

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Н. А. Коваленко, А. А. Сакович, Е. В. Радион

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В 2-х частях

Часть 2

*Рекомендовано  
учебно-методическим объединением по химико-технологическому  
образованию в качестве учебно-методического пособия  
для студентов учреждений высшего образования  
по химико-технологическим специальностям*

Минск 2024

УДК 543(075.8)  
ББК 24.4я73  
К56

**Рецензенты:**

кафедра аналитической химии Белорусского государственного  
университета (профессор, доктор химических наук,  
профессор кафедры *С. М. Лецев*);  
кандидат химических наук, доцент,  
доцент кафедры фармацевтической химии  
УО «Белорусский государственный  
медицинский университет» *В. Н. Беяцкий*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».*

**Коваленко, Н. А.**

К56      Аналитическая химия : учеб.-метод. пособие для студентов химико-технологических специальностей : в 2 ч. / Н. А. Коваленко, А. А. Сакович, Е. В. Радион. – Минск : БГТУ, 2024. – Ч. 2. – 185 с.  
ISBN 978-985-897-166-3.

Учебно-методическое пособие состоит из двух частей. В первой части, изданной в 2024 г., рассмотрены теоретические основы аналитической химии, методы разделения и обнаружения, а также гравиметрические методы анализа.

Во второй части учебно-методического пособия изложены теоретические основы, области применения и аналитические возможности титриметрических методов анализа. Теоретический материал дополнен примерами типовых расчетов.

Предназначается для самостоятельной работы студентов химико-технологических специальностей.

**УДК 543(075.8)  
ББК 24.4я73**

**ISBN 978-985-897-166-3 (Ч. 2) © УО «Белорусский государственный  
ISBN 978-985-897-164-9 технологический университет», 2024  
© Коваленко Н. А., Сакович А. А.,  
Радион Е. В., 2024**

## 4.1. ИСТОРИЯ МЕТОДА

*Титриметрический анализ (титриметрия)* – важнейший из химических методов анализа. Он возник в XVIII в., вначале как эмпирический способ проверки качества различных материалов, например уксуса, соды, отбеливающих растворов.

Одним из основоположников титриметрического анализа является французский химик-технолог Ф. Декруазиль. В 1805–1806 гг. он разработал объемные методы определения кислот и щелочей (алкали- и ацидиметрию). Ф. Декруазиль ввел в аналитическую практику набор специальных приспособлений – мерные цилиндры, бюретки и пипетки (1795), а также мерную колбу (1809).

Особое значение имели труды французского химика и физика Ж. Гей-Люссака, который ввел основные термины этого метода: титрование, титрант и др., происходящие от слова «титр». *Titr* – это масса растворенного вещества (в граммах), содержащаяся в одном миллилитре раствора. Во времена Гей-Люссака результаты анализа вычисляли именно с помощью титров. Однако титр оказался менее удобным, чем другие способы выражения концентрации раствора (например, молярные концентрации), поэтому в современной аналитической химии расчеты с применением титров ведут довольно редко. Напротив, различные термины, произведенные от слова «титр», применяют очень широко.

В середине XIX в. немецкий химик и фармацевт К.-Ф. Мор обобщил все созданные к тому времени титриметрические методики и показал, что в основе любой из них лежит один и тот же принцип. К раствору пробы, содержащей определяемый компонент  $X$ , всегда прибавляют раствор с точно известной концентрацией реагента  $R$  (титрант). Этот процесс и называют титрованием.

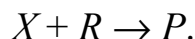
Поскольку массу или концентрацию  $X$  рассчитывают по объему титранта, затраченному на титрование пробы, в прошлом титриметрию называли объемным анализом. Иногда добавляемый титрант

взвешивают, поскольку измерение массы на аналитических весах дает меньшую относительную погрешность, чем измерение объема.

С конца XIX в. титриметрические методики стали использовать и в исследовательских, и в заводских, и в других лабораториях. Особенно широко титриметрию стали применять в 50-х гг. XX в., после создания швейцарским химиком Г. Шварценбахом комплексонометрии. К концу XX в. значение титриметрии несколько снизилось в связи с конкуренцией более чувствительных инструментальных методов, но и сегодня она остается очень важным методом анализа. Титриметрия позволяет быстро, легко и достаточно точно определять содержание большинства химических элементов, отдельные органические и неорганические вещества, суммарное содержание однотипных веществ, а также обобщенные показатели состава (жесткость воды, жирность молока, кислотность нефтепродуктов и др.).

## 4.2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА

**Титриметрия** – это метод количественного анализа, основанный на точном измерении объема раствора реагента ( $R$ ) с точно известной концентрацией, который израсходован на реакцию с определяемым веществом, или аналитом ( $X$ ):



**Аналитическим сигналом** в титриметрии является объем раствора реагента  $V(R)$ . Точность измерения объема (мл) должна составлять 1–2 знака после запятой, обычно 0,1 или 0,05 мл.

Основной операцией метода является **титрование** – постепенное прибавление стандартного раствора (титранта) к раствору определяемого вещества. Момент окончания реакции между  $X$  и  $R$  фиксируют визуально по *аналитическому эффекту* (изменение, появление или исчезновение окраски). Для этого при титровании используют индикаторы.

Момент титрования, в который количество вещества эквивалента добавленного титранта становится равным количеству вещества эквивалента аналита:

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = n\left(\frac{1}{z}R\right),$$

называется **точкой эквивалентности** (т. э.) или **стехиометричности**. На практике с помощью индикатора фиксируют *конечную точку титрования* (к. т. т.), в которой наблюдается аналитический эффект.

*Преимущества* титриметрического метода анализа:

- быстрота проведения (обычно несколько минут);
- простота выполнения (всего одна операция) и оборудования (бюретка);
- достаточная точность, равная 0,5% (зависит от точности определения концентрации и точности измерения объема);
- возможность использования реакций всех 4 типов, протекающих в растворах, поэтому метод используется чаще, чем гравиметрический;
- низкая стоимость;
- универсальность (метод пригоден для анализа органических и неорганических веществ, водных и неводных растворов).

Титриметрический метод анализа обладает достаточной чувствительностью: при объеме пробы 100 мл можно определить в ней  $10^{-3}$  г вещества ( $10^{-4}$  моль/л). Он является одним из наиболее важных методов количественного анализа.

*Главный недостаток метода* – меньшая точность по сравнению с гравиметрией. Это обусловлено тем, что точность измерения объема с помощью бюретки всегда ниже точности взвешивания на аналитических весах.

### 4.3. ОБЩАЯ СХЕМА ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Общая схема титриметрического анализа включает следующие необходимые этапы:

- 1) взятие и растворение навески;
- 2) приготовление растворов титрантов и установление их точной концентрации (*стандартизация*);
- 3) создание условий для протекания реакции (температура, pH, ионная сила, концентрация реагирующих веществ, введение катализатора и др.);
- 4) титрование;
- 5) расчет результатов анализа по закону эквивалентов с требуемой точностью (табл. 4.1).

Таблица 4.1

**Точность расчета результатов анализа в титриметрии**

| Величина         | Точность расчета                                             | Примеры записи                                                                                                                                                                                                                                       |
|------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Концентрация     | 4 значащие цифры (т. е. 4 цифры, начиная с первой ненулевой) | $C(1/2 \text{ Ca}^{2+}) = 0,09870 \text{ н.}$<br>$C(\text{NaOH}) = 0,1037 \text{ моль/л}$<br>$\rho^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,076 \text{ г/л}$<br>$T(\text{KMnO}_4) = 0,003456 \text{ г/мл}$<br>$T(\text{HCl}/\text{CaO}) = 0,001463 \text{ г/мл}$ |
| Масса, г         | 4 знака после запятой                                        | $m(\text{Fe}^{3+}) = 0,0264 \text{ г}$                                                                                                                                                                                                               |
| Массовая доля, % | 2 знака после запятой                                        | $\omega(\text{MgCO}_3) = 31,27\%$                                                                                                                                                                                                                    |

Точность результата вычислений не может быть больше, чем у наименее точного из чисел, входящих в вычисление.

## 4.4. РАСЧЕТ РЕЗУЛЬТАТОВ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

### *Закон эквивалентов*

Расчет результатов анализа в титриметрии проводят по закону эквивалентов, согласно которому *вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах*.

Существуют различные формы записи закона эквивалентов ( $X$  – определяемый компонент;  $R$  – титрант;  $\frac{1}{z}$  – фактор эквивалентности):

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = n\left(\frac{1}{z}R\right);$$

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V(X) = C\left(\frac{1}{z}R\right) \cdot V(R);$$

$$\frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right)} = \frac{m(R)}{M\left(\frac{1}{z}R\right)};$$

$$\frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right)} = C\left(\frac{1}{z}R\right) \cdot V(R).$$

В зависимости от поставленной задачи выбирают одну из указанных форм записи закона эквивалентов. Все расчеты должны быть выполнены рационально, т. е. минимальным количеством действий (табл. 4.2).

Таблица 4.2

**Расчет результатов анализа в титриметрии**

| Величина                                                                                 | Расчетная формула                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Масса $m(X)$ , г                                                                         | <p>Расчет массы аналита по результатам титрования:</p> $m(X) = C\left(\frac{1}{z} R\right) \cdot V(R) \cdot M\left(\frac{1}{z} X\right)$ <p>Расчет массы вещества в определенном объеме раствора:</p> $m(X) = C\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot V(X) \cdot M\left(\frac{1}{z} X\right)$ |
| Массовая доля $\omega(X)$ , %                                                            | $\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{навески или р-ра}}} \cdot 100\%$                                                                                                                                                                                                                      |
| Молярная масса эквивалента $M\left(\frac{1}{z} X\right)$ , г/моль                        | <p>Рассчитывается по таблице Д. И. Менделеева или находится по справочнику, при этом</p> $M\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{1}{z} \cdot M(X)$                                                                                                                                         |
| Молярная концентрация $C(X)$ , моль/л                                                    | $C(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(X)}$                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Молярная концентрация эквивалента $C\left(\frac{1}{z} X\right)$ , моль/л                 | <p>При приготовлении растворов:</p> $C\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot V(X)}$ <p>При титровании – по закону эквивалентов:</p> $C\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z} R\right) \cdot V(R)}{V(X)}$                             |
| Массовая концентрация $\rho^*(X)$ , г/л, мг/л, мкг/л, кг/м <sup>3</sup> и другие единицы | $\rho^*(X) = \frac{m(X)}{V(X)}$ $\rho^*(X) = C(X) \cdot M(X)$ $\rho^*(X) = C\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z} X\right)$                                                                                                                                               |
| Титр $T(X)$ , г/мл                                                                       | $T(X) = \frac{m(X)}{V(X)}$ $T(X) = \frac{C\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z} X\right)}{1000}$                                                                                                                                                                          |

Окончание табл. 4.2

| Величина                                                                   | Расчетная формула                                                                                                                                                                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Титр по определяемому веществу $T(R/X)$ , г/мл                             | $T(R/X) = \frac{m(X)}{V(R)}$ $T(R/X) = \frac{C\left(\frac{1}{z}R\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000}$                                                                                                                                     |
| Количество вещества $n(X)$ , моль, ммоль                                   | $n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$ $n(X) = C(X) \cdot V(X)$                                                                                                                                                                                                  |
| Количество вещества эквивалента $n\left(\frac{1}{z}X\right)$ , моль, ммоль | $n\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right)}$ $n\left(\frac{1}{z}X\right) = C\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V(X)$ <p>При титровании – по закону эквивалентов</p> $n\left(\frac{1}{z}X\right) = n\left(\frac{1}{z}R\right)$ |

**Эквивалент, фактор эквивалентности**

**Эквивалент** – это условная частица вещества, которая соответствует одному протону в кислотно-основной реакции, одному электрону в окислительно-восстановительной реакции, одной единице заряда в реакции обмена.

Химический эквивалент вещества не является постоянной величиной и зависит от типа химической реакции и условий ее протекания.

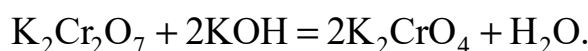
**Фактор эквивалентности** ( $f_{\text{экв}}$ ) – это число, которое обозначает, какая доля реальной частицы (иона или молекулы) эквивалентна:

- одному протону в конкретной кислотно-основной реакции;
- одному электрону в конкретной окислительно-восстановительной реакции;
- одной единице заряда в конкретной реакции обмена.

**Пример 4.1.** Определить фактор эквивалентности дихромата калия в реакциях различного типа.

**Решение.** Запишем реакции различных типов с участием дихромата калия.

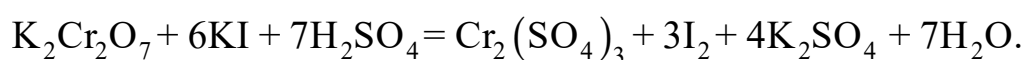
1. *Кисотно-основная реакция:*



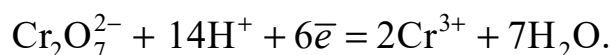
Одна молекула  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  реагирует с двумя ионами  $\text{OH}^-$  (один ион  $\text{OH}^-$  эквивалентен одному  $\text{H}^+$ ), следовательно

$$f_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{2}.$$

2. *Окислительно-восстановительная реакция:*



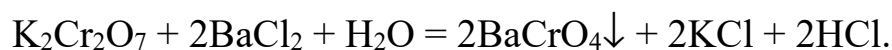
Для определения  $f_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$  запишем полуреакцию



Поскольку один ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  принимает 6 электронов, то

$$f_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6}.$$

3. *Реакция осаждения:*



Фактор эквивалентности  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в данной реакции определить сложно, так как в реакцию осаждения вступает дихромат, а осаждается хромат. В этом случае рекомендуется составить пропорцию с учетом стехиометрических коэффициентов и фактора эквивалентности другого вещества, участвующего в ней. Так, в этой реакции  $f_{\text{экв}}(\text{Ba}^{2+}) = 1/2$ , поскольку на 1 ион  $\text{Ba}^{2+}$  приходится 2 единицы заряда.

