальным pH для определения ионов кальция будет pH =10 ~12.

При использовании металлоиндикаторов для фиксирования конечной точки титрования необходимо учитывать устойчивость комплекса металлоиндикатора с титруемым металлом. Так, при pH=10–11 титрование в присутствии эриохромового черного Т возможно:  $\lg \beta^{ycn}(CaInd^-) = 5,4 - 1,6 = 3,8$  (pH=10),  $\lg \beta^{ycn}(CaInd^-) = 5,4 - 0,7 = 4,7$  (pH=11) [4].

Комплексонометрическое определение ионов магния основано на прямом титровании раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохромового черного Т. Реакция комплексообразования протекает по уравнению:



Образующийся комплекс малоустойчив  $\lg\beta(\text{MgY}^{2-}) = 8,7$  (см. табл. П-4 приложения). Реакция комплексообразования ионов магния с ЭДТА идет сравнительно медленно. Условная константа устойчивости комплексоната магния, как и в случае катионов других металлов, зависит от pH раствора. Оптимальным для титрования магния является pH=10. При этом логарифм условной константы устойчивости комплексоната магния равен:  $\lg\beta^{\text{усл}}(\text{MgY}^{2-}) = 8,7 - 0,45 = 8,25$  (см. табл. П-4, П-5 приложения).

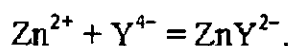
Увеличение pH раствора приводит к выпадению осадка гидроксида магния. Ввиду того, что комплекс ионов магния с ЭДТА малоустойчив, определению будут мешать катионы почти всех металлов, образующих комплексы с ЭДТА, однако они будут находиться в очень незначительных количествах, так как титрование проводят в щелочной среде. Металлы, ионы которых образуют с эриохромовым черным Т более устойчивые комплексы, чем магниевые, например: медь, никель, алюминий и железо, будут блокировать индикатор и мешать определению. Для устранения их влияния вводят маскирующие реагенты.

При титровании ионов магния в присутствии эриохромового черного Т в качестве индикатора переход окраски индикатора в конечной точке титрования очень четкий, что объясняется достаточной устойчивостью комплекса ионов магния с эриохромовым черным Т. Логарифм условной константы устойчивости магния с эриохромовым черным Т при pH=10 составляет:  $\lg\beta^{\text{усл}}(\text{MgInd}^-) = 7 - 1,6 = 5,4$  [4]. Хотя  $\Delta\lg\beta^{\text{усл}}(\text{MgY}^{2-}, \text{MgInd}) = 8,3 - 5,4 = 2,9$  меньше 4, что не соответствует требованиям, предъявляемым к условиям комплексонометрического титрования, титрование ионов магния в присутствии эриохромового черного Т возможно. На практике в

конечной точке титрования наблюдается четкий переход окраски индикатора с красно-фиолетовой на синюю.

Комплексонометрическое определение ионов цинка основано на прямом титровании раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохромового черного Т.

Реакция протекает по следующему уравнению:



Цинк образует с ЭДТА достаточно устойчивый комплекс,  $\lg\beta(\text{ZnY}^{2-}) = 16,5$  (см. табл. П-4 приложения). Титрование проводят в присутствии аммиака, играющего роль вспомогательного комплексообразующего реагента. При  $\text{pH} > 8$  цинк находится в растворе в виде аммиакатов  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ , где  $n=1-4$ . Титрование проводят при  $\text{pH} = 10$ , так как в этом случае значение логарифма условной константы устойчивости комплексоната цинка достаточно велико и равно  $\lg\beta^{ycn}(\text{ZnY}^{2-}) = 16,5 - 2,4 - 0,45 = 13,65$  (см. табл. П-4, П-5 приложения). Кроме того, в данных условиях наблюдается достаточно резкое изменение окраски индикатора:  $\lg\beta^{ycn}(\text{ZnInd}) = 12,9 - 1,6 - 2,4 = 8,9$ .

Проводить титрование при  $\text{pH} > 12$  в присутствии индикатора эриохромового черного Т невозможно, поскольку увеличение концентрации аммиака приводит к увеличению устойчивости комплексоната цинка с аммиаком. В итоге значения условных констант устойчивости комплексоната цинка  $\lg\beta^{ycn}(\text{ZnY}^{2-})$  и индикатором не удовлетворяют требованиям прямого комплексонометрического титрования. Так  $\lg\beta^{ycn}(\text{ZnY}^{2-}) = 16,5 - 11,8 = 4,7$ , а  $\lg\beta^{ycn}(\text{ZnInd}) = 12,9 - 11,8 = 1,1$  ( $\text{pH} = 13$ ) [4].

**Реактивы:**

*раствор ЭДТА, 0,025 М;*

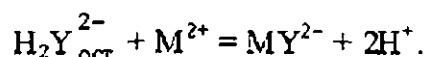
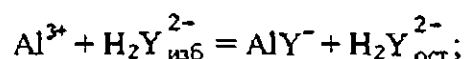
*аммиачный буферный раствор,  $pH=10$ ;*

*эриохромовый черный Т [(1-1-окси-2-нафтилазо)-6-нитро-2-нафол-4-сульфокислота], смесь с хлоридом натрия в отношении 1:100 или спиртовой раствор 0,05–0,5 %.*

**Методика титрования  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ , и  $ZnSO_4$ .** Анализируемый раствор, помещенный в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, индикатора эриохромового черного Т на кончике шпателя и после полного растворения индикатора титруют раствором ЭДТА до изменения окраски индикатора от красно-фиолетовой к синей. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее пяти сходящихся результатов. Рассчитывают содержание определяемого вещества в анализируемом растворе и проводят статистическую обработку полученных результатов.

### Определение содержания $AlCl_3$ в растворе

Комплексонометрическое определение ионов алюминия методом прямого титрования невозможно, поскольку скорость реакции комплексообразования алюминия с ЭДТА очень мала. Алюминий определяют косвенным методом, а именно, методом обратного титрования. Метод основан на добавлении к раствору определяемого иона некоторого количества раствора ЭДТА, взятого в избытке, с последующим оттитровыванием остатка ЭДТА, не связанного в комплекс, раствором сульфата цинка или меди. В качестве индикаторов могут быть использованы: ксиленоловый оранжевый, пирокатехиновый фиолетовый, хромазурол S, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). При этом протекают следующие реакции:



Алюминий образует с ЭДТА устойчивый комплекс,  $\lg\beta(\text{AlY}^-) = 16,13$  (см. табл. П-4 приложения). Однако в слабокислых растворах ионы алюминия присутствуют в виде кинетически инертных аква- и оксокомплексов. При  $\text{pH} < 3$  образование гидроксокомплексов подавляется, но условная константа устойчивости очень мала, что делает невозможным титрование. Увеличение  $\text{pH}$  раствора приводит к увеличению условной константы устойчивости комплексоната алюминия, но при  $\text{pH} \geq 5$  начинается гидролиз ионов алюминия, что опять же приводит к уменьшению логарифма условной константы устойчивости этого комплекса. Так,  $\lg\beta^{\text{усл}}(\text{AlY}^-) = 16,1 - 13,5 = 2,6$  ( $\text{pH}=2$ ),  $\lg\beta^{\text{усл}}(\text{AlY}^-) = 16,1 - 6,5 - 0,4 = 9,2$  ( $\text{pH}=5$ ) (см. табл. П4, П5 приложения). Оптимальным условием титрования является  $\text{pH} = 5-7$ .

Реакция образования комплексоната алюминия протекает очень медленно. Так, период полуобмена молекулы воды в аквакомплексе алюминия составляет 7,5 с. Для увеличения скорости реакции растворы перед титрованием нагревают.

Определению алюминия не мешают  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{IV}$ , а также другие металлы, устойчивость комплексонатов которых меньше устойчивости комплексоната алюминия.

**Реактивы:**

раствор ЭДТА, 0,025 М;

раствор ацетата аммония, 50 %-ый;

раствор сульфата меди, 0,025 М;

ПАН [1-(2-тиридилazo)-2-нафтол], 1 %-ый раствор.



**Методика титрования  $\text{AlCl}_3$ .** Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу вместимостью 250 мл переносят аликвотную часть раствора (10 мл), прибавляют 20 мл 0,025 М раствора ЭДТА, 100 мл воды и 5 мл 50 %-ного раствора  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и нагревают на водяной бане до  $70^\circ\text{C}$ . Через 1 мин. добавляют 5 капель индикатора ПАН и титруют 0,025 М раствором  $\text{CuSO}_4$  до перехода окраски раствора от желтой через зеленую до фиолетовой, не исчезающей в течение 30 с. Титрование повторяют до получения не менее пяти сходящихся результатов.

#### **Методика приготовления раствора $\text{CuSO}_4$**

Для приготовления 100 мл 0,025 М раствора сульфата меди используют  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.). Учитывая, что молярная масса эквивалента сульфата меди равна  $M(1/1\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249,5$  г, масса навески составляет:

$$\begin{aligned}
 m_{\text{CuSO}_4}^{\text{теор}} &= \\
 &= \frac{c(1/1 \text{ CuSO}_4) \cdot V(\text{CuSO}_4) \cdot M(1/1 \text{ CuSO}_4)}{1000} = \frac{0,025 \cdot 100 \cdot 249,5}{1000} = 0,6238 \text{ г.}
 \end{aligned}$$

Раствор  $\text{CuSO}_4$  готовят как вторичный стандарт. Для чего навеску сульфата меди, примерно составляющую 0,60 – 0,65 г, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

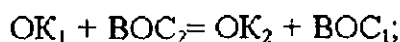
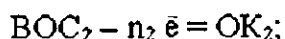
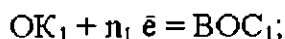
#### **Стандартизация раствора $\text{CuSO}_4$**

10 мл приготовленного раствора соли меди переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 100 мл дистиллированной воды и

5 мл ацетатного буфера. Содержимое колбы нагревают на водяной бане до 70 °С. Добавляют 5 капель индикатора ПАН и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски раствора от фиолетовой до зеленой. Титрование повторяют до получения не менее пяти сходящихся результатов. Рассчитывают содержание  $AlCl_3$  в анализируемом растворе и проводят статистическую обработку полученных результатов.