Тогда составим пропорцию:

$$\begin{aligned} 1 \text{ моль } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 &- 2 \text{ моль } \text{BaCl}_2. \\ x \text{ моль } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 &- \frac{1}{2} \text{ моль } \text{BaCl}_2. \end{aligned}$$

Отсюда  $x = 1/4$ .

Следовательно,

$$f_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{4}.$$

Отметим, что подобные пропорции помогут определить факторы эквивалентности веществ в более сложных случаях анализа

(многостадийный анализ, реакции с участием органических веществ и некоторые другие).

При расчете результатов титриметрического анализа обязательно указывают фактор эквивалентности конкретного вещества в конкретной реакции при использовании следующих величин:

– количество вещества эквивалента  $n\left(\frac{1}{z}X\right)$ , например:

$$n\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = 0,005429 \text{ моль};$$

$$n(1 \text{ NH}_4\text{Cl}) = 0,007512 \text{ моль};$$

– молярная концентрация эквивалента  $C\left(\frac{1}{z}X\right)$ , например:

$$C\left(\frac{1}{2}\text{ЭДТА}\right) = 0,05328 \text{ моль/л};$$

$$C(1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,04962 \text{ моль/л};$$

– молярная масса эквивалента  $M\left(\frac{1}{z}X\right)$ , например:

$$M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{1}{2}M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98,080 = 49,040 \text{ г/моль};$$

$$M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = \frac{1}{6}M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6} \cdot 294,185 = 49,031 \text{ г/моль}.$$

#### 4.5. РЕАКЦИИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ТИТРИМЕТРИИ. ТРЕБОВАНИЯ К НИМ

В титриметрии используются реакции следующих типов:

1) *кислотно-основные реакции* – реакции с переносом протонов  $\text{H}^+$ ;

2) *окислительно-восстановительные реакции (ОВР)* – реакции с переносом электронов;

3) *реакции комплексообразования* – реакции с переносом электронных пар и образованием связей по донорно-акцепторному механизму;

4) *реакции осаждения* – реакции с образованием малорастворимых соединений.

В зависимости от типа химической реакции, которая протекает при титровании, титриметрические методы анализа классифицируют следующим образом.

1. *Кислотно-основное титрование* (метод нейтрализации). Метод основан на использовании реакций кислотно-основного взаимодействия, в качестве титрантов применяются растворы сильных кислот и сильных оснований.

2. *Окислительно-восстановительное титрование*. Метод основан на использовании окислительно-восстановительных реакций, в качестве титрантов применяются растворы окислителей и восстановителей.

3. *Комплексометрическое титрование*. Метод основан на использовании реакций комплексообразования, в качестве титрантов применяются растворы металлов-комплексообразователей или лигандов.

4. *Осадительное титрование*. Метод основан на использовании реакций осаждения, в качестве титрантов применяются растворы, содержащие катионы-осадители или анионы-осадители.

Существует огромное множество разнообразных химических реакций, но далеко не все они подходят для титриметрии. Титрование может быть проведено с определенной точностью, если соблюдаются следующие *требования к химическим реакциям в титриметрии*:

- должны протекать стехиометрично;
- быть селективными, т. е. химическое взаимодействие должно происходить только между титруемым веществом и титрантом, не должно идти побочных реакций;
- быть практически необратимыми;
- протекать быстро. Для увеличения скорости реакции применяют увеличение температуры раствора, введение катализатора;
- должен существовать способ точно и быстро зафиксировать конечную точку титрования.

## 4.6. ПРИЕМЫ И СПОСОБЫ ТИТРОВАНИЯ

На практике применяют два приема титрования:

1) *метод отдельных навесок* – взвешивают на аналитических весах несколько близких навесок определяемого вещества (3–5),

помещают их в колбы для титрования и после растворения в произвольном объеме растворителя титруют каждый раствор. Результаты анализа усредняют;

2) *метод пипетирования* – взвешивают на аналитических весах навеску определяемого вещества, растворяют ее в мерной колбе, отбирают пипеткой определенные объемы (*аликвоты*) раствора и титруют их. После усреднения объемов титранта, пошедших на титрование, проводят расчет результатов анализа.

Обычно проводят не менее трех параллельных титрований.

В титриметрическом анализе используют следующие *способы титрования*:

- прямое титрование;
- обратное титрование (титрование по остатку);
- заместительное титрование (титрование заместителя).

При *прямом титровании* определяемое вещество ( $X$ ) титруют раствором титранта ( $R$ ) или наоборот (реверсивное титрование):

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = n\left(\frac{1}{z}R\right).$$

При данном титровании используют один стандартный раствор.

Прямое титрование применяют, если выполняются все требования к реакциям в титриметрии.

При *обратном титровании* к определяемому веществу ( $X$ ) добавляют заведомо избыточный, но точно известный объем первого стандартного раствора ( $R_1$ ) и после окончания реакции титруют остаток этого раствора другим стандартным раствором ( $R_2$ ):

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = n\left(\frac{1}{z}R_1\right) - n\left(\frac{1}{z}R_2\right).$$

При обратном титровании используют два стандартных раствора.

*Заместительное титрование* (титрование заместителя) заключается в следующем. К определяемому веществу ( $X$ ) добавляют избыток вспомогательного раствора, взаимодействующего с определяемым веществом, после окончания реакции выделившийся в эквивалентном количестве продукт  $P$  (заместитель) титруют стандартным раствором ( $R$ ):

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = n\left(\frac{1}{z}P\right) = n\left(\frac{1}{z}R\right).$$

При заместительном титровании используют один стандартный раствор и вспомогательные растворы.

Обратное и заместительное титрование применяют, если реакция протекает медленно, нет подходящего индикатора или протекают побочные реакции.

## 4.7. РАСТВОРЫ В ТИТРИМЕТРИИ

### *Стандартные и вспомогательные растворы*

Все растворы, используемые в титриметрическом анализе, делятся на стандартные и вспомогательные.

*Стандартные растворы* (растворы с точно известной концентрацией) готовят с использованием аналитических весов и точной мерной посуды. Концентрацию стандартных растворов записывают с точностью до четвертой значащей цифры. При работе со стандартными растворами их объемы всегда отмеряют только точной мерной посудой.

К стандартным растворам предъявляется ряд определенных *требований*. Стандартные растворы должны быть устойчивы, т. е. их концентрация не должна меняться во времени, поэтому при хранении иногда принимают специальные меры. Так, если раствор поглощает  $\text{CO}_2$ , то его закрывают пробкой с поглотительной трубкой, в которую помещают натронную известь ( $\text{NaOH}$  и  $\text{CaO}$ ). Если раствор разлагается на свету, то его хранят в темной бутылке.

Стандартные растворы используют для титрования в качестве титрантов (рабочих растворов), а также для стандартизации рабочих растворов как растворы установочных веществ.

Все остальные растворы, применяемые для анализа, называются *вспомогательными*. Их концентрация известна с точностью от 1 до 3 значащих цифр. Вспомогательные растворы готовят с использованием технических весов и мерной посуды с ориентировочными делениями (мерные цилиндры, мерные пробирки, мензурки и др.). Такие растворы используют для создания условий проведения реакции и титрования заместителя.

При работе со вспомогательными растворами их объемы отмеряют с помощью мерной посуды с ориентировочными делениями.

**Виды стандартных растворов и способы их приготовления**

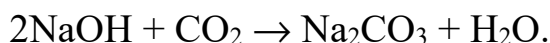
Различают первичные (приготовленные) и вторичные (установленные) стандартные растворы.

*Первичный* стандартный раствор можно приготовить сразу с точно известной концентрацией и не стандартизировать. Существуют два способа приготовления первичных стандартных растворов.

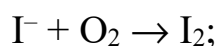
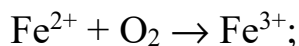
1. Из кристаллического *установочного вещества (стандартного вещества, исходного вещества, первичного стандарта)*. Взвешивают на аналитических весах точную навеску стандартного вещества, переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, затем доводят до метки.

К установочным веществам предъявляется ряд *требований*:

- состав вещества должен строго соответствовать формуле;
- вещество должно быть устойчиво на воздухе, при воздействии тепла и света в твердом и растворенном виде. Например, из кристаллического препарата NaOH невозможно приготовить первичный стандартный раствор, поскольку на воздухе протекает реакция



Растворы железа (II) и иодидов при хранении также окисляются кислородом воздуха:



- быть чистым (квалификации не ниже «х. ч.» или «ч. д. а.»);
- легко очищаться от примесей перекристаллизацией;
- иметь большую молярную массу эквивалента (тогда ошибка при взятии навески будет меньше);
- быть доступным и недорогим.

Ориентировочную массу навески установочного вещества для приготовления раствора рассчитывают по формуле

$$m(A) = C\left(\frac{1}{z} A\right) \cdot V(A) \cdot M\left(\frac{1}{z} A\right).$$

После взятия навески и ее растворения в мерной колбе рассчитывают точную концентрацию приготовленного раствора по формуле

$$C\left(\frac{1}{z} A\right) = \frac{m(A)}{M\left(\frac{1}{z} A\right) \cdot V(A)}.$$

2. Из фиксанала (стандарт-титра). **Фиксанал** – это точно отвешенная масса твердого вещества квалификации «х. ч.» или точно отмеренный объем его раствора, помещенные в запаянные стеклянные ампулы. Содержимое ампулы переносят в мерную колбу, разбавляют до метки и получают раствор с точно известной концентрацией. Применение фиксаналов значительно сокращает время на приготовление стандартных растворов.

*Вторичный* стандартный раствор готовят приблизительной концентрации, близкой к желаемой, а затем уточняют эту концентрацию по первичному стандартному раствору (стандартизируют). Таким образом, вторичный стандартный раствор готовят в два этапа:

1) готовят раствор с примерно известной концентрацией из кристаллического вещества или из более концентрированного раствора, используя технические весы и мерную посуду с ориентировочными делениями (мерные цилиндры, стаканы с делениями);

2) определяют его точную концентрацию путем титрования первичного стандартного раствора.

Например, рабочие растворы HCl и NaOH можно приготовить как вторичные стандарты путем разбавления более концентрированных растворов с последующей стандартизацией по первичным стандартным растворам тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  соответственно.

Концентрацию растворов установочных веществ задают близкой к концентрации рабочих растворов.

### ***Способы выражения концентрации стандартных растворов***

В титриметрии используют следующие способы выражения концентрации стандартных растворов.

1. **Молярная концентрация** показывает, сколько моль вещества содержится в 1 л раствора. Например,  $C(\text{KMnO}_4) = 0,02345$  моль/л, или  $C(\text{KMnO}_4) = 0,02345$  М.

2. **Молярная концентрация эквивалента** (нормальная концентрация) показывает, сколько моль эквивалентов вещества содержится в 1 л раствора. Например,  $C(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,05000$  моль/л или  $C(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,05000$  н.

3. **Массовая концентрация** – это отношение массы вещества (в любых единицах измерения) к объему раствора (в любых единицах измерения):

$$\rho^*(X) = \frac{m(X)}{V(p-pa)}.$$

В аналитической химии чаще всего используют массовую концентрацию, выраженную в граммах на 1 л (г/л) (количество граммов вещества в 1 л раствора). Например,  $\rho^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 12,73$  г/л.

4. **Титр** – это частный случай массовой концентрации. Он показывает, сколько граммов вещества содержится в 1 мл раствора. Например,  $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,002374$  г/мл.

Титр связан с молярной концентрацией эквивалента:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V(\text{р-ра})} = \frac{C\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000}.$$

5. **Титр по определяемому веществу** показывает, сколько граммов определяемого вещества  $X$  можно оттитровать 1 мл раствора титранта  $R$ . Например, запись  $T(\text{HCl}/\text{CaCO}_3) = 0,008261$  г/мл означает, что 1 мл раствора  $\text{HCl}$  вступает в реакцию с 0,008261 г  $\text{CaCO}_3$ .

Титр по определяемому веществу связан с молярной концентрацией эквивалента титранта:

$$T(R/X) = \frac{m(X)}{V(R)} = \frac{C\left(\frac{1}{z}R\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000}.$$

Этот способ выражения концентрации титранта позволяет легко рассчитывать массу определяемого вещества в пробе по результатам титрования:

$$m(X) = T(R/X) \cdot V(R).$$

**Пример 4.2.** При титровании  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  раствором  $\text{NaOH}$  с  $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,003524$  г/мл затрачено 10,7 мл  $\text{NaOH}$ . Найти массу щавелевой кислоты в пробе.

*Решение:*

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{NaOH}) = 0,003524 \cdot 10,7 = 0,0377 \text{ г}.$$

## 4.8. ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ РАСЧЕТОВ

**Расчет концентраций в кислотно-основном титровании**

**Пример 4.3.** Рассчитать молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора, приготовленного растворением

навески 1,7594 г  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в мерной колбе вместимостью 100,0 мл.  $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,37$  г/моль.

*Решение.*

$$C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)} = \frac{1,7594}{381,37 \cdot 0,1} = 0,04613 \text{ моль/л.}$$

Поскольку в кислотно-основном титровании используют реакцию



то фактор эквивалентности  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  равен 1/2.

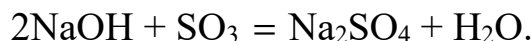
Рассчитаем молярную массу эквивалента и молярную концентрацию эквивалента тетрабората натрия:

$$M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right) = 190,69 \text{ г/моль};$$

$$C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\right) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)} = \frac{1,7594}{190,69 \cdot 0,1} = 0,09226 \text{ моль/л.}$$

**Пример 4.4.** Рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора NaOH и его титр, если  $T(\text{NaOH}/\text{SO}_3) = 0,002167$  г/мл;  $M(\text{SO}_3) = 80,062$  г/моль;  $M(\text{NaOH}) = 39,9972$  г/моль.

*Решение.* Запишем реакцию взаимодействия между NaOH и  $\text{SO}_3$  и определим факторы эквивалентности этих веществ:



Поскольку один ион  $\text{OH}^-$  эквивалентен одному иону  $\text{H}^+$ , то фактор эквивалентности NaOH равен 1. Фактор эквивалентности  $\text{SO}_3$  в данной реакции равен 1/2.

В 1,0 мл раствора NaOH находится

$$n(\text{NaOH}) = n\left(\frac{1}{2}\text{SO}_3\right) = \frac{0,001267}{80,062 \cdot \frac{1}{2}} = 0,00003165 \text{ моль},$$

тогда в 1000 мл раствора содержится в 1000 раз больше вещества, т. е. 0,03165 моль.

Значит,

$$C(\text{NaOH}) = 0,03165 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем титр раствора NaOH:

$$T(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000} = \frac{0,03165 \cdot 39,9972}{1000} = 0,001266 \text{ г/мл.}$$

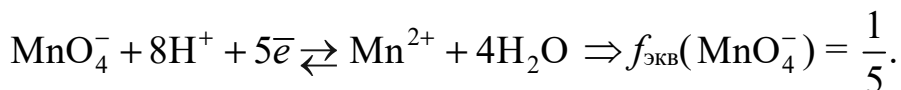
### **Расчет концентраций в окислительно-восстановительном титровании**

**Пример 4.5.** Рассчитать молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора, приготовленного растворением 0,8456 г  $\text{KMnO}_4$  в мерной колбе вместимостью 250,0 мл и предназначенного для титрования в кислой среде.  $M(\text{KMnO}_4) = 158,038 \text{ г/моль}$ .

**Решение.** Рассчитаем молярную концентрацию  $\text{KMnO}_4$  в приготовленном растворе:

$$C(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{M(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)} = \frac{0,8456}{158,038 \cdot 0,25} = 0,02140 \text{ моль/л.}$$

Фактор эквивалентности  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде определим из полуреакции

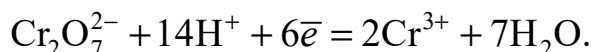
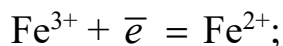


Рассчитаем молярную концентрацию эквивалента:

$$C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{M\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4)} = \frac{0,8456}{158,038 \cdot 0,25 \cdot \frac{1}{5}} = 0,1070 \text{ моль/л.}$$

**Пример 4.6.** Рассчитать титр и молярную концентрацию эквивалента раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , если  $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}) = 0,001857 \text{ г/мл}$ ;  $M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ г/моль}$ ;  $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294,192 \text{ г/моль}$ .

**Решение.** Фактор эквивалентности Fe (II) равен 1, так как в полуреакции принимает участие 1 электрон, а фактор эквивалентности  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  равен 1/6 (в полуреакции принимает участие 6 электронов):



В 1,0 мл раствора  $K_2Cr_2O_7$  находится

$$n\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) = n(Fe) = \frac{m(Fe)}{M(Fe)} = \frac{0,001857}{55,847} = 0,00003325 \text{ моль,}$$

тогда в 1000,0 мл раствора  $K_2Cr_2O_7$  содержится 0,03325 моль экв вещества, т. е.

$$C\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) = 0,03325 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем титр раствора  $K_2Cr_2O_7$ :

$$\begin{aligned} T(K_2Cr_2O_7) &= \frac{C\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) \cdot M\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)}{1000} = \\ &= \frac{0,03325 \cdot 294,192 \cdot \frac{1}{6}}{1000} = 0,001630 \text{ г/мл.} \end{aligned}$$

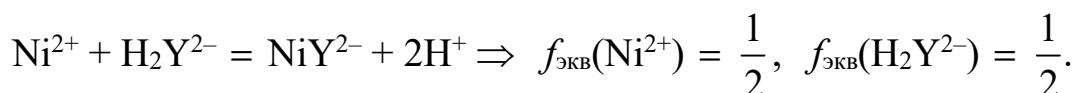
### ***Расчет концентраций в комплексонометрическом титровании***

**Пример 4.7.** Рассчитать молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента раствора, приготовленного растворением 0,9657 г соли  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  в мерной колбе вместимостью 50,0 мл.  $M(NiCl_2 \cdot 6H_2O) = 237,71 \text{ г/моль}$ .

*Решение.* Рассчитаем молярную концентрацию:

$$C(NiCl_2) = \frac{m(NiCl_2 \cdot 6H_2O)}{M(NiCl_2 \cdot 6H_2O) \cdot V(NiCl_2)} = \frac{0,9657}{237,71 \cdot 0,05} = 0,08125 \text{ моль/л.}$$

Фактор эквивалентности  $Ni(II)$  найдем по реакции его взаимодействия с ЭДТА:

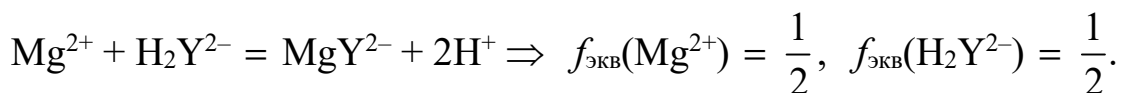


Тогда молярная концентрация эквивалента равна

$$\begin{aligned} C\left(\frac{1}{2}NiCl_2\right) &= \frac{m(NiCl_2 \cdot 6H_2O)}{M\left(\frac{1}{2}NiCl_2 \cdot 6H_2O\right) \cdot V(NiCl_2)} = \frac{0,9657}{237,71 \cdot 0,05 \cdot \frac{1}{2}} = \\ &= 0,1625 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

**Пример 4.8.** Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора ЭДТА  $C(1/2 \text{ Na}_2\text{H}_2\text{Y})$  и его титр  $T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ , если титр по сульфату магния  $T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}/\text{MgSO}_4) = 0,002472 \text{ г/мл}$ ;  $M(\text{MgSO}_4) = 120,367 \text{ г/моль}$ ;  $M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 336,211 \text{ г/моль}$ .

*Решение.* Определим факторы эквивалентности  $\text{Mg}(\text{II})$  и  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  в реакции:



В 1,0 мл раствора  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  находится

$$\begin{aligned} n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\right) &= n\left(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4\right) = \frac{m(\text{MgSO}_4)}{M\left(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4\right)} = \frac{0,002472}{120,367 \cdot \frac{1}{2}} = \\ &= 0,00004107 \text{ моль}, \end{aligned}$$

тогда в 1000,0 мл раствора  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  содержится 0,04107 моль экв вещества.

Значит,

$$C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\right) = 0,04107 \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем титр раствора:

$$\begin{aligned} T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) &= \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\right)}{1000} = \frac{0,04107 \cdot 336,211 \cdot \frac{1}{2}}{1000} = \\ &= 0,006904 \text{ г/мл}. \end{aligned}$$

## 4.9. МЕРНАЯ ПОСУДА

Правильность и воспроизводимость результатов титриметрии определяются точностью приготовления стандартных растворов и точностью измерения объемов растворов титранта и определяемого вещества. Поэтому одной из основных операций в титриметрии является измерение объемов растворов при помощи точной мерной посуды.

К *точной мерной посуде* относятся мерные колбы, пипетки и бюретки.

*Мерные колбы* используют для разбавления анализируемого раствора до определенного объема и приготовления первичных стандартных растворов (рис. 4.1).

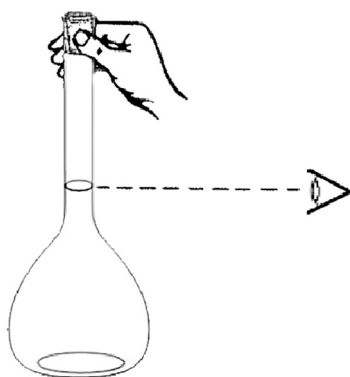


Рис. 4.1. Мерная колба

На мерной колбе указываются номинальный объем, температура калибрования и класс точности. Их изготавливают вместимостью 25–2000 мл и калибруют на вливание.

*Пипетки* используются для точного отмеривания определенного объема раствора и переноса его из одного сосуда в другой (*отбор аликвотной части*). Бывают двух типов:

- пипетки Мора, или мерные (рис. 4.2, а, д);
- градуированные (рис. 4.2, б, в).

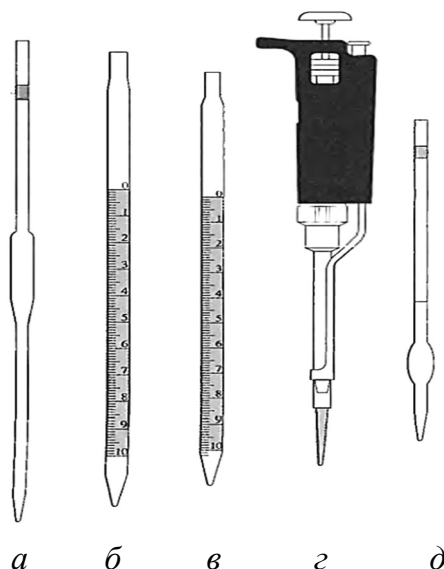


Рис. 4.2. Пипетки:

а, д – пипетки Мора; б, в – градуированные пипетки; г – автоматическая пипетка

В настоящее время широко используются также автоматические пипетки (рис. 4.2, *з*). Чаще применяют пипетки вместимостью от 1 до 100 мл. Существуют микропипетки вместимостью 0,1–0,2 мл.

*Бюретки* представляют собой градуированные цилиндрические трубки (рис. 4.3). Они применяются для измерения точных объемов при титровании.

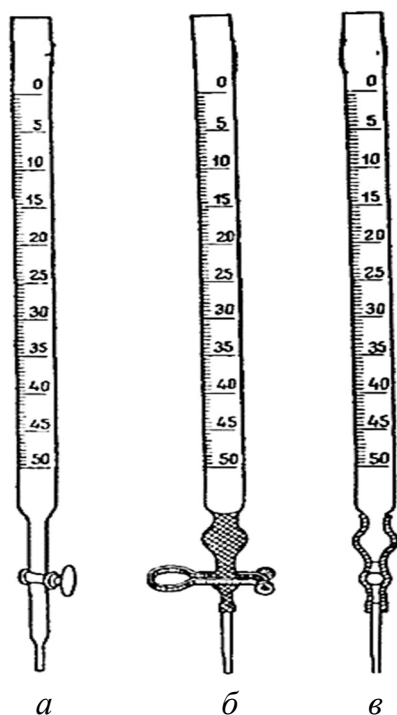


Рис. 4.3. Бюретки:

*а* – с краном; *б* – с зажимом; *в* – с оливой

Номинальная вместимость точной мерной посуды не всегда соответствует ее истинной вместимости. Это отражается на точности титриметрических определений, поэтому для получения точных результатов необходимо проводить *калибровку посуды*. При расхождении, больше допустимых, такую посуду отбраковывают или учитывают поправки к номинальному объему при работе с ней. Для калибрования применяют дистиллированную воду. Температуру воды измеряют термометром с погрешностью не более 0,5°C.

Кроме точной мерной посуды, при работе с растворами используют также *мерную посуду с ориентировочными делениями*, к которой относятся мерные цилиндры, мерные пробирки и мензурки.

## 4.10. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

**Кривая титрования** – это график зависимости какого-либо свойства раствора (рН,  $E$ , рМе, рАп) от его состава в процессе титрования.

По мере добавления титранта происходит изменение качественного и количественного состава раствора. В результате изменяется свойство системы, например значение рН раствора при кислотно-основном титровании, значение потенциала  $E$  при окислительно-восстановительном титровании и т. д.

Кривые титрования позволяют выбрать индикатор, оценить погрешность титрования и наглядно проследить за ходом титрования.

Кривые титрования строят в системе координат «свойство – количество добавленного титранта». При этом по оси абсцисс можно откладывать различные величины, характеризующие количество добавленного титранта:

- 1) объем прибавленного титранта  $V(R)$ , мл;
- 2) степень оттитрованности вещества  $f$ , % или доли ед.:

$$f = \frac{V(R)_{\text{доб}}}{V(R)_{\text{экв}}};$$

- 3) количество моль эквивалента титранта  $R$ , приходящееся на 1 моль экв титруемого вещества  $X$ :

$$\frac{n\left(\frac{1}{z}R\right)}{n\left(\frac{1}{z}X\right)}.$$

Любая кривая титрования имеет характерный *S-образный вид*: пологий участок, скачок, пологий участок.

**Скачок титрования** – это область кривой титрования вблизи точки эквивалентности, в которой происходит резкое изменение концентрации определяемого вещества при небольшом изменении объема титранта.