## 2.4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

В основе метода лежат окислительно-восстановительные реакции, т.е. реакции, результатом которых является перенос электронов между реагирующими частицами и, соответственно, изменение степени окисления этих частиц. Любая окислительно-восстановительная реакция может быть представлена в виде двух полуреакций:



при этом число отданных и принятых электронов должно быть одинаковым.

### 2.4.1. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

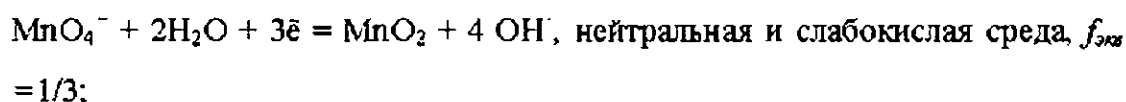
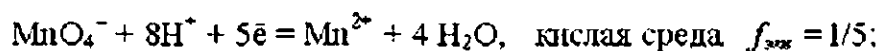
#### Работа 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ $FeSO_4$ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Перманганатометрия – один из наиболее часто применяемых методов окислительно-восстановительного титрования. В качестве титранта используют раствор перманганата калия, окислительные свойства которого можно регулировать в зависимости от кислотности раствора.

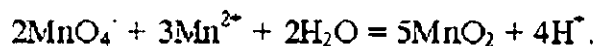
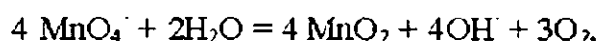
### Приготовление раствора титранта (вторичного стандартного раствора) перманганата калия

Обычно применяемый для приготовления растворов титранта твердый перманганат калия всегда в какой-то мере загрязнен продуктами его восстановления, поэтому по точной навеске нельзя приготовить его стандартные растворы. Кроме этого, в воде, используемой для приготовления раствора, содержатся органические примеси, способные окисляться перманганатом. Для ускорения и завершения реакции окисления раствор предварительно кипятят. Продукты этой реакции, а также диоксид марганца, содержащийся в исходном препарате, после охлаждения удаляют из раствора фильтрованием через стеклянный фильтр.

Фактор эквивалентности  $\text{KMnO}_4$  имеет разные значения при различных значениях pH среды:



Разложение раствора  $\text{KMnO}_4$  ускоряется на свету, при нагревании, под действием кислот, оснований, ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{MnO}_2$ :



Готовят 500 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией 0,025 моль экв/л. Навеску исходного перманганата, взвешенную на технических весах, переносят в коническую колбу и растворяют в определенном объеме дистиллированной воды (около 700 мл) при перемешивании. Свежеприготовленный раствор  $\text{KMnO}_4$  нагревают до кипения и поддерживают эту температуру примерно 1 ч. Затем раствор охлаждают и охлажденный раствор

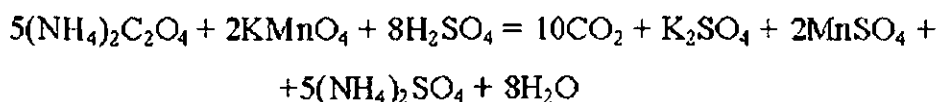
фильтруют через стеклянный пористый фильтр или воронку с шариком, заполненным стекловатой.

Во избежание разложения полученного раствора на свету, его хранят в темном прохладном месте в темных склянках.

#### ***Приготовление раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (первичного стандарта)***

В качестве первичного стандарта используют раствор оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Данный реагент практически не гигроскопичен, обладает высокой молекулярной массой; чистую соль легко получить перекристаллизацией и высушиванием.

На основании уравнения реакции взаимодействия оксалата аммония с перманганатом калия:



находят фактор эквивалентности оксалата  $f_{\text{экв}}((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2$ .

#### ***Методика приготовления раствора оксалата аммония***

Необходимо приготовить 100 мл раствора оксалата аммония с концентрацией 0,025 моль экв/л. Рассчитанную навеску реагента взвешивают в бюксе на аналитических весах (см. раздел 2.2). Пользуясь воронкой для пересыпания, количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки. Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают полученный раствор. Бюкс с остатками  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  взвешивают на аналитических весах и по разности двух взвешиваний находят массу  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $m^{\text{практ}}$ ), перенесенного в мерную колбу.

Расчет титриметрических характеристик полученного раствора проводят по следующим формулам:

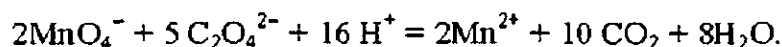
$$T((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{n((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)},$$

где  $V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)$  – объем мерной колбы;

$$c(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{T((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 1000}{M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})}.$$

### *Стандартизация раствора $\text{KMnO}_4$*

Для установки титриметрических характеристик раствора перманганата калия используют первичный стандартный раствор оксалата аммония. В кислой среде реакция взаимодействия имеет следующий вид:



В коническую колбу для титрования переносят пипеткой 10 мл раствора оксалата аммония, добавляют 10 мл 2 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают раствор для титрования до  $70^\circ\text{C}$  (примерно). Затем титруют раствором перманганата калия по каплям. Каждую следующую каплю прибавляют после того, как исчезнет окраска от предыдущей. Титрование заканчивают, когда избыточная капля раствора  $\text{KMnO}_4$  окрасит раствор в бледно-розовый цвет, не исчезающий 1 мин. Используя значение среднего объема титранта, затраченного на титрование, рассчитывают характеристики раствора  $\text{KMnO}_4$ .

В точке эквивалентности:

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

Следовательно,

$$c(1/5 \text{KMnO}_4) = \frac{c(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{KMnO}_4)};$$

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{c(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M(1/5\text{KMnO}_4)}{V(\text{KMnO}_4) \cdot 1000}$$

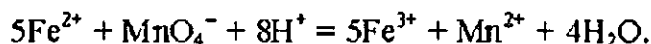
или

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

$$c(1/5 \text{ KMnO}_4) = \frac{T(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 1000}{V(\text{KMnO}_4) \cdot M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)}.$$

### *Определение содержания FeSO<sub>4</sub> в растворе*

В кислом растворе реакция взаимодействия FeSO<sub>4</sub> с KMnO<sub>4</sub> протекает следующим образом:



Следовательно,  $f_{\text{экв}}(\text{Fe}^{2+}) = 1/1$ .

Полученную в мерной колбе задачу (кислый раствор сульфата железа (II)) доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования пипеткой переносят aliquоту (10 мл) полученного раствора, добавляют 10 мл 2 М раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2–3 мл 6 М раствора H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, и медленно, при постоянном перемешивании, титруют раствором KMnO<sub>4</sub> до появления не исчезающей в течение 1 мин розовой окраски.

В точке эквивалентности  $n(1/1\text{Fe}^{2+}) = n(1/5 \text{ KMnO}_4)$

Используя полученное значение среднего объема раствора титранта KMnO<sub>4</sub>, пошедшего на титрование, рассчитывают содержание FeSO<sub>4</sub> (в г):

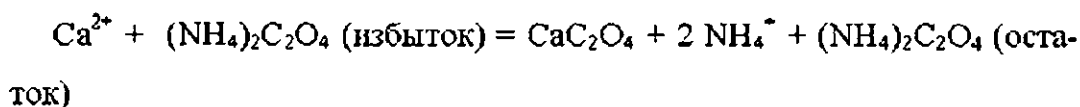
$$m(\text{FeSO}_4) = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4)M(1/1\text{FeSO}_4)V_k}{1000V_n};$$

$$m(\text{FeSO}_4) = \frac{\tau(\text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4)M(1/1\text{FeSO}_4)V_k}{M(1/5\text{KMnO}_4)V_n},$$

где  $V_k, V_n$  – объемы колбы и пипетки, соответственно.

### Работа 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ $\text{Ca}^{2+}$ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  перманганатометрически определяют косвенно, используя реакцию их предварительного осаждения в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ :



#### *Методика определения*

Задачу получают в два химических стакана вместимостью 200 – 250 мл, добавляют к раствору 80 мл дистиллированной воды, 8 капель 2 М раствора  $\text{HCl}$ , 1–2 капли индикатора метилового оранжевого и нагревают на горелке до  $70 - 80^\circ\text{C}$  (до появления пара над поверхностью жидкости).

Параллельно в 2 стакана вместимостью 100 мл отбирают мерной пипеткой по 10 мл стандартного 0,2 моль экв/л раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , разбавляют 50 мл дистиллированной воды и нагревают на горелке до  $70 - 80^\circ\text{C}$  (примерно).

Медленно по каплям при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой добавляют к нагретому анализируемому раствору, содержащему ионы кальция, избыток нагретого раствора оксалата аммония. Стаканчик с оксалатом аммония ополаскивают 2 раза небольшими порциями дистиллированной воды и присоединяют к раствору с осадком. Если полученный раствор окрашен в розовый цвет, то добавляют по каплям

раствор окрашен в розовый цвет, то добавляют по каплям раствор аммиака (1:5) до желтой окраски раствора.

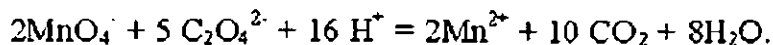
Полученный раствор с осадком помещают на водяную баню на 30 мин.

Способом декантации созревший осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  фильтруют в конические колбы вместимостью 250 мл через фильтр (синяя лента), промывают несколько раз небольшими порциями дистиллированной воды осадок и стенки стакана, в котором проводилось осаждение.

Затем проводят определение кальция двумя способами.

**Определение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  способом обратного титрования  
(анализ фильтрата)**

В данном случае избыток оксалата аммония, содержащийся в фильтрате, титруют стандартным раствором перманганата калия:



К фильтрату и промывным водам, собранным в коническую колбу объемом 250 мл, добавляют 20 - 30 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2М) и нагревают до 70 – 80 °С.

Раствор титруют стандартным раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления бледно-розовой окраски.