Границы скачка устанавливаются в зависимости от точности титрования. Так, если при титровании допускается погрешность 0,1%, то его границами являются:

– **точка начала скачка** (т. н. с.) – это момент титрования, когда добавлено 99,9% от количества титранта, необходимого для

достижения точки эквивалентности, т. е. определяемое вещество недотитровано на 0,1%;

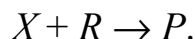
– **точка конца скачка** (т. к. с.) – это момент титрования, когда добавлено 100,1% от количества титранта, необходимого для достижения точки эквивалентности, т. е. определяемое вещество перетитровано на 0,1%.

При титровании с погрешностью 1% точка начала скачка устанавливается при степени оттитрованности  $f = 99\%$ , а точка конца скачка – при  $f = 101\%$ .

Чем больше скачок на кривой титрования, тем точнее будет результат анализа.

#### 4.11. РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВЕЩЕСТВ НА РАЗЛИЧНЫХ УЧАСТКАХ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

В процессе титрования в растворе протекает химическая реакция между определяемым веществом  $X$  и титрантом  $R$ :



При расчете кривых титрования различают 4 этапа, причем на каждом из них состав раствора разный.

1. *До начала титрования*: в растворе присутствует только определяемое вещество  $X$  в начальной концентрации  $C_0\left(\frac{1}{z}X\right)$ .

2. *До точки эквивалентности*: количество прибавленного в раствор титранта меньше, чем исходное количество определяемого вещества. В растворе присутствуют непрореагировавшая часть определяемого вещества ( $X_{\text{ост}}$ ) и продукты реакции ( $P$ ). Количества неоттитрованного вещества и продукта реакции рассчитывают следующим образом:

$$n\left(\frac{1}{z}X\right)_{\text{ост}} = C_0\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_0(X) - C_0\left(\frac{1}{z}R\right) \cdot V(R)_{\text{доб}};$$

$$n\left(\frac{1}{z}P\right) = C_0\left(\frac{1}{z}R\right) \cdot V(R)_{\text{доб}}.$$

Расчет концентраций этих веществ с учетом разбавления:

$$C\left(\frac{1}{z}X\right)_{\text{ост}} = \frac{n\left(\frac{1}{z}X\right)_{\text{ост}}}{V_0(X) + V(R)_{\text{доб}}}.$$

Расчет концентраций веществ без учета разбавления:

$$C\left(\frac{1}{z}X\right)_{\text{ост}} = \frac{n\left(\frac{1}{z}X\right)_{\text{ост}}}{V_0(X)}.$$

Расчет концентрации продукта реакции  $C\left(\frac{1}{z}P\right)$  осуществляется аналогично.

3. *Точка эквивалентности*: при сливании эквивалентных количеств определяемого вещества и титранта после протекания реакции в растворе остаются только продукты реакции. В точке эквивалентности согласно закону эквивалентов соблюдается следующее условие:

$$\begin{aligned} n\left(\frac{1}{z}R\right) &= n\left(\frac{1}{z}X\right); \\ n\left(\frac{1}{z}P\right) &= C_0\left(\frac{1}{z}R\right) \cdot V_{\text{экв}}(R) \end{aligned}$$

или

$$n\left(\frac{1}{z}P\right) = C_0\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_0(X).$$

Зная количество вещества эквивалента продукта реакции  $n\left(\frac{1}{z}P\right)$ , рассчитывают его концентрацию  $C\left(\frac{1}{z}P\right)$  с учетом или без учета разбавления.

4. *После точки эквивалентности*: в растворе присутствуют продукты реакции ( $P$ ) и непрореагировавший избыток титранта ( $R_{\text{изб}}$ ).

Количество непрореагировавшего титранта рассчитывают по формуле

$$n\left(\frac{1}{z}R\right)_{\text{изб}} = C_0\left(\frac{1}{z}R\right) \cdot V(R)_{\text{доб}} - C_0\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_0(X).$$

Количество продукта реакции  $n\left(\frac{1}{z}P\right)$  не изменилось после точки эквивалентности. Зная количество вещества эквивалента избытка титранта  $n\left(\frac{1}{z}R\right)_{\text{изб}}$ , концентрацию его с учетом или без учета разбавления рассчитывают по следующим формулам:

$$C\left(\frac{1}{z}R\right)_{\text{изб}} = \frac{n\left(\frac{1}{z}R\right)_{\text{изб}}}{V_0(X) + V(R)_{\text{доб}}};$$

$$C\left(\frac{1}{z}R\right)_{\text{изб}} = \frac{n\left(\frac{1}{z}R\right)_{\text{изб}}}{V_0(X)}.$$

Концентрацию продукта реакции  $C\left(\frac{1}{z}P\right)$  находят аналогично.

## 4.12. СОВРЕМЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

### *Дозирующие устройства*

Для точного измерения объемов растворов используются не только традиционные стеклянные пипетки Мора и градуированные пипетки, но и современные дозирующие устройства – *пипетки-дозаторы* (*пипет-дозаторы*), которые гарантируют высокую точность и повторяемость объема измеряемых жидкостей в пределах от 0,2 до 5000 мкл.

*Унипипетки* предназначены для измерения доз постоянного, фиксированного объема, т. е. они являются современными аналогами пипеток Мора. *Вариупипетки* – это пипетки регулируемой вместимости (переменного объема) для измерения доз любого объема в указанных пределах, например 0,5–10 или 1000–5000 мкл. Они аналогичны градуированным пипеткам.

Пипет-дозаторы бывают одно- и многоканальными, т. е. могут иметь от 1 до 12 каналов (рис. 4.4). Калибровка пипет-дозаторов производится в соответствии с требованиями ISO 9000 и GLP благодаря специальной функции.

Пипет-дозаторы бывают механическими и электронными. Механические пипетки-дозаторы (рис. 4.4) имеют цифровой индикатор, расположенный на рукоятке пипетки, на котором отображается выбранный объем. Электронные пипетки позволяют выполнять прямое, обратное и множественное дозирование, разведение, контролировать скорости набора и сброса жидкости, а также могут отображать всю информацию на цифровом дисплее.

Выпускаются также шаговые пипетки, которые предназначены для многократного дозирования одинаковых объемов без забора жидкости (10–5000 мкл).

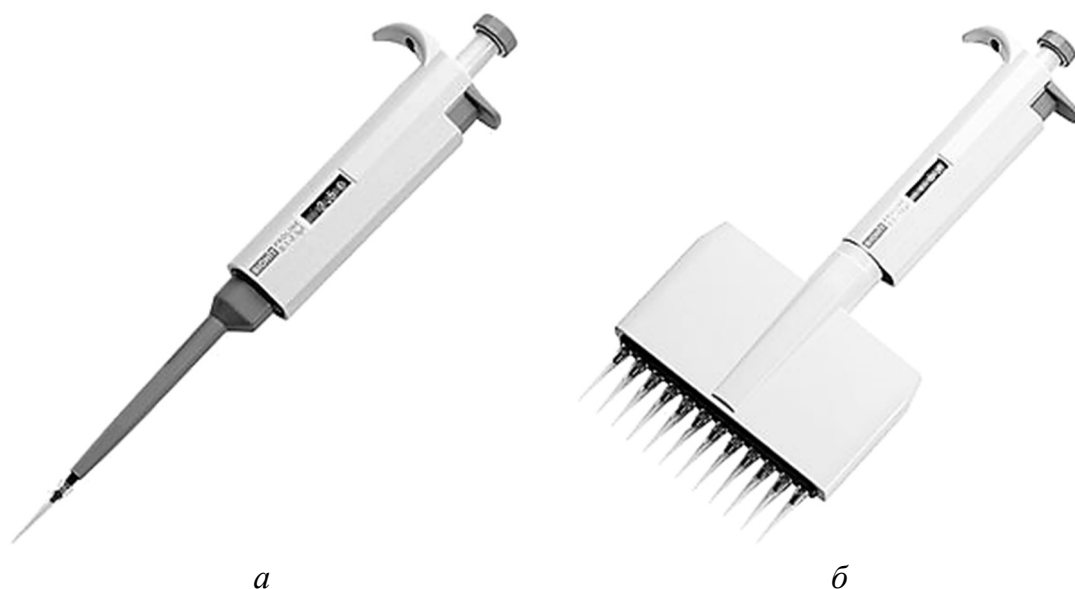


Рис. 4.4. Пипет-дозаторы:  
а – одноканальный; б – многоканальный

В целом современные автоматические пипетки-дозаторы несоизмеримо более удобны, точны и безопасны в работе, чем традиционные стеклянные пипетки.

### **Оборудование для титрования**

Для проведения титрования можно использовать следующие современные устройства и приборы.

1. *Цифровые бутылочные бюретки* (рис. 4.5, а) – ручные титраторы с цифровой индикацией объема («среднее» между стеклянной бюреткой и автоматическим титратором). Позволяют дозировать жидкость с точностью до 0,2% и воспроизводимостью 0,1%. Выпускаются вместимостью 25 и 50 мл с шагом дозирования 0,01 мл.

2. *Автоматические титраторы* (рис. 4.5, б) – полностью автоматизированные титраторы, которые позволяют проводить кислотно-основное, окислительно-восстановительное, осадительное и комплексометрическое титрование, а также неводное титрование. Комплекуются измерительными ячейками различного объема от 1 до 50 мл. Точность дозирования раствора титранта составляет

0,1%. Могут подключаться к компьютеру, принтеру, весам (для автоматического ввода массы образца). Результаты могут выдаваться в различных единицах в виде протокола анализа, составленного в соответствии с требованиями GLP.

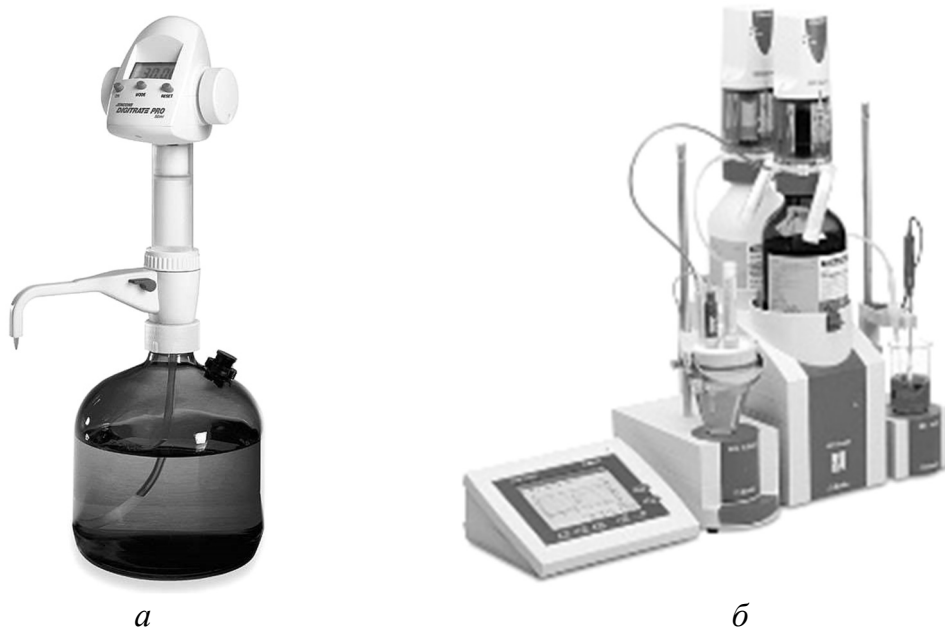


Рис. 4.5. Современное оборудование для титрования:  
*а* – цифровая бутылочная бюретка; *б* – автоматический титратор

Современное оборудование для титрования позволяет проводить этот процесс с использованием простых и сложных методик анализа до 120 образцов в серии с последующей автоматической обработкой результатов, в том числе статистической.

## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

### 5.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ

**Кисотно-основные реакции** – это реакции с переносом протона  $H^+$ , поэтому иначе их называют **протолитическими** реакциями.

В аналитической химии чаще всего используют две теории кислот и оснований:

- *теория электролитической диссоциации (теория Аррениуса)*, названная в честь шведского физико-химика, лауреата Нобелевской премии по химии С. Аррениуса, который в 1887 г. окончательно сформулировал основные положения этой теории;

- *протолитическая (протонная) теория Бренстеда и Лоури*. Датский физико-химик Й.-Н. Бренстед в 1928 г. предложил протонную теорию кислот и оснований одновременно и независимо от британского химика Т. Лоури. Главным достижением Бренстеда считается то, что он сформулировал основные положения «общей», или «расширенной», теории кислот и оснований, согласно которой:

- кислота является донором, а основание – акцептором протонов;
- кислоты и основания существуют только как сопряженные пары;
- протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует катион оксония.

Определение кислот и оснований для водной среды, согласно представлениям Бренстеда и Лоури, по сути совпадает с более ранним подходом С. Аррениуса, согласно которому кислотой является вещество, высвобождающее при диссоциации ион водорода, а основанием – вещество, при диссоциации которого образуется гидроксид-ион ( $OH^-$ ). Однако, в отличие от теории Аррениуса, теория Бренстеда и Лоури распространяется также и на реакции, протекающие в неводных средах.

Согласно теории Бренстеда и Лоури, вещества, которые участвуют в протолитических реакциях, называются *протолитами*. Протолиты могут быть *молекулярными*, *катионными* и *анионными*. Типы протолитов приведены в табл. 5.1.

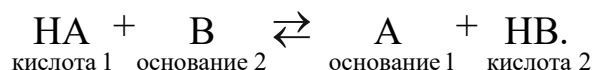
Таблица 5.1

## Типы протолитов по Бренстеду и Лоури

| Тип протолита, определение                                                  | Примеры протолитов |                         |              |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------|--------------|
|                                                                             | Молекулярные       | Катионные               | Анионные     |
| <i>Кислота</i> – донор $H^+$                                                | HCl                | $NH_4^+$                | $HSO_4^-$    |
| <i>Основание</i> – акцептор $H^+$                                           | $NH_3$             | $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ | $HPO_4^{2-}$ |
| <i>Амфолит</i> – вещество, которое может быть и донором, и акцептором $H^+$ | $H_2O$             | $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ | $H_2PO_4^-$  |

**Протолитическое равновесие** – это взаимодействие кислоты и основания с образованием новой кислоты и нового основания. В нем может принимать участие растворитель-амфолит, например вода.

Сущность протолитического равновесия заключается в обратимом переносе протона  $H^+$  от кислоты к основанию:



В протолитическом равновесии всегда участвуют две *сопряженные кислотно-основные пары*. В приведенном примере пара 1 состоит из кислоты HA и сопряженного с ней основания A, пара 2 – из кислоты HB и основания B.

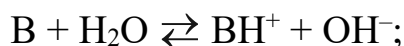
Силу кислотных и основных свойств отдельных компонентов сопряженной пары оценивают с помощью константы кислотности  $K_a$  и константы основности  $K_b$ .

*Константа кислотности* описывает равновесие:



$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}.$$

*Константа основности* описывает равновесие:

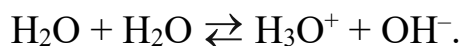


$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}.$$

В водном растворе константы кислотности и основности сопряженной кислотно-основной пары связаны между собой через константу автопротолиза воды  $K_W$ :

$$K_a \cdot K_b = K_W. \quad (5.1)$$

Константа автопротолиза воды  $K_W = 10^{-14}$  характеризует равновесие автопротолиза воды:



Если прологарифмировать формулу (5.1) и поменять знаки логарифмов, то получим удобное для использования выражение:

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14, \quad (5.2)$$

где  $\text{p}K_a = -\lg K_a$ ;  $\text{p}K_b = -\lg K_b$ .

Таким образом, чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное с ней основание, и наоборот. Например,  $\text{HCl}$  – сильная кислота, значит, ион  $\text{Cl}^-$  является чрезвычайно слабым основанием.

Для водных растворов численные значения констант кислотности и основности (теория Бренстеда и Лоури) совпадают со значениями *констант диссоциации (ионизации)* (теория Аррениуса), поэтому можно пользоваться справочной литературой, составленной на основе классической теории. Для молекулярных кислот и оснований константы  $K_a$  и  $K_b$ , а также  $\text{p}K_a$  и  $\text{p}K_b$  приведены в справочниках, для катионных и анионных протолитов эти значения рассчитываются по формулам (5.1) или (5.2).

### 5.1.1. Равновесия в водных растворах кислот, оснований и амфолитов. Расчет pH протолитических систем

**Водородный показатель pH** – это отрицательный логарифм активности или концентрации ионов  $\text{H}^+$  (ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ ):

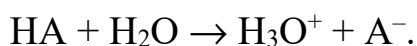
$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \text{ или } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Расчет численного значения pH проводят с точностью до сотых долей единицы pH, например  $\text{pH} = 6,15$ .

Рассмотрим наиболее распространенные случаи расчета pH.

#### **Равновесия и расчет pH в растворах кислот**

1. *Раствор сильной кислоты.* В растворе сильной кислоты равновесие диссоциации полностью смещено вправо:



При  $C_{\text{кисл}} > 10^{-6}$  М автопротолизом воды можно пренебречь. Тогда равновесная концентрация ионов гидроксония будет равна общей концентрации *одноосновной* кислоты:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{кисл}};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg C_{\text{кисл.}} \quad (5.3)$$

Если  $C_{\text{кисл}} \leq 10^{-6}$  М, то надо учесть автопротолиз воды, за счет которого в растворе тоже появляются ионы гидроксония. В этом случае расчет равновесной концентрации ионов гидроксония проводят по формуле

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{кисл}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (5.4)$$

Необходимость учета автопротолиза воды можно продемонстрировать на следующем примере. Рассчитаем значение pH в растворе хлороводородной кислоты при  $C(\text{HCl}) = 10^{-8}$  моль/л по формуле (5.3), которая используется в теории Аррениуса независимо от концентрации кислоты:

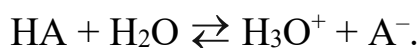
$$\text{pH} = -\lg 10^{-8} = 8.$$

Ответ является абсурдным (щелочная среда в растворе кислоты!).

Если провести расчет по теории Бренстеда – Лоури, т. е. учесть автопротолиз растворителя-амфолита  $\text{H}_2\text{O}$ , то по формуле (5.4) получим ответ

$$\text{pH} = 6,98.$$

2. *Раствор слабой кислоты.* В растворе слабой кислоты происходит неполная диссоциация:



Равновесие характеризуется константой ионизации:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}.$$

Если выполняются условия:

$$C_{\text{кисл}} > 10^{-4} \text{ М};$$

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{K_a} \geq 10^3;$$

$$\alpha < 5\%,$$

то можно пользоваться *приближенными формулами* для расчета pH, сделав допущение, что при указанных условиях равновесная

концентрация недиссоциированной кислоты примерно равна ее общей концентрации в растворе:

$$[\text{HA}] \approx C_{\text{кисл.}}$$

Из уравнения реакции видно, что:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-];$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{кисл.}}}$$

Отсюда выражаем равновесную концентрацию ионов гидроксония в растворе слабой кислоты:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{кисл.}}}$$

После логарифмирования с обратным знаком получаем

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}} \quad (5.5)$$

Если степень диссоциации кислоты  $\alpha > 5\%$ , то расчетная формула получается более громоздкой:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot C_{\text{кисл.}}}}{2} \quad (5.6)$$

3. *Раствор катионной слабой кислоты.* Согласно протолитической теории, катионы слабых оснований являются катионными слабыми кислотами. Рассмотрим расчет значения pH на примере водного раствора хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Эта соль в растворе полностью диссоциирует:



Ион аммония вступает в протолитическую реакцию с растворителем-амфолитом водой:



В этой реакции аммиак  $\text{NH}_3$  является молекулярным основанием, а ион  $\text{NH}_4^+$  – сопряженной катионной кислотой. Следовательно, для расчета pH в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  выбираем формулу (5.5). В нее входит величина  $\text{p}K_a$ , в нашем случае  $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+)$ , которой в таблицах нет. Для ее расчета используем табличное значение  $\text{p}K_b(\text{NH}_3)$  и формулу (5.2):

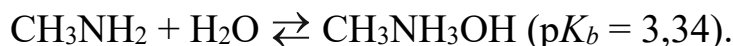
$$\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 14 - \text{p}K_b(\text{NH}_3).$$

Подставив это выражение в формулу (5.5), получим

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл}} = \frac{1}{2} (14 - \text{p}K_b) - \frac{1}{2} \lg C(\text{NH}_4^+) = \\ &= 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

**Пример 5.1.** Рассчитать pH в 0,01 М растворе хлорида метиламмония.

*Решение.* Хлорид метиламмония – это соль слабого основания метиламина  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . В водном растворе метиламин образует гидроксид метиламмония:

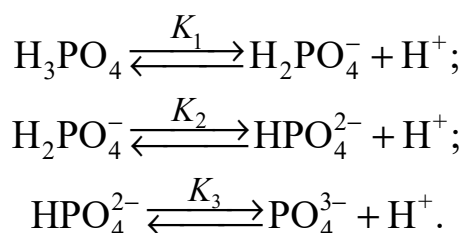


Хлорид метиламмония имеет формулу  $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$ , его катион  $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$  является катионной слабой кислотой, сопряженной с основанием  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{OH}$ .

Рассчитаем pH в 0,01 М растворе хлорида метиламмония по формуле (5.7), подставив имеющиеся данные:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 3,34 - \frac{1}{2} \lg 0,01 = 6,33.$$

4. *Раствор многоосновной кислоты.* В растворе многоосновной кислоты происходит ступенчатая диссоциация, например в растворе фосфорной кислоты:



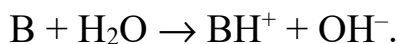
В результате образуется сложная многокомпонентная система и расчет pH сильно усложняется. Так, даже для двухосновной кислоты получается уравнение третьей степени. Поэтому полагают, что при выполнении условия

$$\frac{K_1}{K_2} > 10^4 \quad (\text{или в логарифмическом виде } \text{p}K_2 - \text{p}K_1 > 4)$$

диссоциация кислоты по второй и третьей ступени подавляется, и рассчитывают значение pH как в растворе слабой одноосновной кислоты, используя формулы (5.5) или (5.6).

***Равновесия и расчет pH в растворах оснований***

1. *Раствор сильного основания.* В растворе сильного основания протолитическое равновесие полностью смещено вправо:



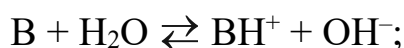
При  $C_{\text{осн}} > 10^{-6}$  М автопротолизом воды можно пренебречь. Тогда равновесная концентрация гидроксид-ионов будет равна общей концентрации однокислотного основания:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= C_{\text{осн}}; \\ \text{pOH} &= -\lg[\text{OH}^-] = -\lg C_{\text{осн}}; \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 14 + \lg C_{\text{осн}}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Если  $C_{\text{осн}} \leq 10^{-6}$  М, то надо учесть автопротолиз воды, за счет которого в растворе тоже появляются гидроксид-ионы. В этом случае расчет равновесной концентрации ионов  $\text{OH}^-$  проводят по формуле

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{осн}} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}. \quad (5.9)$$

2. *Раствор слабого основания.* В растворе слабого основания устанавливается равновесие, которое смещено влево и характеризуется константой основности:



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}.$$

Если выполняются условия:

$$C_{\text{осн}} > 10^{-4} \text{ М};$$

$$\frac{C_{\text{осн}}}{K_b} \geq 10^3;$$

$$\alpha < 5\%,$$

то можно пользоваться приближенными формулами для расчета pH, сделав допущение, что при указанных условиях равновесная концентрация недиссоциированного основания примерно равна его общей концентрации в растворе:

$$[\text{B}] \approx C_{\text{осн}}.$$

Из уравнения реакции видно, что

$$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-];$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{осн}}}.$$

Отсюда выражаем равновесную концентрацию гидроксид-ионов в растворе слабого основания:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_{\text{осн}}}.$$

После логарифмирования с обратным знаком получаем

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}}.$$

Тогда рН равен

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}}. \quad (5.10)$$

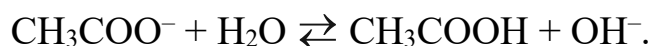
Если степень диссоциации основания  $\alpha > 5\%$ , то расчетная формула получается более громоздкой:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2K_w}{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b \cdot C_{\text{осн}}}}. \quad (5.11)$$

3. *Раствор анионного слабого основания.* Согласно протолитической теории, анионы слабых кислот являются анионными слабыми основаниями. Рассмотрим расчет значения рН на примере водного раствора ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Эта соль в растворе полностью диссоциирует:



Ацетат-ион вступает в протолитическую реакцию с водой (растворителем-амфолитом):



В этой реакции уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  является молекулярной кислотой, а ион  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  – сопряженным анионным основанием. Следовательно, для расчета рН в растворе  $\text{CH}_3\text{COONa}$  выбираем формулу (5.10). В нее входит величина  $\text{p}K_b$ , в нашем случае

$pK_b(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ , которой в таблицах нет. Для ее расчета используем табличное значение  $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH})$  и формулу (5.2):

$$pK_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 14 - pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}).$$

Подставив это выражение в формулу (5.10), получим

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\lg C_{\text{осн}} = \\ &= 14 - \frac{1}{2}(14 - pK_a) + \frac{1}{2}\lg C(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\lg C_{\text{соли}}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

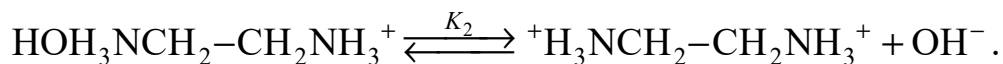
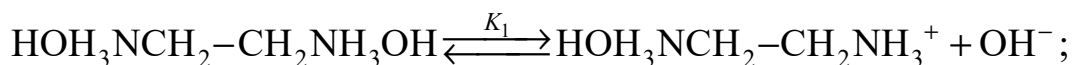
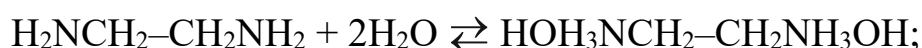
**Пример 5.2.** Рассчитать pH в 0,1 М растворе формиата калия HCOOK.

*Решение.* Для расчета pH используем формулу (5.12), подставив табличное значение константы ионизации муравьиной кислоты  $pK_a(\text{HCOOH}) = 3,75$  и концентрацию соли в растворе:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\lg C_{\text{соли}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 3,75 + \frac{1}{2}\lg 0,1 = 8,38.$$

4. *Раствор многокислотного основания.* В растворе многокислотного основания происходит *ступенчатая* диссоциация.