В точке эквивалентности:

$$n(1/2(\text{Ca}^{2+})) = n(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) - n(1/5\text{KMnO}_4).$$

Содержание кальция (в г) рассчитывают по формулам:

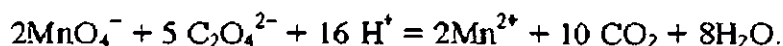
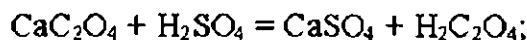
$$m(\text{Ca}^{2+}) = \left[ \frac{c(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)}{1000} - \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000} \right] \cdot M(1/2\text{Ca}^{2+}),$$



$$m(\text{Ca}^{2+}) = \left[ \frac{T((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)} - \frac{T(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{M(1/5\text{KMnO}_4)} \right] \cdot M(1/2\text{Ca}^{2+}).$$

### *Определение ионов $\text{Ca}^{2+}$ способом замещения (по осадку)*

Осадок оксалата кальция растворяют в серной кислоте (произведения растворимости составляют:  $K_s(\text{CaSO}_4) = 9,1 \cdot 10^{-6}$ ;  $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ , при этом образуется эквивалентное содержанию кальция количество щавелевой кислоты, которую титруют стандартным раствором перманганата калия:



Для проведения этого определения фильтр с осадком помещают в коническую колбу на 250 мл. добавляют 20 мл 2 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем осторожно стеклянной палочкой измельчают фильтр в колбе, добавляют 50 мл дистиллированной воды и нагревают содержимое колбы на горелке до  $70 - 80^\circ\text{C}$ .

Полученную массу при тщательном перемешивании титруют стандартным раствором перманганата калия до бледно-розовой окраски.

В точке эквивалентности:

$$n(1/2(\text{Ca}^{2+})) = n(1/2\text{CaC}_2\text{O}_4) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(1/5\text{KMnO}_4).$$

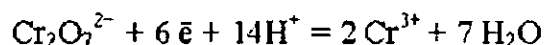
Содержание ионов кальция (в г) рассчитывают по формулам:

$$m(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(1/2\text{Ca}^{2+})}{1000};$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = \frac{T(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(1/2\text{Ca}^{2+})}{M(1/5\text{KMnO}_4)}.$$

#### 2.4.2. ХРОМАТОМЕТРИЯ

Хроматометрией называют метод титрования, основанный на использовании в качестве титранта стандартного раствора бихромата калия. Чаще всего титрование проводят в сернокислой среде. Одним из преимуществ хроматометрии по сравнению с перманганатометрией является то, что раствор титранта бихромата калия можно приготовить по точной навеске, т.е. как первичный стандарт. Кроме того, растворы  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и могут храниться длительное время без изменения титриметрических характеристик. Применение хроматометрического метода основано на окислительно-восстановительной реакции. Являясь сильным окислителем, в кислой среде бихромат калия восстанавливается до  $\text{Cr}^{3+}$ :



Следовательно,  $f_{\text{экв}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1/6$ .

#### Работа 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ $\text{FeSO}_4$ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

##### Приготовление раствора титранта бихромата калия

Готовят 250 мл раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с концентрацией 0,025 моль экв/л. Рассчитывают навеску реактива  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , необходимую для приготовления раствора титранта бихромата калия (см. раздел 2.2). Рассчитанную навеску реагента взвешивают в бюксе на аналитических весах. Пользуясь воронкой для пересыпания, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в

мерной колбе до метки. Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают полученный раствор. Бюкс с остатками  $K_2Cr_2O_7$  взвешивают на аналитических весах и по разности двух взвешиваний находят массу  $K_2Cr_2O_7$  ( $m^{пратт}$ ), перенесенного в мерную колбу.

Расчет титриметрических характеристик полученного раствора проводят по следующим формулам:

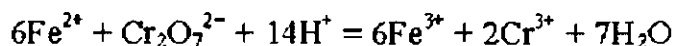
$$T(K_2Cr_2O_7) = \frac{m(K_2Cr_2O_7)^{пратт}}{V_k},$$

где  $V_k$  – объем мерной колбы (250 мл);

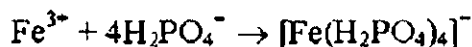
$$c(1/6 K_2Cr_2O_7) = \frac{T(K_2Cr_2O_7) \cdot 1000}{M(1/6 K_2Cr_2O_7)}.$$

#### *Определение содержания $FeSO_4$ в растворе*

Определение  $FeSO_4$  хроматометрическим титрованием основано на прямом титровании ионов железа(II) стандартным раствором бихромата в сернокислой среде в присутствии фосфорной кислоты:



Фосфорную кислоту добавляют в титруемый раствор, чтобы связать в бесцветный комплекс образующиеся ионы  $Fe^{3+}$ :



Задачу (кислый раствор сульфата железа (II)) получают в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют к ней 10 мл фосфорной кислоты (разбавленной 1:5), доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования пипеткой переносят аликвотную часть (10 мл) полученного раствора, добавляют 10 капель раствора индикатора дифениламина. Титруют медленно при постоянном перемешивании раствором бихромата до обесцвечивания дифениламина.

Используя полученное значение среднего объема раствора титранта  $K_2Cr_2O_7$ , пошедшего на титрование, рассчитывают содержание  $FeSO_4$  в г:

В точке эквивалентности  $n(1/6 Fe^{2+}) = n(1/6 K_2Cr_2O_7)$ .

$$m(FeSO_4) = \frac{c(1/6 K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) \cdot M(1/6 FeSO_4)}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_n}$$

$$m(FeSO_4) = \frac{T(K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) \cdot M(1/6 FeSO_4)}{M(1/6 K_2Cr_2O_7)} \cdot \frac{V_K}{V_n}$$

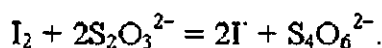
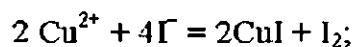
где  $V_K, V_n$  — объемы колбы и пипетки соответственно.

### 2.4.3. ИОДОМЕТРИЯ

#### Работа 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ $Cu^{2+}$

##### В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ИОДОМЕТРИИ

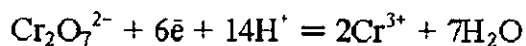
Определение основано на взаимодействии ионов  $Cu^{2+}$  и  $I^-$  и последующем титровании образовавшегося в эквивалентном количестве  $I_2$  раствором  $Na_2S_2O_3$ :



#### Приготовление первичного стандартного раствора бихромата калия

В качестве первичного стандарта используют раствор бихромата калия  $K_2Cr_2O_7$ , который можно легко получить в химически чистом виде перекристаллизацией; он негигроскопичен и не содержит кристаллизационной воды; растворы его устойчивы при продолжительном хранении.

Для приготовления раствора бихромата калия с концентрацией 0,05 моль экв/л в мерной колбе вместимостью 100 мл вначале рассчитывают теоретическую массу навески реагента, необходимую для приготовления данного раствора. На основании уравнения полуреакции:



находят массу моль-эквивалента  $K_2Cr_2O_7$ :

$$M(1/6 K_2Cr_2O_7) = 294,19 / 6 = 49,03.$$

Расчет навески  $K_2Cr_2O_7$ :

$$\begin{aligned} m(K_2Cr_2O_7) &= \frac{c(1/6 K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) \cdot M(1/6 K_2Cr_2O_7)}{1000} = \\ &= \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 49,03}{1000} = 0,2452 \text{ г.} \end{aligned}$$

Рассчитанную навеску реагента взвешивают в бюксе на аналитических весах. Пользуясь воронкой для пересыпания, количественно переносят ее в мерную колбу на 100 мл, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки. Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают полученный раствор. Бюкс с остатками  $K_2Cr_2O_7$  взвешивают на аналитических весах и по разности двух взвешиваний находят массу  $K_2Cr_2O_7$  ( $m^{практ}$ ), перенесенного в мерную колбу.

Расчет титриметрических характеристик полученного раствора проводят по следующим формулам:

$$T(K_2Cr_2O_7) = \frac{m(K_2Cr_2O_7)}{V(K_2Cr_2O_7)},$$

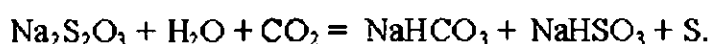
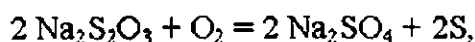
где  $V(K_2Cr_2O_7)$  – объем мерной колбы,

$$c(1/6 K_2Cr_2O_7) = \frac{m^{практ} \cdot 1000}{M(1/6 K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7)}.$$

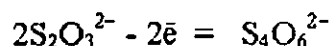
### Приготовление стандартного раствора тиосульфата натрия

В качестве раствора титранта используют раствор тиосульфата натрия, который готовят из кристаллического  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . При хранении тиосульфат постепенно теряет часть кристаллизационной воды. Свежепри-

готовленные растворы тиосульфата первое время медленно меняют свои характеристики вследствие разложения самого тиосульфата. Важнейшими факторами, от которых зависит устойчивость раствора тиосульфата, являются значение pH, присутствие микроорганизмов и примесей, концентрация раствора, присутствие атмосферного кислорода, углекислого газа и воздействие прямого солнечного света:



Для приготовления 500 мл раствора тиосульфата с концентрацией 0,025 моль-экв/л на основании уравнения полуреакции:



находят массу моль-эквивалента  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :

$$M(1/1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 158/1 = 158$$

и рассчитывают его приблизительную навеску:

$$\begin{aligned} m^{\text{теор}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) &= \\ \frac{c(1/1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(1/1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{1000} &= \\ = \frac{0,025 \cdot 500 \cdot 158}{1000} &= 1,974 \text{ г.} \end{aligned}$$

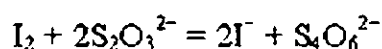
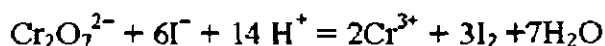
Предварительно в течение 1 ч необходимо прокипятить дистиллированную воду, которая будет использоваться для приготовления раствора.

Затем воду в колбе, закрытой пробкой с U – образной трубкой, наполненной твердым KOH, охлаждают. Навеску  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяют в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде.

Раствор хранят в темном месте в хорошо закрытой посуде. Стандартизацию раствора проводят через 5–7 дней.

### Стандартизация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Для установки титриметрических характеристик раствора тиосульфата натрия используют первичный стандартный раствор бихромата калия. Способ стандартизации основан на реакциях:



Готовят 100 мл раствора установочного вещества  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с концентрацией 0,025 моль-экв/л по точной навеске. В коническую колбу для титрования мерной пипеткой переносят аликвоту (10 мл) приготовленного стандартного раствора бихромата калия, добавляют 10 мл 2 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5 мл 10 %-ного раствора  $\text{KI}$ .

Колбу накрывают часовым стеклом, содержимое перемешивают, дают постоять 3 – 5 мин в темном месте пока не завершится реакция.

Выделившийся  $\text{I}_2$  титруют раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока окраска не станет слабо-желтой, затем добавляют индикатор крахмал (4–5 капель) и заканчивают титрование в тот момент, когда темно-синяя окраска раствора перейдет в светло-зеленую (ионы  $\text{Cr}^{3+}$ ).

Титриметрические характеристики раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  рассчитывают, учитывая, что в точке эквивалентности:

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

$$c(1/1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)};$$

$$c(1/1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1000}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)};$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(1/1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)};$$

$$T(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c(1/6(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 1000}.$$

### *Определение содержания ионов $\text{Cu}^{2+}$*

Задачу в мерной колбе на 100 мл разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвотную часть анализируемого раствора (10 мл) пипеткой переносят в конические колбы для титрования, добавляют по 10 мл 10 %-ного раствора KI и по 10 мл 2 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Колбы закрывают часовым стеклом и оставляют в темном месте на 10 – 15 мин до завершения протекания реакции. Выделившийся иод титруют стандартным раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до светло-желтой окраски, затем добавляют 4–5 капель раствора крахмала и продолжают титровать по каплям до исчезновения синей окраски.

В точке эквивалентности:  $n(1/1(\text{Cu}^{2+})) = n(1/2 \text{I}_2) = n(1/1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$

Содержание ионов меди (II) (в г) рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Cu}^{2+}) = \frac{c(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(1/1\text{Cu}^{2+}) V_{\kappa}}{1000 V_n};$$

$$m(\text{Cu}^{2+}) = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(1/1\text{Cu}^{2+}) V_{\kappa}}{M(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) V_n}.$$



### 3. РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

#### 3.1 РАСЧЕТ И ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ. ВЫБОР ИНДИКАТОРА

При выполнении расчетно-графической работы необходимо, получив задание у преподавателя, выполнить расчет теоретической кривой титрования, построить кривую титрования на миллиметровой бумаге (допускается и компьютерный вариант графического оформления). Для заданного случая титрования нужно подобрать два наиболее подходящих индикатора и рассчитать для них индикаторные погрешности.

Кривую титрования строят в координатах  $pH = f(V_{\text{титранта}})$  по расчетным точкам. Расчетные точки должны соответствовать следующим этапам титрования:

1. Начальная точка (до начала титрования).
2. Область до точки эквивалентности.
3. Точка эквивалентности (ТЭ).
4. Область после точки эквивалентности.

На кривой титрования необходимо указать: точку эквивалентности, скачок титрования,  $pT$  двух выбранных индикаторов и интервалы перехода окраски индикаторов.

Ниже приведены примеры выполнения РГР для четырех случаев титрования.

##### Вариант 1. Титрование раствора сильной кислоты раствором сильного основания

**Задание.** Рассчитать и построить кривую титрования 10 мл 0,1 М раствора HCl. Титрант: раствор NaOH 0,1 М.

Расчеты приводят в виде табл. 3.1.

Таблица 3.1

Расчет кривой титрования 10 мл 0,1 М раствора HCl  
0,1 М раствором NaOH

Этап титрования	Оттитровано, кислоты, %	Объем добавленного титранта, мл	Общий объем смеси в колбе для титрования,	Состав раствора	Расчетная формула	pH
1	0	0	10	HCl	$[H^+] = c(1/1HCl) = 0,1 \text{ M}$	1
2	50	5	15	HCl + NaCl	$[H^+] = \frac{c(1/1HCl) \cdot V(HCl) - c(1/1NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(HCl) + V(NaOH)}$ $= \frac{0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 5}{10 + 5} = 0,033 \text{ M}$	1,5
2	99,0	9,90	19,9	HCl + NaCl	$[H^+] = \frac{0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 9,90}{10 + 9,90} = 5,025 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	3,3
	99,9	9,99	19,9	HCl + NaCl	$[H^+] = \frac{0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 9,99}{10 + 9,99} = 5,002 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	4,3
3	100	10	20	NaCl	$[H^+] = \sqrt{K_W} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ M}$	7
4	Избыток титранта 100,1	10,01	20,0	NaCl + NaOH	$[OH^-] = \frac{c(1/1NaOH) \cdot V(NaOH) - c(1/1HCl) \cdot V(HCl)}{V(HCl) + V(NaOH)}$ $[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]}$ $[OH^-] = \frac{0,1 \cdot 10,01 - 0,1 \cdot 10}{10 + 10,01} = 4,997 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[H^+] = \frac{10^{-14}}{4,997 \cdot 10^{-5}} = 2,001 \cdot 10^{-10} \text{ M}$	9,7

Продолжение табл. 3.1

Этап титрования	Избыток титранта, %	Объем добавленного титранта, мл	Общий объем смеси в колбе для титрования,	Состав раствора	Расчетная формула	pH
4	1 %	10,1	20,10	NaCl+ NaOH	$[\text{OH}^-] = \frac{0,1 \cdot 10,10 - 0,1 \cdot 10}{10 + 10,10} = 4,975 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{4,975 \cdot 10^{-4}} = 2,010 \cdot 10^{-11} \text{ М}$	10,7
4	50 %	15	25	NaCl+ NaOH	$[\text{OH}^-] = \frac{0,1 \cdot 15 - 0,1 \cdot 10}{10 + 15} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ М}$	12,3

### Выбор индикатора

При выборе индикатора необходимо руководствоваться следующим правилом:

- интервал pH изменения окраски индикатора должен находиться в пределах скачка титрования или частично перекрываться с ним;
- pT индикатора должен быть как можно ближе к точке эквивалентности и находиться в пределах скачка титрования.

Учитывая правило выбора индикатора, выбираем 2 индикатора из числа приведенных в табл. П-3 приложения или из справочной литературы [3]. Выбираем 2 индикатора: бромтимоловый синий (pT=7,3) и бромкрезоловый пурпурный (pT=6,0).

### Расчет индикаторных погрешностей

При недотитровании ( $pT < pH_{TЭ}$ ) формула для расчета индикаторной погрешности ( $\Delta_{инд}, \%$ ):

$$\Delta_{инд}, \% = - \frac{10^{-pT} \cdot [V(HCl) + V(NaOH)_{TЭ}]}{c(HCl)V(HCl)} \cdot 100,$$

где  $V(NaOH)_{TЭ}$  – объем титранта, прибавленный от начала титрования до точки эквивалентности.

При перетитровании ( $pT > pH_{TЭ}$ ) формула для расчета индикаторной погрешности ( $\Delta_{инд}, \%$ ):

$$\Delta_{инд} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot [V(HCl) + V(NaOH)_{TЭ}]}{c(HCl)V(HCl)} \cdot 100\%.$$

Рассчитаем индикаторные погрешности для выбранных индикаторов:

- бромтимоловый синий ( $pT=7,3 > pH_{TЭ}$ ):

$$\begin{aligned} \Delta_{инд} &= \frac{10^{-(14-pT)} \cdot [V(HCl) + V(NaOH)_{TЭ}]}{c(HCl)V(HCl)} = \\ &= - \frac{10^{-(14-7,3)} \cdot (10 + 10)}{0,1 \cdot 10} \cdot 100 = 10^{-4}\%; \end{aligned}$$

- бромкрезоловый пурпурный ( $pT=6,0 < pH_{TЭ}$ ):

$$\begin{aligned} \Delta_{инд} &= - \frac{10^{-pT} \cdot [V(HCl) + V(NaOH)_{TЭ}]}{c(HCl)V(HCl)} \cdot 100 = \\ &= - \frac{10^{-6,0} \cdot (10 + 10)}{0,1 \cdot 10} \cdot 100 = -2 \cdot 10^{-3}\%. \end{aligned}$$

### Кривая титрования

Рассчитанную кривую титрования вычерчивают на миллиметровой бумаге (возможен вариант компьютерного оформления) в координатах  $\text{pH} - V(\text{NaOH})$  (рис. 5). На графике должны быть указаны скачок титрования, точка эквивалентности (ТЭ), линия нейтральности, интервалы  $\text{pH}$  перехода окраски двух индикаторов и значения показателей титрования для них ( $\text{pT}$ ).

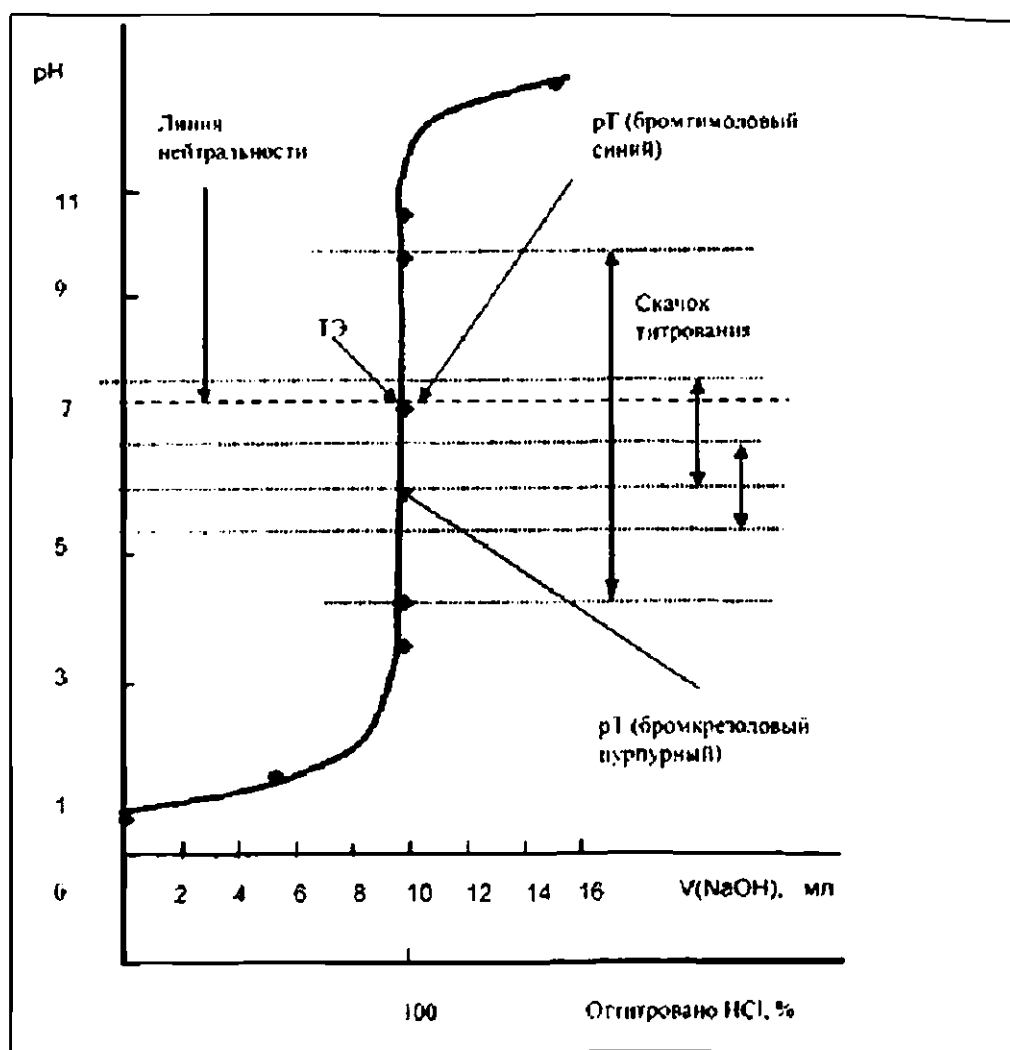


Рис. 5 Теоретическая кривая титрования 10 мл 0,1 М раствора  $\text{HCl}$  0,1 М раствором  $\text{NaOH}$