Например, в водном растворе этилендиамина  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{—CH}_2\text{NH}_2$  образуется гидроксид этилендиаммония, который является двухкислотным основанием и диссоциирует по ступеням:



В результате образуется сложная многокомпонентная система и расчет pH сильно усложняется. Поэтому полагают, что при выполнении *условия*

$$\frac{K_1}{K_2} > 10^4 \quad (\text{или в логарифмическом виде } pK_2 - pK_1 > 4)$$

диссоциация основания по второй ступени подавляется, и рассчитывают значение pH как в растворе слабого однокислотного основания, используя формулы (5.10) или (5.11).

### ***Равновесия и расчет pH в растворах амфолитов***

Амфолиты могут и отдавать, и принимать протон  $H^+$ . К ним относятся вода, аминокислоты, амфотерные гидроксиды, основные соли и т. п. В аналитической химии наиболее часто приходится рассчитывать значение pH в водных растворах солей-амфолитов двух видов:

- кислых солей, например  $HCO_3^-$ ,  $HS^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $HSO_3^-$ ;
- солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, например  $NH_4CN$ ,  $(NH_4)_2S$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $CH_3COONH_4$  и др.

При соблюдении условий:

$$K_{a,1} \ll C;$$

$$C \cdot K_{a,2} \gg K_w,$$

можно пользоваться приближенной формулой для расчета pH в растворах амфолитов, используя величины констант кислотности двух сопряженных кислотно-основных пар  $K_{a,1}$  и  $K_{a,2}$ :

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= \sqrt{K_{a,1} \cdot K_{a,2}} \Rightarrow \\ \Rightarrow pH &= \frac{1}{2}pK_{a,1} + \frac{1}{2}pK_{a,2} = \frac{pK_{a,1} + pK_{a,2}}{2}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Из приведенной формулы видно, что в растворах, содержащих амфолит в средней или высокой концентрации, значение pH не зависит от концентрации амфолита.

#### ***1. Раствор кислой соли.***

**Пример 5.3.** Рассчитать pH в 0,15 М растворе гидрооксалата натрия  $NaHC_2O_4$ .

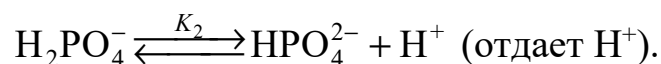
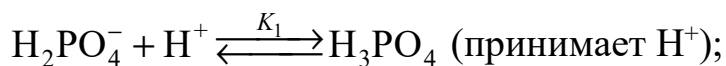
**Решение.** Раствор имеет среднюю концентрацию, поэтому проведем расчет pH по формуле (5.13), подставив табличные значения констант ионизации щавелевой кислоты:

$$\begin{aligned} pK_{a,1} &= 1,25; \quad pK_{a,2} = 4,27 \Rightarrow \\ \Rightarrow pH &= \frac{pK_{a,1} + pK_{a,2}}{2} = \frac{1,25 + 4,27}{2} = 2,76. \end{aligned}$$

**Пример 5.4.** Рассчитать pH в 0,1 М растворе дигидроортофосфата натрия  $NaH_2PO_4$ .

**Решение.** Раствор имеет среднюю концентрацию, поэтому проведем расчет pH по формуле (5.13), подставив табличные значения

констант ионизации фосфорной кислоты. Поскольку кислота является трехосновной, то надо правильно выбрать две необходимые константы ионизации. Для этого рассмотрим равновесия в растворе дигидроортофосфат-иона:

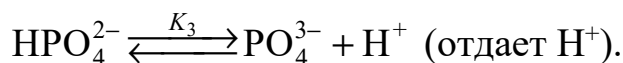


Видно, что в первом случае обратная реакция представляет собой диссоциацию  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по первой ступени, а вторая реакция – это равновесие диссоциации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по второй ступени. Следовательно, для расчета берем табличные значения:

$$\begin{aligned} \text{p}K_{a,1} &= 2,15; \quad \text{p}K_{a,2} = 7,21 \Rightarrow \\ \Rightarrow \text{pH} &= \frac{\text{p}K_{a,1} + \text{p}K_{a,2}}{2} = \frac{2,15 + 7,21}{2} = 4,68. \end{aligned}$$

**Пример 5.5.** Рассчитать pH в 0,1 М растворе гидроортофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

*Решение.* Раствор имеет среднюю концентрацию, поэтому проведем расчет pH по формуле (5.13), подставив табличные значения констант ионизации ортофосфорной кислоты. Поскольку кислота является трехосновной, то надо правильно выбрать две необходимые константы ионизации. Для этого рассмотрим равновесия в растворе гидроортофосфат-иона:



Видно, что в первом случае обратная реакция представляет собой диссоциацию  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по второй ступени, а вторая реакция – это равновесие диссоциации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по третьей ступени. Следовательно, для расчета берем табличные значения:

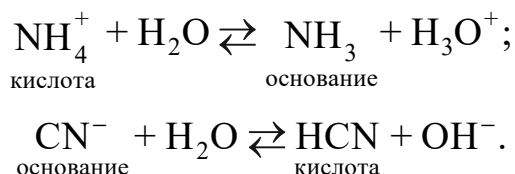
$$\begin{aligned} \text{p}K_{a,2} &= 7,21; \quad \text{p}K_{a,3} = 12,30 \Rightarrow \\ \Rightarrow \text{pH} &= \frac{\text{p}K_{a,2} + \text{p}K_{a,3}}{2} = \frac{7,21 + 12,30}{2} = 9,76. \end{aligned}$$

**2. Раствор соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой.** Рассмотрим расчет значения pH в растворах таких солей

на примере цианида аммония  $\text{NH}_4\text{CN}$ . Эта соль в водном растворе полностью диссоциирована:



Оба иона вступают в протолитические реакции с растворителем-амфолитом:



В каждой сопряженной паре есть кислота. Для использования формулы (5.13) необходимо знать константы кислотности  $\text{HCN}$  и  $\text{NH}_4^+$ . Первую из них можно найти в справочнике, а вторую – рассчитать по формуле (5.2), используя табличное значение  $\text{p}K_b(\text{NH}_3)$ :

$$\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 14 - \text{p}K_b(\text{NH}_3).$$

Подставив это выражение в формулу (5.13), получим

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2}\text{p}K_{a,1} + \frac{1}{2}\text{p}K_{a,2} = \frac{1}{2}\text{p}K_a(\text{HCN}) + \frac{1}{2}\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = \\ &= \frac{1}{2}\text{p}K_a(\text{HCN}) + \frac{1}{2}(14 - \text{p}K_b(\text{NH}_3)) = \\ &= 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_a(\text{HCN}) - \frac{1}{2}\text{p}K_b(\text{NH}_3). \end{aligned}$$

### 5.1.2. Буферные растворы

**Буферные растворы** – это системы, которые поддерживают практически постоянное значение  $\text{pH}$  при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или сильных оснований, а также при разбавлении.

В состав буферного раствора входит сопряженная кислотно-основная пара, оба компонента которой присутствуют в соизмеримых концентрациях. В аналитической химии чаще всего используют  $\text{pH}$ -буферы следующего состава:

- слабая кислота и ее соль, например  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;
- слабое основание и его соль, например  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;
- две соли многоосновной кислоты разной степени замещенности, например  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

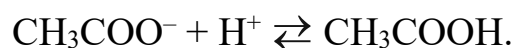
### ***Механизм буферного действия***

Причины буферного действия заключаются в следующем. Ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , которые добавляются к буферу, не остаются свободными, а связываются в молекулы слабого электролита.

Проиллюстрируем механизм буферного действия на примере ацетатного буфера, который состоит из  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . В растворе ацетатного буфера имеют место следующие равновесия:



При добавлении к нему небольшого количества сильной кислоты ионы  $\text{H}^+$  связываются с ацетат-ионами в молекулы слабой уксусной кислоты, в результате чего значение рН практически не меняется:



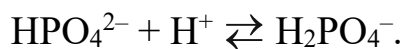
При добавлении небольшого количества щелочи ионы  $\text{OH}^-$  связываются с ионами  $\text{H}^+$ , образуя молекулы воды, поэтому значение рН тоже практически не меняется:



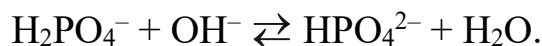
В фосфатном буфере, состоящем из двух солей  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , оба компонента диссоциированы на ионы:



При добавлении  $\text{H}^+$  гидроортофосфат переходит в дигидроортофосфат, связывая поступившие протоны:



При добавлении  $\text{OH}^-$  происходит кислотно-основная реакция с участием дигидроортофосфата, в ходе которой ионы  $\text{OH}^-$  связываются в молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ :



### ***Применение буферных растворов***

Буферные растворы используют во всех случаях проведения химических реакций и технологических процессов, когда требуется поддерживать постоянное значение рН в ходе их проведения.

Ход многих аналитических химических реакций, которые используются для обнаружения и разделения, зависит от рН среды,

поэтому для поддержания необходимого значения pH применяют буферные растворы. Например, осаждение катионов II и III аналитических групп с помощью групповых реагентов проводится только в аммиачном буфере. Реакции обнаружения ионов  $Mg^{2+}$  с  $Na_2HPO_4$ ,  $PO_4^{3-}$  с  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  с  $K_2Cr_2O_7$  и многие другие также проводятся в среде pH-буферов. Применение буферных систем необходимо и при проведении качественных реакций с органическими реагентами. Например, при обнаружении ионов  $Al^{3+}$  капельной реакцией с алizarинном требуется помимо анализируемого раствора и реактива нанести на полоску фильтровальной бумаги несколько капель HCl и поместить ее над емкостью с концентрированным раствором  $NH_4OH$  (первый компонент аммиачного буфера). При взаимодействии кислоты и слабого основания образуется второй компонент буфера –  $NH_4Cl$ , и тем самым создаются необходимые условия для протекания цветной реакции.

При проведении комплексонометрического титрования важнейшим условием является присутствие буфера в титруемом растворе.

Буферные растворы образуются в ходе кислотно-основного титрования слабых протолитов и их смесей.

Буферные растворы широко применяются в химической технологии. Например, в гальванопроцессах используется боратный буфер с  $pH \approx 5$ ; в офсетной печати – фосфатный буфер с  $pH = 6,8$  и т. д.

В крови человека тоже есть pH-буфер с  $pH = 7,3-7,5$ , состоящий из  $H_2O \cdot CO_2$  и  $HCO_3^-$ . Если значение pH крови по каким-либо причинам не укладывается в данный интервал, то это приводит к летальному исходу.

### ***Расчет pH буферных смесей***

1. *Буферный раствор на основе слабой кислоты и ее соли.* Рассмотрим расчет значения pH на примере цианидного буфера, состоящего из HCN и NaCN. В растворе оба компонента диссоциируют, причем соль полностью:



а кислота – обратимо:



Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]}.$$

Выразим из него  $[H^+]$ :

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[HCN]}{[CN^-]}. \quad (5.14)$$

Поскольку степень диссоциации ( $\alpha$ ) слабой кислоты мала, то можно сделать допущение, что равновесная концентрация недиссоциированной кислоты равна ее общей концентрации в растворе:

$$[HCN] \approx C_{\text{кисл.}}$$

Равновесную концентрацию цианид-ионов можно принять практически равной общей концентрации соли:

$$[CN^-] \approx C_{\text{соли}},$$

поскольку NaCN как сильный электролит диссоциирует полностью. При этом диссоциация слабой кислоты подавляется за счет поступления ионов  $CN^-$  из соли.

Подставим эти выражения в формулу (5.14) и получим

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}},$$

или в логарифмической форме

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}. \quad (5.15)$$

Уравнение (5.15) называется уравнением Гендерсона – Хассельбаха. Оно было предложено в 1908 г. американским биохимиком Л. Гендерсоном и датским биохимиком К. Хассельбахом. Это уравнение является математическим выражением, характеризующим возможности буферной системы.

*2. Буферный раствор на основе слабого основания и его соли.* Рассмотрим расчет значения pH на примере аммиачного буфера, состоящего из  $NH_4OH$  и  $NH_4Cl$ . В растворе оба компонента диссоциируют, причем соль полностью:



а основание – обратимо:



Запишем выражение для константы равновесия:

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

из которого выразим  $[\text{OH}^-]$ :

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}. \quad (5.16)$$

Поскольку степень диссоциации ( $\alpha$ ) слабого основания мала, то можно сделать допущение, что равновесная концентрация недиссоциированного основания равна его общей концентрации в растворе:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] \approx C_{\text{осн}}.$$

Равновесную концентрацию ионов  $\text{NH}_4^+$  можно принять практически равной общей концентрации соли:

$$[\text{NH}_4^+] \approx C_{\text{соли}},$$

поскольку  $\text{NH}_4\text{Cl}$  как сильный электролит диссоциирует полностью. При этом диссоциация слабого основания подавляется за счет поступления ионов  $\text{NH}_4^+$  из соли.

Подставим эти выражения в формулу (5.16) и получим

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}},$$

или в логарифмической форме

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}.$$

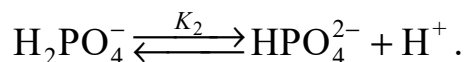
Выражение для расчета pH будет иметь следующий вид:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}. \quad (5.17)$$

3. *Буферный раствор на основе двух солей многоосновной кислоты.* Рассмотрим расчет значения pH на примере фосфатного буфера, состоящего из  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . В этой системе дигидрофосфат натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  выступает в роли кислоты по отношению к своей соли – гидрофосфату натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Следовательно, для расчета значения pH необходимо воспользоваться формулой (5.15).

Запишем равновесие между компонентами буфера:



Тогда расчетная формула примет вид

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = \text{p}K_{a,2} - \lg \frac{C(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{C(\text{HPO}_4^{2-})}.$$

### ***Свойства буферных растворов***

1. Значение pH буферного раствора не изменяется при разбавлении. Как видно из формулы (5.15), при разбавлении буферного раствора концентрации обоих компонентов буфера уменьшаются в одинаковой степени, при этом отношение концентраций останется постоянным, следовательно, значение pH не изменяется. Но при очень сильном разбавлении ( $\geq 10^4$  раз) значение pH меняется на 0,5–1,0 ед. pH.

2. Значение pH буферного раствора мало изменяется при добавлении небольших количеств  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ . При добавлении небольшого количества  $\text{H}^+$  концентрация слабой кислоты несколько увеличивается, а концентрация соли – уменьшается. Незначительное изменение отношения концентраций компонентов буфера мало влияет на логарифм этого отношения. Поэтому значение pH буферной системы остается практически постоянным. При добавлении к буферу небольшого количества ионов  $\text{OH}^-$  концентрация слабой кислоты несколько уменьшится, а концентрация соли – увеличится, но логарифм этого отношения изменится очень незначительно. Поэтому значение pH также почти не меняется.

### ***Буферная емкость***

*Буферная емкость* ( $\pi$ ) – это такое количество моль эквивалентов сильной кислоты или щелочи, которое нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его значение pH на одну единицу:

$$\pi = \frac{n \left( \frac{1}{z} X \right)}{\Delta \text{pH} \cdot V},$$

где  $n \left( \frac{1}{z} X \right)$  – количество моль эквивалентов кислоты или щелочи;

$\Delta \text{pH}$  – изменение pH после добавления кислоты или щелочи;  $V$  – объем буферного раствора, л.

Буферная емкость рассчитывается по формуле

$$\pi = 2,303 \cdot \frac{C_{\text{HA}} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-}},$$

где  $C_{\text{HA}}$  и  $C_{\text{A}^-}$  – общие концентрации слабой кислоты HA и сопряженного с ней основания  $\text{A}^-$ , моль/л.

Чем больше буферная емкость, тем лучше буфер удерживает постоянным значение pH.

На величину буферной емкости влияют следующие факторы:

1) суммарная концентрация компонентов смеси: чем она больше, тем больше буферная емкость;

2) соотношение концентраций компонентов буфера: чем ближе к единице значение

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} \text{ или } \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}},$$

тем больше буферная емкость, поэтому максимальная буферная емкость достигается при одинаковых концентрациях компонентов:

$$C_{\text{кисл}} = C_{\text{соли}} \text{ или } C_{\text{осн}} = C_{\text{соли}}.$$

В этих случаях, согласно формулам (5.15) и (5.17), значения pH буферных растворов равны:

$$\text{pH} = \text{p}K_a \text{ или } \text{pH} = 14 - \text{p}K_b.$$

На практике обычно готовят буферы со значениями pH:

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1 \text{ или } \text{pH} = (14 - \text{p}K_b) \pm 1.$$

Для этого задают отношения концентраций компонентов буферной смеси

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} \text{ или } \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}$$

в интервале от 10 : 1 до 1 : 10. Рецептуры для приготовления буферных смесей с различными значениями pH приводятся в справочниках.

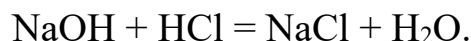
### 5.1.3. Примеры выполнения расчетов

#### *Расчет значения pH после сливания двух растворов*

**Пример 5.6.** Вычислить значение pH растворов, полученных при добавлении к 20,0 мл 0,1 М раствора NaOH:

- а) 16,0 мл 0,08 М раствора HCl;
- б) 36,0 мл 0,08 М раствора HCl.

*Решение.* Запишем уравнение реакции, которая протекает после сливания двух растворов:



а) Рассчитаем количества веществ в исходных растворах:

$$n_0(\text{NaOH}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_0(\text{HCl}) = 16,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,08 = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как  $n_0(\text{NaOH}) > n_0(\text{HCl})$ , то NaOH находится в избытке, следовательно, в образовавшемся после сливания растворе будут находиться NaOH и NaCl в следующих количествах:

$$\begin{aligned} n_1(\text{NaOH}) &= n_0(\text{NaOH}) - n_0(\text{HCl}) = 2,0 \cdot 10^{-3} - 1,28 \cdot 10^{-3} = \\ &= 0,72 \cdot 10^{-3} \text{ моль}; \end{aligned}$$

$$n_1(\text{NaCl}) = n_0(\text{HCl}) = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

NaCl является солью сильной кислоты и сильного основания, его присутствие не влияет на значение pH раствора. Объем раствора после сливания ( $V$ ) составит  $20,0 + 16,0 = 36,0$  мл. Рассчитаем концентрацию NaOH в растворе:

$$C(\text{NaOH}) = (0,72 \cdot 10^{-3}) / (36 \cdot 10^{-3}) = 0,02 \text{ моль/л}.$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (5.8) для расчета pH в растворе сильного основания:

$$\text{pH} = 14 + \lg C(\text{NaOH}) = 14 + \lg 0,02 = 12,3.$$

б) Рассчитаем количества веществ в исходных растворах:

$$n_0(\text{NaOH}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_0(\text{HCl}) = 36,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,08 = 2,88 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как  $n_0(\text{NaOH}) < n_0(\text{HCl})$ , то HCl находится в избытке, следовательно, в образовавшемся после сливания растворе будут присутствовать HCl и NaCl в следующих количествах:

$$\begin{aligned} n_1(\text{HCl}) &= n_0(\text{HCl}) - n_0(\text{NaOH}) = 2,88 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-3} = \\ &= 0,88 \cdot 10^{-3} \text{ моль}; \end{aligned}$$

$$n_1(\text{NaCl}) = n_0(\text{NaOH}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

NaCl является солью сильной кислоты и сильного основания, его присутствие не влияет на значение pH раствора. Объем раствора после сливания ( $V$ ) составит  $20,0 + 36,0 = 56,0$  мл. Рассчитаем концентрацию HCl в растворе:

$$C(\text{HCl}) = (0,88 \cdot 10^{-3}) / (56 \cdot 10^{-3}) = 0,0157 \text{ моль/л}.$$

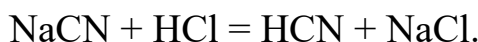
Исходя из состава раствора, выбираем формулу (5.3) для расчета рН в растворе сильной кислоты:

$$\text{pH} = \lg C(\text{HCl}) = \lg 0,0157 = 1,8.$$

**Пример 5.7.** Вычислить значение рН растворов, полученных при сливании растворов 0,12 моль/л NaCN и 0,09 моль/л HCl:

- а) к 20,0 мл раствора NaCN добавили 15,0 мл раствора HCl;
- б) к 11,25 мл раствора NaCN добавили 15,0 мл раствора HCl;
- в) к 20,0 мл раствора NaCN добавили 35,0 мл раствора HCl.

*Решение.* Запишем уравнение реакции, которая протекает после сливания двух растворов:



- а) Рассчитаем количества веществ в исходных растворах:

$$n_0(\text{NaCN}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_0(\text{HCl}) = 15,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,09 = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как  $n_0(\text{NaCN}) > n_0(\text{HCl})$ , то NaCN находится в избытке, следовательно, в образовавшемся после сливания растворе будут присутствовать NaCN и HCN (буферный раствор) в следующих количествах:

$$\begin{aligned} n_1(\text{NaCN}) &= n_0(\text{NaCN}) - n_0(\text{HCl}) = 2,4 \cdot 10^{-3} - 1,35 \cdot 10^{-3} = \\ &= 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль}; \end{aligned}$$

$$n_1(\text{HCN}) = n_0(\text{HCl}) = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Объем раствора после сливания ( $V$ ) составит  $20 + 15 = 35$  мл. Рассчитаем концентрации веществ в растворе:

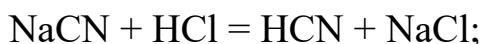
$$C(\text{NaCN}) = (1,05 \cdot 10^{-3}) / (35 \cdot 10^{-3}) = 0,03 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{HCN}) = (1,35 \cdot 10^{-3}) / (35 \cdot 10^{-3}) = 0,039 \text{ моль/л}.$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (5.15) для расчета рН буферных растворов:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HCN}} - \lg[C(\text{HCN}) / C(\text{NaCN})] = 9,3 - \lg(0,039 / 0,03) = 9,18.$$

- б) Рассчитаем количества веществ в исходных растворах:



$$n(\text{NaCN}) = 11,25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{HCl}) = 15,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,09 = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как  $n(\text{NaCN}) = n(\text{HCl})$ , то в образовавшемся после сливания растворе будет находиться только  $1,35 \cdot 10^{-3}$  моль HCN. Объем раствора ( $V$ ) составит  $11,25 + 15,0 = 26,25$  мл. Рассчитаем концентрацию HCN в растворе:

$$C(\text{HCN}) = (1,35 \cdot 10^{-3}) / (26,25 \cdot 10^{-3}) = 0,051 \text{ моль/л.}$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (5.5) для расчета pH в растворе слабой кислоты:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HCN}} - \frac{1}{2} \lg[C(\text{HCN})] = \frac{1}{2} \cdot 9,3 - \frac{1}{2} \lg 0,051 = 5,3.$$

в) Рассчитаем количества веществ в исходных растворах:

$$n_0(\text{NaCN}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_0(\text{HCl}) = 35,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,09 = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Так как  $n_0(\text{HCl}) > n_0(\text{NaCN})$ , то в образовавшемся после сливания растворе будут находиться HCl и HCN в следующих количествах:

$$n_1(\text{HCl}) = 3,15 \cdot 10^{-3} - 2,4 \cdot 10^{-3} = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_1(\text{HCN}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Поскольку сильная кислота HCl подавляет диссоциацию слабой кислоты HCN, то pH определяется только концентрацией HCl. Объем раствора ( $V$ ) составит  $20,0 + 35,0 = 55,0$  мл. Рассчитаем концентрацию HCl в растворе:

$$C(\text{HCl}) = (0,75 \cdot 10^{-3}) / (55,0 \cdot 10^{-3}) = 0,014 \text{ моль/л.}$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (5.3) для расчета pH в растворе сильной кислоты:

$$\text{pH} = -\lg[C(\text{HCl})] = -\lg 0,014 = 1,87.$$

**Пример 5.8.** Вычислить значение pH раствора, полученного при сливании 10,0 мл 0,1 моль/л раствора  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  и 16,0 мл 0,1 моль/л раствора HCl.

*Решение.* После сливания растворов могут протекать следующие реакции:



Рассчитаем количества вещества в исходных растворах:

$$n(\text{Na}_2\text{HAsO}_4) = 10,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{HCl}) = 16,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  взят в недостатке, то все количество его прореагирует с  $\text{HCl}$  согласно уравнению (5.18) и после протекания этой реакции в растворе останется  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  и  $(1,6 - 1,0) \cdot 10^{-3} = 0,6 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{HCl}$ . Аналогично после завершения реакции (5.19) в растворе будут находиться  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  в следующих количествах:

$$n(\text{NaH}_2\text{AsO}_4) = 1,0 \cdot 10^{-3} - 0,6 \cdot 10^{-3} = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Объем раствора ( $V$ ) после смешения составит  $10,0 + 16,0 = 26,0$  мл, или  $26 \cdot 10^{-3}$  л. Рассчитаем концентрации компонентов в растворе:

$$C(\text{NaH}_2\text{AsO}_4) = (0,4 \cdot 10^{-3}) / (26,0 \cdot 10^{-3}) = 0,015 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{H}_3\text{AsO}_4) = (0,6 \cdot 10^{-3}) / (26,0 \cdot 10^{-3}) = 0,023 \text{ моль/л}.$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (5.15) для расчета pH буферных растворов:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{a,1 \text{ H}_3\text{AsO}_4} - \lg(C(\text{H}_3\text{AsO}_4) / C(\text{NaH}_2\text{AsO}_4)) = \\ &= 2,22 - \lg(0,023 / 0,015) = 2,03. \end{aligned}$$

## 5.2. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ И ИНДИКАТОРЫ МЕТОДА

### 5.2.1. Кислотно-основные индикаторы

**Кислотно-основные индикаторы** – это слабые органические кислоты или основания, окраска которых меняется при изменении pH раствора.

Впервые понятие об индикаторах было введено в XVII в. английским химиком и физиком Р. Бойлем, который изучал действие различных сред на окраску растений, в том числе на тропический лишайник лакмус. Оказалось, что раствор лакмуса изменял окраску: в кислой среде становился красным, в щелочной – синим, а в нейтральной среде оставался фиолетовым. Для определения среды

раствора Бойль предложил пропитывать бумагу лакмусом. Лакмусовая бумажка и сейчас довольно широко используется для экспресс-анализа. Вещества, которые изменяют окраску в зависимости от среды раствора, Бойль назвал индикаторами, что в переводе с латинского означает «указатель».

В XIX в. на смену лакмусу пришли более прочные и дешевые синтетические красители. Следующими важными индикаторами стали фенолфталеин (1871) и метилоранж (1877). В наши дни известны несколько сотен кислотно-основных индикаторов, искусственно синтезированных начиная с середины XIX в.

К кислотно-основным индикаторам предъявляются следующие требования:

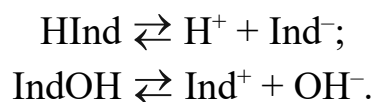
- индикатор должен иметь интенсивную окраску;
- окраска индикатора должна изменяться в узком интервале значений pH;
- индикатор должен быть чувствительным, чтобы расход его был минимален (иначе титрант будет реагировать с индикатором, что повлияет на результаты титрования);
- изменение окраски должно протекать обратимо, быстро, с контрастным переходом.