**Вариант 2. Титрование раствора сильного основания раствором  
сильной кислоты**

**Задание.** Рассчитать и построить кривую титрования 10 мл 0,1 М раствора NaOH. Титрант: раствор HCl 0,1 М.

Расчет приводят в виде табл. 3.2.

Таблица 3.2

**Расчет кривой титрования 10 мл 0,1 М раствора NaOH  
0,1 М раствором HCl**

Этап титрования	Оттитровано, %	Объем добавленного титранта, мл	Общий объем смеси в колбе для титрования, мл	Состав раствора	Расчетная формула	pH
1	0	0	10	NaOH	$[\text{OH}^-] = c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ М}$ $[\text{H}^+] = \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13} \text{ М}$	13,0
2	50	5	15	NaOH + NaCl	$[\text{OH}^-] = \frac{c(1/1\text{NaOH})V(\text{NaOH}) - c(1/1\text{HCl})V(\text{HCl})}{V(\text{HCl}) + V(\text{NaOH})}$ $= \frac{0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 5}{10 + 5} = 0,033 \text{ М}$ $[\text{H}^+] = \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{0,033} = 3,03 \cdot 10^{-13} \text{ М}$	12,5

Окончание табл. 3.2

Этап титрования	Оттитровано, %	Объем добавленного титранта, мл	Общий объем смеси в колбе для титрования, мл	Состав раствора	Расчетная формула	pH
2	99,0	9,90	19,90	NaOH + NaCl	$[\text{OH}^-] = \frac{0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 9,90}{10 + 9,90} = 5,025 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{H}^+] = \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{5,025 \cdot 10^{-4}} = 2,00 \cdot 10^{-11} \text{ M}$	10,7
2	99,9	9,99	19,99	NaOH + NaCl	$[\text{OH}^-] = \frac{0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 9,99}{10 + 9,99} = 5,002 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{H}^+] = \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{5,002 \cdot 10^{-5}} = 2,00 \cdot 10^{-10} \text{ M}$	9,7
3	100	10	20	NaCl	$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = \sqrt{K_W} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ M}$	7
4	Избыток титр. 0,1 %	10,01	20,01	NaCl + HCl	$[\text{H}^+] = \frac{c(1/\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - c(1/\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl}) + V(\text{NaOH})}$ $[\text{H}^+] = \frac{0,1 \cdot 10,01 - 0,1 \cdot 10}{10 + 10,01} = 4,997 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	4,3
	Избыток титр. 1 %	10,1	20,10	NaCl + HCl	$[\text{H}^+] = \frac{0,1 \cdot 10,10 - 0,1 \cdot 10}{10 + 10,10} = 4,975 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	3,3
	Избыток титр. 50 %	15	25	NaCl + HCl	$[\text{H}^+] = \frac{0,1 \cdot 15 - 0,1 \cdot 10}{10 + 15} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	1,7

### Выбор индикатора

При выборе индикатора необходимо руководствоваться следующим правилом:

– интервал изменения окраски индикатора должен находиться в пределах скачка титрования или частично перекрывать его;

–  $pT$  индикатора должен быть как можно ближе к точке эквивалентности и находиться в пределах скачка титрования.

Выбираем 2 индикатора из числа приведенных в табл. П–3 приложения или из справочной литературы [3].

Наилучшим образом подходят два индикатора: бромтимоловый синий ( $pT=7,3$ ) и бромкрезоловый пурпурный ( $pT=6,0$ ).

### Расчет индикаторных погрешностей

При недотитровании ( $pT > pH_{TЭ}$ ) формула для расчета индикаторной погрешности ( $\Delta_{инд}, \%$ ):

$$\Delta_{инд} = - \frac{10^{-(14-pT)} \cdot (V(NaOH) + V(HCl)_{TЭ})}{c(NaOH) \cdot V(NaOH)} \cdot 100\%,$$

где  $V(HCl)_{TЭ}$  – объем титранта, прибавленный от начала титрования до точки эквивалентности.

При перетитровании ( $pT < pH_{TЭ}$ ) формула для расчета индикаторной погрешности ( $\Delta_{инд}, \%$ ):

$$\Delta_{инд} = \frac{10^{-pT} \cdot (V(NaOH) + V(HCl)_{TЭ})}{c(NaOH) \cdot V(NaOH)} \cdot 100\%.$$

Рассчитываем погрешности для выбранных индикаторов:

- бромтимоловый синий ( $pT=7,3 > pH_{TЭ}$ ):



$$\begin{aligned}\Delta_{\text{инд}} &= - \frac{10^{-(14-pT)} \cdot (V(\text{NaOH}) + V(\text{HCl})_{\text{ТЭ}})}{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})} \cdot 100 = \\ &= - \frac{10^{-(14-7,3)} \cdot (10 + 10)}{0,1 \cdot 10} \cdot 100 = -10^{-4}\%;\end{aligned}$$

- бромкрезоловый пурпурный ( $pT=6,0 < pH_{\text{ТЭ}}$ ):

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{инд}} &= \frac{10^{-pT} \cdot (V(\text{NaOH}) + V(\text{HCl})_{\text{ТЭ}})}{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})} \cdot 100 = \\ &= \frac{10^{-6} \cdot (10 + 10)}{0,1 \cdot 10} \cdot 100 = 2 \cdot 10^{-3}\%.\end{aligned}$$

### Кривая титрования

Пояснения: Рассчитанную кривую титрования вычерчивают на миллиметровой бумаге (возможен вариант компьютерного оформления) в координатах  $pH - f[V(\text{HCl})]$ . На графике должны быть обозначены: скачок титрования, точка эквивалентности (ТЭ), линия нейтральности, интервалы перехода окраски двух индикаторов и значения показателей титрования для них ( $pT$ ). Кривая титрования приведена на рис.6.

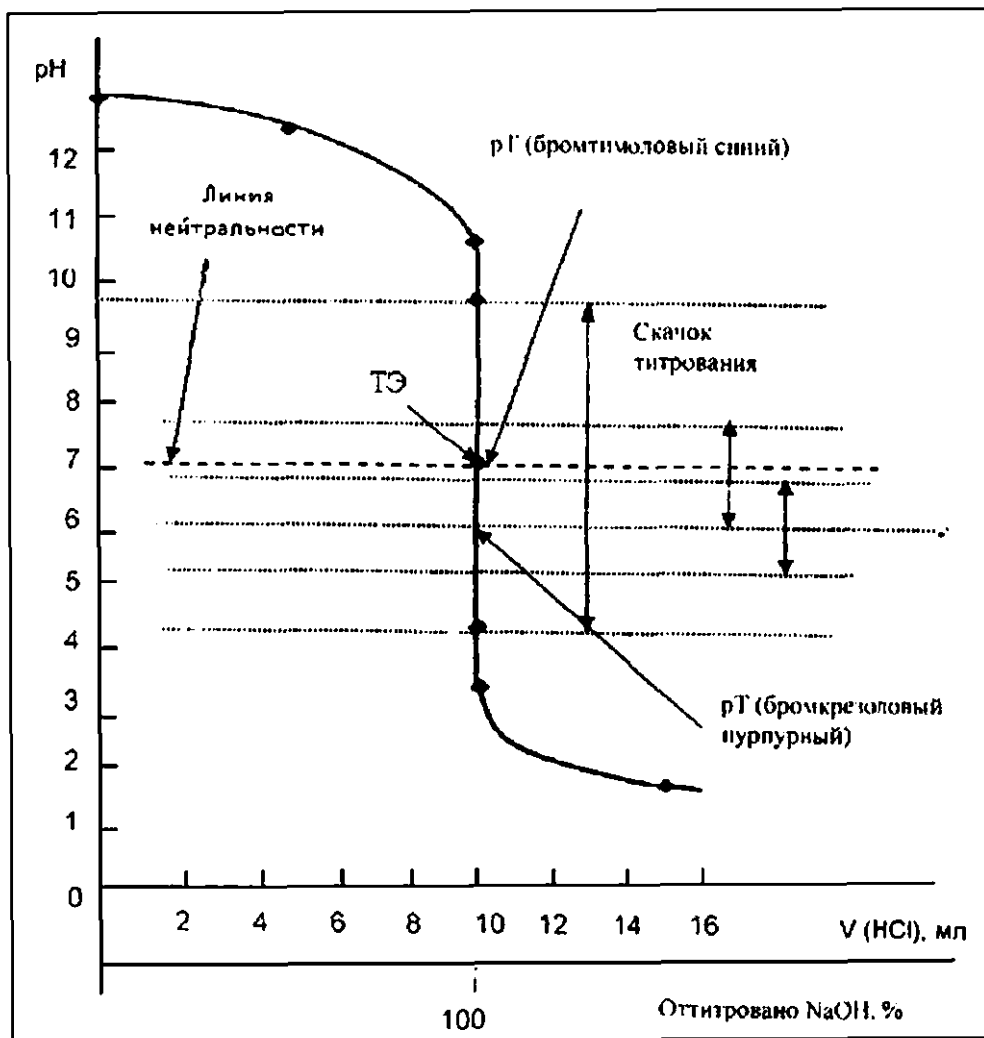


Рис. 6 Теоретическая кривая титрования 10 мл 0,1 М раствора NaOH  
0,1 М раствором HCl

**Вариант 3. Титрование раствора слабой кислоты раствором  
сильного основания**

**Задание.** Рассчитать и построить кривую титрования 10 мл 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ). Титрант: раствор  $\text{NaOH}$  0,1 М.

Расчет приводят в виде табл. 3.3.

Таблица 3.3

**Расчет кривой титрования 10 мл 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
0,1 М раствором  $\text{NaOH}$**

Этап титрования	Оттитровано, кислоты, %	Объем добавленного титранта, мл	Общий объем смеси в колбе для титрования, мл	Состав раствора	Расчетная формула	pH
1	0	0	10	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c(1/1\text{CH}_3\text{COOH})} =$ $= \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ М}$	2,9
2	50	5	15	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	$[\text{H}^+] =$ $= \frac{K_a}{c(1/1\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})} \cdot$ $\cdot \left\{ c(1/1\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}) - \right.$ $\left. - c(1/1\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \right\}$ $[\text{H}^+] = \frac{1,74 \cdot 10^{-5} (0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 5)}{0,1 \cdot 5} =$ $= 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ М}$	4,8

Продолжение табл. 3.3.

Этап титрова-	Оттитровано, кислоты, %	Объем до- бавленного титранта, мл	Общий объем смеси в колбе для титрова-	Состав раство- ра	Расчетная формула	pH
2	99,0	9,90	19,90	CH <sub>3</sub> COOH + CH <sub>3</sub> COONa	$[H^+] = \frac{1,74 \cdot 10^{-5} (0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 9,90)}{0,1 \cdot 9,90} =$ $= 1,75 \cdot 10^{-7} \text{ M}$	6,8
2	99,9	9,99	19,99	CH <sub>3</sub> COOH + CH <sub>3</sub> COONa	$[H^+] = \frac{1,74 \cdot 10^{-5} (0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 9,99)}{0,1 \cdot 9,99} =$ $= 1,74 \cdot 10^{-8} \text{ M}$	7,8
3	100	10	20	CH <sub>3</sub> COONa	$[OH^-] =$ $= \sqrt{\frac{K_W \cdot c(1/CH_3COOH) \cdot V(CH_3COOH)}{K_a \cdot (V(CH_3COOH) + V(NaOH))}}$ $= \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1 \cdot 10}{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot (10 + 10)}} = 5,36 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ $[H^+] =$ $= \frac{K_W}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{5,36 \cdot 10^{-6}} = 1,86 \cdot 10^{-9} \text{ M}$	8,7
4	Избток титранта 0,1 %	10,01	20,01	CH <sub>3</sub> COONa + NaOH	$[OH^-] =$ $= \frac{c(-NaOH)V(NaOH) - c(-CH_3COOH)V(CH_3COOH)}{V(CH_3COOH) + V(NaOH)}$ $= \frac{0,1 \cdot 10,01 - 0,1 \cdot 10}{10 + 10,01} = 4,997 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]};$ $[H^+] = \frac{10^{-14}}{4,997 \cdot 10^{-5}} = 2,001 \cdot 10^{-10} \text{ M}$	9,7

Окончание табл. 3.3

Этап титрова-	Избыток, тит- ранга, %	Объем до- бавленного титранта, мл	Общий объем смеси в колбе для титрова-	Состав раство- ра	Расчетная формула	pH
4	1 %	10,1	20,10	$\text{CH}_3\text{COONa}$ + $\text{NaOH}$	$[\text{OH}^-] = \frac{0,1 \cdot 10,10 - 0,1 \cdot 10}{10 + 10,10} = 4,975 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{4,975 \cdot 10^{-4}} = 2,010 \cdot 10^{-11} \text{ M}$	10,7
4	50 %	15	25	$\text{CH}_3\text{COONa}$ + $\text{NaOH}$	$[\text{OH}^-] = \frac{0,1 \cdot 15 - 0,1 \cdot 10}{10 + 15} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ M}$	12,3

### Выбор индикатора

При выборе индикатора необходимо руководствоваться следующими правилами:

- интервал перехода окраски индикатора должен находиться в пределах скачка титрования или частично перекрываться с ним;
- рТ индикатора должен быть как можно ближе к точке эквивалентности и находиться в пределах скачка титрования.

Учитывая правило выбора индикатора выбираем 2 индикатора из числа приведенных в табл. П–3 приложения или из справочной литературы [3].

Выбираем 2 индикатора: фенолфталеин (рТ=9,0) и тимоловый синий (рТ=9,2)

### Расчет индикаторных погрешностей

При недотитровании ( $pT < pH_{TЭ}$ ) формула для расчета индикаторной погрешности ( $\Delta_{инд}, \%$ ):

$$\Delta_{инд} = - \frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}} \cdot 100 \%,$$

где  $K_a$  — константа кислотности

При перетитровании ( $pT > pH_{TЭ}$ ) формула для расчета индикаторной погрешности ( $\Delta_{инд}, \%$ ):

$$\Delta_{инд} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot [V(CH_3COOH) + V(NaOH)_{TЭ}]}{c(1/CH_3COOH)V(CH_3COOH)} \cdot 100,$$

где  $V(NaOH)_{TЭ}$  — объем титранта, прибавленный от начала титрования до точки эквивалентности.

Рассчитываем индикаторные погрешности для выбранных индикаторов:

- фенолфталеин ( $pT=9,0 > pH_{TЭ}$ ):

$$\begin{aligned} \Delta_{инд} &= \frac{10^{-(14-pT)} [V(CH_3COOH) + V(NaOH)_{TЭ}]}{c(1/CH_3COOH)V(CH_3COOH)} = \\ &= \frac{10^{-(14-9,0)} (10 + 10)}{0,1 \cdot 10} 100\% = 0,02 \%; \end{aligned}$$

- тимоловый синий ( $pT=9,2 > pH_{TЭ}$ ):

$$\begin{aligned} \Delta_{инд} &= \frac{10^{-(14-pT)} [V(CH_3COOH) + V(NaOH)_{TЭ}]}{c(1/CH_3COOH)V(CH_3COOH)} = \\ &= \frac{10^{-(14-9,2)} (10 + 10)}{0,1 \cdot 10} 100\% = 0,03 \%. \end{aligned}$$

### Кривая титрования

Рассчитанную кривую титрования вычерчивают на миллиметровой бумаге (возможен вариант компьютерного оформления) в координатах  $\text{pH} - f[V(\text{NaOH})]$ . На графике должны быть указаны: скачок титрования, точка эквивалентности (ТЭ), линия нейтральности, интервалы перехода окраски двух индикаторов и значения показателей титрования для них ( $\text{pT}$ ). Кривая титрования приведена на рис.7.

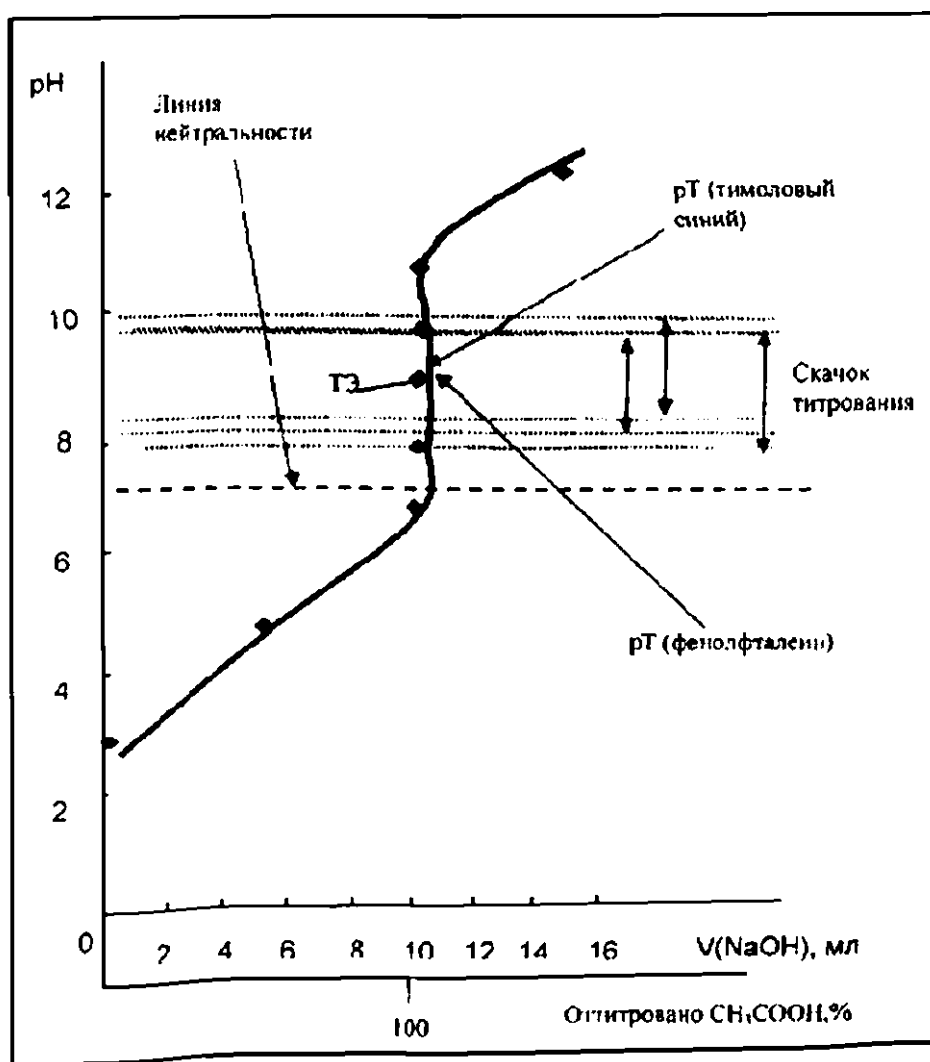


Рис. 7. Теоретическая кривая титрования 10 мл 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 М раствором  $\text{NaOH}$

**Вариант 4. Титрование раствора слабого основания раствором  
сильной кислоты**

**Задание.** Рассчитать и построить кривую титрования 10 мл 0,1М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ). Титрант: раствор  $\text{HCl}$ . 0,1М.

Расчет приводят в виде табл. 3.4.:

Таблица 3.4

**Расчет кривой титрования 10 мл 0,1 М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$   
0,1 М раствором  $\text{HCl}$**

Этап титрования	Оттитровано основания, %	Объем добавленного титранта, мл	Общий объем смеси в колбе для титрования, мл	Состав раствора на этапе титрования	Расчетная формула	pH
1	0	0	10	$\text{NH}_4\text{OH}$	$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c(1/\text{NH}_4\text{OH})} =$ $\sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ $[\text{H}^+] =$ $= \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,33 \cdot 10^{-3}} = 7,5 \cdot 10^{-12} \text{ М}$	11,1



Продолжение табл. 3.4

Этап титрования	Оттитровано основания, %	Объем добавленного титранта, мл	Общий объем смеси в колбе для титрования, мл	Состав раство-ра на этапе титрования	Расчетная формула	pH
2	50	5	15	$\text{NH}_4\text{OH}$ $\text{NH}_4\text{Cl}$	$[\text{OH}^-] = \frac{K_b}{c(1/\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}$ $[c(1/\text{NH}_4\text{OH}) - c(\text{NH}_4\text{OH}) - c(0/\text{HClO}) \cdot V(\text{HClO})]$ $[\text{OH}^-] = \frac{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot (0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 5)}{0,1 \cdot 5} =$ $= 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{H}^+] =$ $= \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10} \text{ M}$	9,2
2	99,0	9,90	19,90	$\text{NH}_4\text{OH}$ $\text{NH}_4\text{Cl}$	$[\text{OH}^-] = \frac{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot (0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 9,9)}{0,1 \cdot 9,9} =$ $= 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ $[\text{H}^+] - \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-7}} = 5,65 \cdot 10^{-8} \text{ M}$	7,3
2	99,9	9,99	19,99	$\text{NH}_4\text{OH}$ $\text{NH}_4\text{Cl}$	$[\text{OH}^-] = \frac{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot (0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 9,99)}{0,1 \cdot 9,99} =$ $= 1,76 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ $[\text{H}^+] = \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-8}} = 5,68 \cdot 10^{-7} \text{ M}$	6,3

Окончание табл. 3.4

Этап титрования	Оттитровано основания, %	Объем добавленного титранта, мл	Общий объем смеси в колбе для титрования, мл	Состав раство-ра на этапе титрования	Расчетная формула	pH
3	100	10	20	NH <sub>4</sub> Cl	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot c(1 / (NH_4OH) \cdot V(NH_4OH))}{K_b \cdot (V(NH_4OH) + V(HCl))}}$ $[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1 \cdot 10}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot (10 + 10)}} = 5,33 \cdot 10^{-6} M$	5,3
4	Избыток титранта 0,1 %	10,01	20,01	NH <sub>4</sub> Cl + HCl	$[H^+] = \frac{c(1 / (HCl) / (HCl) - c(1 / (NH_4OH) / (NH_4OH))}{V(HCl) + V(NH_4OH)}$ $[H^+] = \frac{0,1 \cdot 10,01 - 0,1 \cdot 10}{10 + 10,01} = 5 \cdot 10^{-5} M$	4,3
4	Избыток титранта 1 %	10,1	20,10	NH <sub>4</sub> Cl + HCl	$[H^+] = \frac{0,1 \cdot 10,1 - 0,1 \cdot 10}{10 + 10,1} = 4,98 \cdot 10^{-4} M$	3,3
4	Избыток титранта 50 %	15	25	NH <sub>4</sub> Cl + HCl	$[H^+] = \frac{0,1 \cdot 15 - 0,1 \cdot 10}{10 + 15} = 2,00 \cdot 10^{-2} M$	1,7

### Выбор индикатора

При выборе индикатора необходимо руководствоваться следующим правилом:

– интервал изменения окраски индикатора должен находиться в пределах скачка титрования или частично перекрываться с ним.

– рТ индикатора должен находиться как можно ближе к точке эквивалентности и находиться в пределах скачка титрования.

Учитывая правило выбора индикатора, выбираем 2 индикатора из числа приведенных в табл. П-3 приложения или из справочной литературы [3].

Выбираем 2 индикатора: метиловый красный (рТ=5,5) и бромкрезоловый зеленый (рТ=4,5)

### Расчет индикаторных погрешностей

При недотитровании ( $pT > pH_{TЭ}$ ) формула для расчета индикаторной погрешности ( $\Delta_{инд}, \%$ ):

$$\Delta_{инд} = - \frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}} \cdot 100 \%,$$

где  $K_b$  – константа основности.

При перетитровании ( $pT < pH_{TЭ}$ ) формула для расчета индикаторной погрешности ( $\Delta_{инд}, \%$ ):

$$\Delta_{инд} = \frac{10^{-pT} \cdot [V(NH_4OH) + V(HCl)_{TЭ}]}{c(1/1NH_4OH) \cdot V(NH_4OH)} \cdot 100 \%,$$

где  $V(HCl)_{TЭ}$  – объем титранта, прибавленный от начала титрования до точки эквивалентности.

Рассчитываем индикаторные погрешности для выбранных индикаторов:

- метиловый красный ( $pT=5,5 > pH_{TЭ}$ ):

$$\Delta_{инд} = -\frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}} \cdot 100 = -\frac{10^{-(14-5,5)}}{1,76 \cdot 10^{-5} + 10^{-(14-5,5)}} \cdot 100 = -0,02 \%;$$

- бромкрезоловый зеленый ( $pT=4,5 < pH_{TЭ}$ ):

$$\Delta_{инд} = \frac{10^{-pT} \cdot [V(NH_4OH) + V(HCl)_{TЭ}]}{c(1/NH_4OH) \cdot V(NH_4OH)} \cdot 100 = \frac{10^{-4,5} \cdot (10 + 10)}{0,1 \cdot 10} \cdot 100 = 0,06 \%.$$

### Кривая титрования

Рассчитанную кривую титрования вычерчивают на миллиметровой бумаге (возможен вариант компьютерного оформления) в координатах  $pH - [V(HCl)]$ . На графике должны быть обозначены: скачок титрования, точка эквивалентности ( $TЭ$ ), линия нейтральности, интервалы перехода окраски двух индикаторов и значения показателей титрования для них ( $pT$ ). Кривая титрования представлена на рис.8.

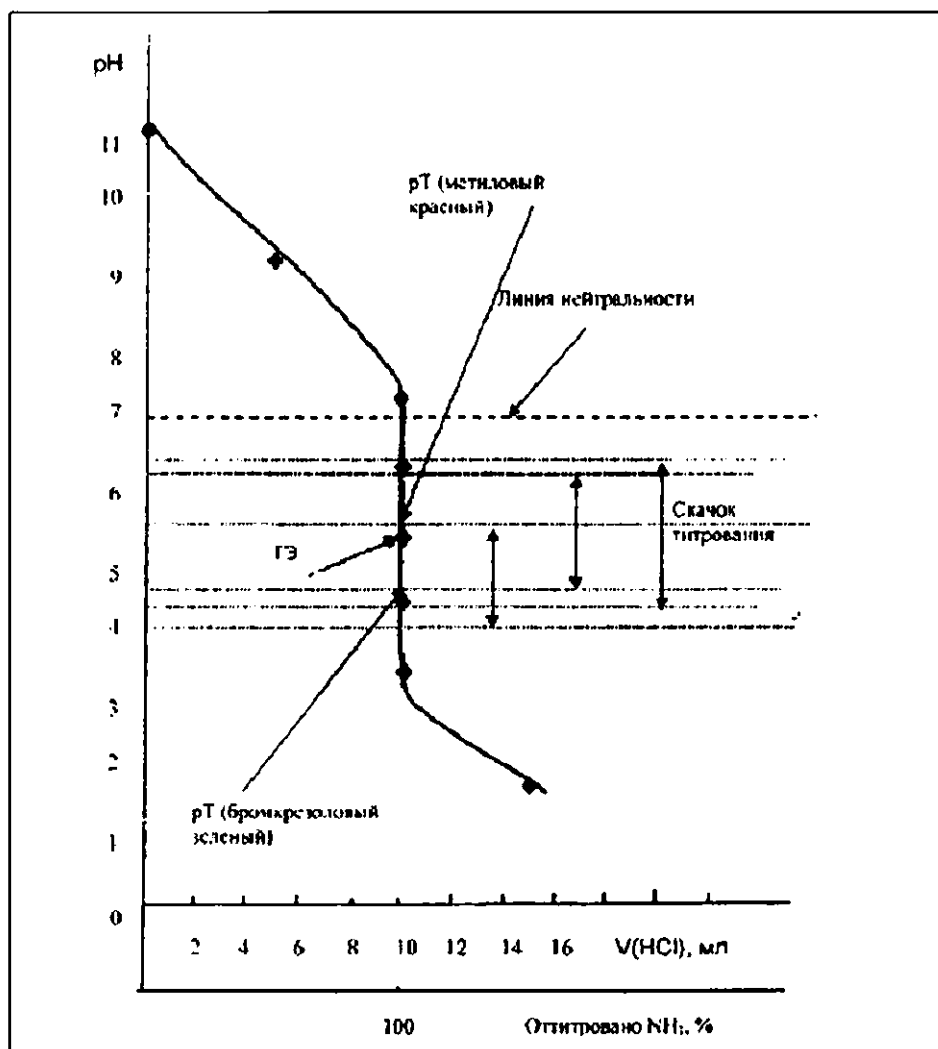


Рис. 8. Теоретическая кривая титрования 10 мл 0,1 М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1 М раствором  $\text{HCl}$

### 3.2. ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

#### *Пример выполнения РГР*

**Задание на РГР.** На основе расчета условных констант устойчивости комплексоната ионов  $Zn^{2+}$  в аммиачном буфере определить область рабочих значений pH и выбрать оптимальное значение pH для комплексонометрического титрования раствором ЭДТА.

**Выполнение РГР.** Область рабочих значений pH, в которой возможно комплексонометрическое титрование, определяется величиной рассчитанной условной константы устойчивости  $\beta^{усл}$ . Величина  $\beta^{усл}$  должна быть не менее  $10^7 - 10^8$ , следовательно,  $\lg \beta^{усл} \geq 7-8$ . 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  $\lg \beta^{усл}(MY) - f(pH)$ .

Расчетная формула 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 (см. табл. П-4 приложения);

$\lg \alpha(Y, H)$  – логарифм коэффициента побочной реакции протонирования комплексона (см. табл. П-5 приложения);

$\lg \alpha(M, OH)$  – логарифм коэффициента побочной реакции гидролиза иона металла (см. табл. П-4 приложения);

$\lg \alpha(M, L)$  – логарифм коэффициента реакции побочного комплексообразования иона металла. (см. табл. П-4 приложения).

Пользуясь данными табл. П-4 и П-5 приложения рассчитывают логарифмы условной константы устойчивости комплексоната цинка во всей области значений pH. Результаты расчетов сводят в табл. 3.5.

Таблица 3.5

## 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 – 3,2	12,0
10	16,5 – 0,45 – 2,4 – 4,7	8,95
11	16,5 – 0,07 – 5,4 – 5,5	6,53
12	16,5 – 0,01 – 8,5 – 8,5	–0,49
13	16,5 – 0 – 11,8 – 11,8	–7,1
14	16,5 – 0 – 15,5 – 15,5	–14,5

По рассчитанным результатам строят график зависимости логарифма условной константы устойчивости от pH (рис. 9). На рисунке пунктирными линиями обозначают область рабочих значений pH, в которой возможно

проведение комплексометрического титрования, и оптимальное значение pH.

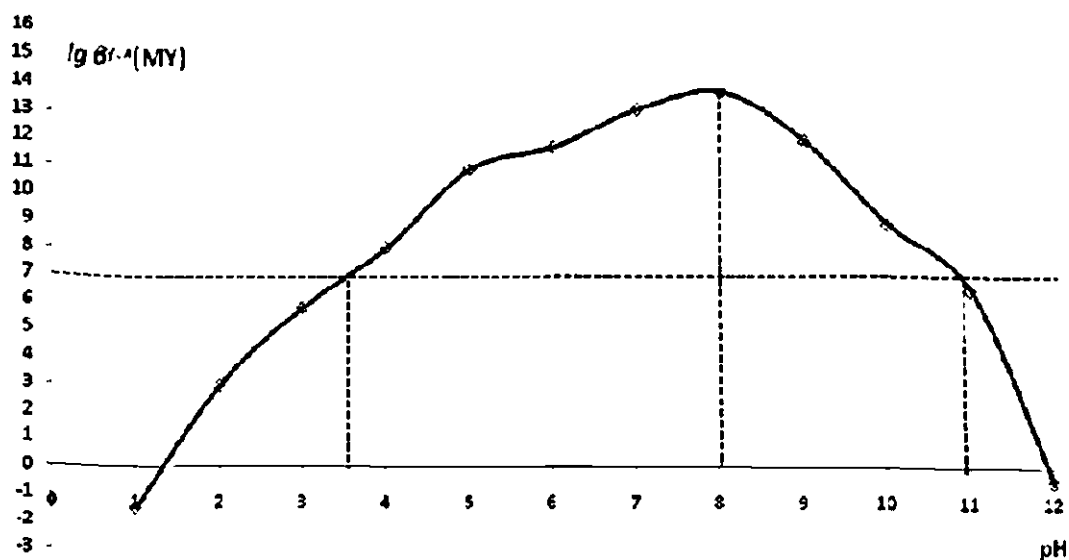


Рис. 9. Зависимость логарифма условной константы устойчивости комплексоната цинка с ЭДТА в зависимости от pH

Как видно из рисунка, оптимальным для комплексометрического титрования цинка в среде аммиачного буфера является значение  $pH_{\text{опт}} = 8$ , оптимальный интервал составляет:  $\Delta pH_{\text{опт}} = pH_{\text{опт}} \pm 1$ , следовательно,  $\Delta pH_{\text{опт}} = 7-9$ , а область допустимых значений  $\Delta pH_{\text{раб}} = 3,5-12$ .





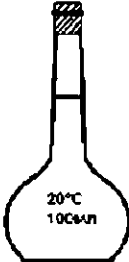

## Библиографический список

1. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Кн. 1. Теоретические основы. Качественный анализ. – Изд. 3-е, переработанное. – М: Химия, 1970. – 471 с.
2. Аналитическая химия. Химические методы анализа; –учебник для вузов/под ред. О. М. Петрухина, – 2-е изд., стереотипное, исправленное, - М.: ООО Путь, ООО ИД АЛЪЯНС, 2006. – 400 с.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. –М.: Химия, 1989. –190 с.
4. Бишоп Э. Индикаторы Т.1 и 2. М.: Мир, 1976. – 494 с.
5. Кузнецов В. В. Аналитические реакции для идентификации ионов элементов в растворах. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2010. – 164 с.
6. Кузнецов В. В., Ермоленко Ю. В., Семенова И. Н. Номенклатурные правила ИЮПАК в курсе аналитической химии; – учебно-методическое пособие. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2004. – 71 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П-1

**Химическая посуда, используемая в лаборатории  
химических методов анализа**

Название	Изображение	Назначение
Бюкс		Используется для взвешивания навесок установочных веществ
Воронка		Используется для пересыпания навески установочного вещества в мерную колбу
Мерная колба		Используется для приготовления растворов установочных веществ
Бюретка		Используется для подачи титранта при титровании

Окончание табл. П-1


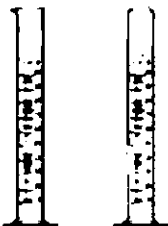
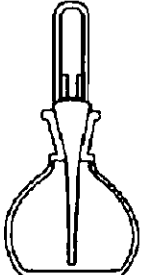

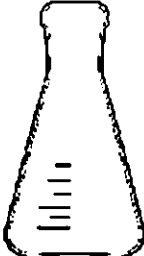
Название	Изображение	Назначение
Мензурка		Используется для отмеривания нужного объема раствора в тех случаях, когда особая точность не требуется. Например, при приготовлении растворов вторичных стандартов или для отмеривания предусмотренного методикой объема буферного раствора.
Мерный цилиндр		
Капельница		Используется для хранения в лаборатории тех растворов, которые, в соответствии с методикой, нужно добавлять по каплям. Например, в капельнице на лабораторном столе хранят растворы индикаторов, аммиака, кислот и щелочей.
Пипетка		Используется для отбора aliquотных частей растворов. При титровании пипеткой отбирают титруемый раствор в колбу для титрования
Колба коническая		Колба для титрования

Таблица П-2

## Значения коэффициентов Стьюдента

Число степеней свободы $\nu = n - 1$	Уровень доверительной вероятности $P^*$		
	0,90	0,95	0,99
1	6,31	12,71	63,66
2	2,92	4,30	9,93
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,01	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,71
7	1,89	2,37	3,50
8	1,86	2,31	3,35
9	1,83	2,26	3,25
10	1,81	2,23	3,17
11	1,80	2,20	3,11
12	1,78	2,18	3,05
13	1,77	2,16	3,01
14	1,76	2,15	2,98
15	1,75	2,13	2,95
20	1,72	2,09	2,85
25	1,71	2,06	2,79
30	1,70	2,04	2,75
40	1,68	2,02	2,70
60	1,67	2,00	2,66
$\infty$	1,65	1,96	2,58

\* Чаще всего в аналитической химии при представлении результатов анализа принят уровень доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Некоторые кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Интервал изменения окраски, ΔpH	Показатель титрования, pT
Метиловый оранжевый	3,1 – 4,4	4,0
Метиловый красный	4,4 – 6,2	5,5
Метиловый желтый	2,4 – 4,0	3,0
Фенолфталеин	8,2 – 9,8	9,0
Тимолфталеин	9,3 – 10,5	9,6
Феноловый красный	6,4 – 8,2	7,5
Тимоловый синий	8,0 – 9,6	9,2
Бромтимоловый синий	6,0 – 7,6	7,3
Бромкрезоловый зеленый	3,9 – 5,4	4,5
Бромкрезоловый пурпурный	5,2 – 6,8	6,0

Таблица II 4

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

M	$\lg \beta(MY)$	Лиганд	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
$Co^{3+}$	16,3	$NH_3, 0,1M$ $OH^-$								0,2	1,0	1,8	2,9	4,9	7,2	10,2
										0,1	0,4	1,1	2,2	4,2	7,2	10,2
$Cr^{3+}$	18,8	$NH_3, 0,1M$ $OH^-$						0,2	1,2	3,6	6,7	8,2	8,6	8,6	8,6	8,6
										0,2	0,8	1,7	2,7	2,7	4,7	5,7
$Fe^{2+}$	14,2	$OH^-$									0,1	0,6	1,5	2,5	3,5	4,5
$Fe^{3+}$	25,1	$OH^-$ $CH_3COO^-$ Sal	0,9	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
				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
$Mg^{2+}$	8,7	$OH^-$											0,1	0,5	1,3	2,3
$Mn^{2+}$	14,6	$OH^-$ ТЭА									1,3	2,0	3,5	4,9	9,8	11,3
												0,1	0,5	1,4	2,4	3,4
$Ni^{2+}$	18,6	$NH_3, 0,1M$ $OH^-$							0,1	0,6	2,5	3,8	4,5	4,5	4,5	4,5
											0,1	0,7	1,6	2,4	2,7	3,4
$Pb^{2+}$	18,0	$OH^-$ $CH_3COO^-$			0,1	0,6	1,2	1,5	1,5	0,5	1,4	2,7	4,7	7,4	10,4	13,4
										1,5	1,8	2,7	4,7	7,4	10,4	13,4
$Th^{IV}$	23,2	$OH^-$				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	$NH_3, 0,1M$ $OH^-$									0,2	2,4	5,4	8,5	11,8	15,5
										0,4	3,2	4,7	5,6	8,5	11,8	15,5
$Hg^{2+}$	21,8	$OH^-$			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	$NH_3, 0,1M$ $OH^-$							0,1	0,5	2,0	3,0	3,6	4,5	8,1	12,0
											0,1	0,5	2,0	4,5	8,1	12,0

Примечание: Sal - салциловая кислота, ТЭА - триэтанолламин

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

pH	$\lg \alpha(Y, H)$	pH	$\lg \alpha(Y, H)$
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	6,5	12	0,01
6	4,7	13	0
7	3,3	14	0