### ***Теория индикаторов***

Существует несколько теорий индикаторов, каждая из которых объясняет изменение окраски кислотно-основных индикаторов при изменении значения pH раствора.

*Ионная теория индикаторов.* Была создана В. Оствальдом в 1894 г. на основе теории электролитической диссоциации.

Согласно этой теории, кислотно-основный индикатор представляет собой слабую органическую кислоту (HInd) или слабое органическое основание (IndOH), которые диссоциируют в водном растворе:



При этом ион индикатора ( $\text{Ind}^-$  или  $\text{Ind}^+$ ) и его молекула (HInd или IndOH) имеют разную окраску.

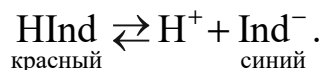
Существуют два вида индикаторов:

- *одноцветные индикаторы*, у которых одна форма индикатора окрашена, а другая бесцветна, например фенолфталеин;

– *двухцветные индикаторы*, у которых обе формы окрашены, например метиловый оранжевый.

При изменении значения рН раствора равновесие ионизации смещается, поэтому окраска индикатора изменяется.

Рассмотрим основные положения этой теории на примере индикатора лакмуса, который является слабой кислотой:



Молекулярная форма лакмуса имеет красную окраску, а ион – синюю. В водном растворе индикатора обе формы находятся в равновесии друг с другом, поэтому он имеет смешанную окраску – фиолетовую, обусловленную наложением красного и синего цветов. Если к раствору лакмуса добавить кислоту, то равновесие диссоциации сместится влево и раствор приобретет красную окраску, характерную для молекулярной формы индикатора HInd. При добавлении щелочи равновесие диссоциации смещается вправо и раствор приобретает синюю окраску, характерную для ионной формы индикатора Ind<sup>–</sup>.

Таким образом, ионная теория индикаторов В. Оствальда констатирует различие окраски кислой и основной форм индикатора, однако она не объясняет природу и причины изменения окраски при изменении рН раствора. Ионная теория не связывает окраску индикаторов с их строением.

*Хромофорная теория индикаторов.* В 1876 г. химик-органик О. Н. Витт создал теорию цветности органических соединений, которая легла в основу хромофорной теории индикаторов.

Согласно этой теории, цветность органических соединений обусловлена наличием в их структуре особых групп – хромофоров и ауксохромов.

**Хромофоры** – это ненасыщенные группы атомов (электроноакцепторные заместители), которые обуславливают поглощение света молекулами, например:

|                  |                     |
|------------------|---------------------|
| –N=N–            | азо-группа          |
| –NO <sub>2</sub> | нитро-группа        |
| –NO              | нитрозо-группа      |
| >C=O             | карбонильная группа |
| >C=S             | тионильная группа   |
| >C=N–            | ацильная группа     |
| –C≡C–            | ацетильная группа   |

Если в молекуле есть простые двойные связи (хромофоры  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NO}$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $>\text{C}=\text{N}-$  и др.), то соединение поглощает свет в ультрафиолетовой области и поэтому является неокрашенным.

Если в молекуле есть сопряженные двойные связи (хромофоры  $-\text{N}=\text{N}-$  в сопряженной системе, хиноидная структура и др.), то соединение поглощает свет в видимой области спектра, т. е. имеет окраску.

**Ауксохромы** – это атомы или группы атомов (электронодонорные заместители), которые усиливают действие хромофоров, если присутствуют совместно с ними.

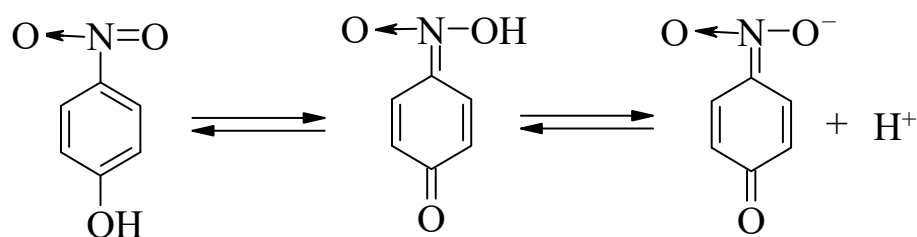
Ауксохромами являются группы  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  и все их производные, где атом водорода заменяется на какой-либо углеводородный радикал  $\text{R}$ , а также атомы галогенов  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ , входящие в состав органического соединения.

Изменение окраски индикатора связано с изменением структуры молекулы вследствие таутомерии.

**Таутомерия** – это один из видов изомерии, при которой изомеры легко и обратимо переходят друг в друга.

Структура молекулы меняется за счет внутримолекулярной перегруппировки, что приводит к исчезновению одних хромофоров и появлению других, следовательно, окраска соединения также меняется. Равновесие таутометризации смещается при изменении значения  $\text{pH}$  раствора.

Рассмотрим основные положения этой теории на примере индикатора *n*-нитрофенола. Запишем равновесие таутометризации:



В составе первой структуры присутствует хромофор (нитрогруппа) и ауксохром (группа  $-\text{OH}$ ). Поскольку двойная связь в хромофоре является изолированной, то эта форма индикатора бесцветна. За счет внутримолекулярной перегруппировки может образоваться изомер, в составе которого есть другой хромофор – хиноидная структура, содержащая сопряженные двойные связи, что вызывает появление желтой окраски.

Таким образом, хромофорная теория индикаторов объясняет, почему разные формы индикатора имеют различную окраску, но не дает ответа на вопрос, почему равновесие таутометризации смещается при изменении значения pH раствора.

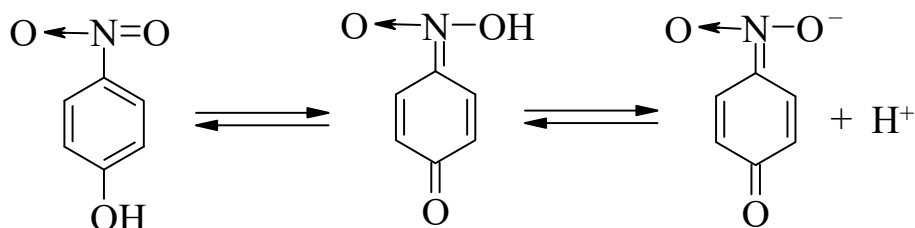
*Ионно-хромофорная теория индикаторов.* В настоящее время используется ионно-хромофорная теория индикаторов, которая объединяет в себе обе более ранние теории, поскольку они удачно дополняют друг друга.

Основные положения теории:

1) в растворах кислотно-основных индикаторов существуют два сопряженных равновесия – равновесие диссоциации и равновесие таутомеризации;

2) изменение окраски индикатора при изменении pH раствора связано со смещением равновесия диссоциации, которое сопровождается одновременным изменением структуры индикатора.

Так, в растворе *n*-нитрофенола устанавливаются равновесия



При добавлении к этому раствору кислоты равновесие диссоциации смещается влево, что вызывает смещение равновесия таутомеризации в сторону бесцветной формы индикатора. Если же добавить к раствору щелочь, которая связывает ионы  $\text{H}^+$ , то равновесие диссоциации сместится вправо и равновесие таутомеризации тоже, поэтому в растворе будет преобладать желтая ионизированная форма индикатора.

### ***Основное уравнение теории индикаторов***

Запишем в общем виде сопряженное равновесие, которое устанавливается в растворе индикатора, являющегося слабой кислотой:



где  $\text{HInd}^0$  – кислотная форма индикатора (существует в кислой среде);  $\text{Ind}^-$  – основная форма индикатора (существует в щелочной среде).

Первое равновесие характеризуется константой таутомеризации  $K_I$ :

$$K_I = \frac{[\text{HInd}]}{[\text{HInd}^0]}.$$

Второе равновесие характеризуется константой ионизации  $K_{II}$ :

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

Суммарная константа сопряженного равновесия равна произведению констант:

$$K = K_I \cdot K_{II}.$$

Отсюда

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}_0]} = \frac{[\text{H}^+] C_{\text{осн. ф.}}}{C_{\text{кисл. ф.}}},$$

где  $K$  – кажущаяся константа диссоциации индикатора;  $C_{\text{осн. ф.}}$  и  $C_{\text{кисл. ф.}}$  – концентрации основной и кислотной форм индикатора.

Выразим равновесную концентрацию ионов  $\text{H}^+$ :

$$[\text{H}^+] = K \frac{C_{\text{кисл. ф.}}}{C_{\text{осн. ф.}}}.$$

Прологарифмируем и поменяем знаки на обратные:

$$\text{pH} = \text{p}K - \lg \frac{C_{\text{кисл. ф.}}}{C_{\text{осн. ф.}}},$$

где  $\text{p}K = -\lg K$ .

Полученное выражение называется *основным уравнением теории индикаторов*. Это уравнение отражает зависимость между окраской индикатора, которая обусловлена отношением концентраций

по-разному окрашенных форм  $\left( \frac{C_{\text{кисл. ф.}}}{C_{\text{осн. ф.}}} \right)$ , и величиной pH раствора.

### 5.2.2. Основные количественные характеристики индикаторов

Кисотно-основные индикаторы имеют ряд количественных характеристик, которые приводятся в справочной литературе и

используются с целью выбора индикатора для фиксирования конечной точки титрования. Важнейшими из них являются интервал перехода индикатора и показатель титрования.

**Интервал перехода индикатора** ( $\Delta pH$ ) – это интервал значений  $pH$ , в котором индикатор изменяет свою окраску.

Например, двуцветный индикатор метиловый оранжевый имеет интервал перехода

$$\Delta pH = 3,1-4,0.$$

До  $pH = 3,1$  наблюдается красно-розовая окраска, после  $pH = 4,0$  – желтая, а при  $pH = 3,1-4,0$  происходит постепенное изменение цвета индикатора.

Для одноцветного индикатора фенолфталеина интервал перехода составляет

$$\Delta pH = 8,2-10,0.$$

При этом до  $pH = 8,2$  существует бесцветная форма индикатора, а после  $pH = 10,0$  – форма, имеющая малиновую окраску.

Выведем выражение для интервала перехода двуцветного индикатора. Человеческий глаз не видит окраску той формы индикатора, концентрация которой в 10 раз меньше, чем концентрация другой формы. Следовательно, при отношении концентраций по-разному окрашенных кислотной и основной форм

$$\frac{C_{\text{кисл. ф}}}{C_{\text{осн. ф}}} = \frac{1}{10}$$

не видна окраска кислотной формы, а при отношении концентраций

$$\frac{C_{\text{кисл. ф}}}{C_{\text{осн. ф}}} = \frac{10}{1}$$

не видна окраска основной формы индикатора.

Подставив эти значения в основное уравнение теории индикаторов, получаем выражение для интервала перехода *двуцветного* индикатора:

$$\Delta pH = pK \pm 1.$$

Если отношение концентраций двух форм индикатора находится в интервале

$$\frac{1}{10} < \frac{C_{\text{кисл. ф}}}{C_{\text{осн. ф}}} < \frac{10}{1},$$

то наблюдается смешанная окраска, обусловленная наложением двух цветов.

Таким образом, чаще всего интервал перехода двуцветного индикатора составляет  $\approx 2$  ед. pH. Надо отметить, что индикаторы с более узкими интервалами перехода являются наиболее ценными.

Интервал перехода *одноцветного* индикатора зависит от концентрации индикатора в растворе, поэтому применять такие индикаторы менее удобно.

**Показатель титрования индикатора (pT)** – это значение pH, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски индикатора.

Показатель титрования, как правило, находится посередине интервала перехода индикатора, поэтому для двуцветных индикаторов

$$pT \approx pK_{\text{HInd}}.$$

Для одноцветного индикатора выражение для показателя титрования имеет более сложный вид:

$$pT = pK - \lg C_0 + \lg C',$$

где  $C_0$  – общая концентрация индикатора в растворе;  $C'$  – минимально различимая глазом концентрация окрашенной формы индикатора.

Следовательно, чем больше концентрация индикатора  $C_0$ , тем ниже значение pH появления окраски, поэтому при использовании одноцветных индикаторов надо точно выдерживать рекомендуемое количество индикатора. При проведении параллельного титрования нескольких аликвот анализируемого раствора нужно добавлять одинаковое количество индикатора к каждой аликвоте.

Следует отметить, что табличные значения pT индикаторов используют для расчета индикаторных ошибок всех типов: водородной, гидроксидной, кислотной, основной и солевой.

### 5.2.3. Универсальные и смешанные индикаторы

Помимо индивидуальных кислотно-основных индикаторов, в практике проведения химико-аналитических работ нашли применение также универсальные и смешанные индикаторы, которые представляют собой смеси индикаторов и красителей.

**Универсальный индикатор** – это смесь нескольких индикаторов (обычно более трех), которая непрерывно изменяет окраску в широком интервале значений pH.

Например, при растворении 0,125 г тринитробензола, 0,0355 г фенолфталеина, 0,030 г крезолфталеина, 0,085 г метилового оранжевого и 0,050 г пентаметоксикрасного в 1 л метанола получается смешанный индикатор, который непрерывно изменяет окраску в интервале значений pH от 1,2 до 12,7.

Универсальные индикаторы чаще всего используются для приближенного определения значения pH растворов. Примером может служить универсальная индикаторная бумага.

**Смешанные индикаторы** – это смеси двух индикаторов или индикатора и инертного красителя. Переход окраски у них более контрастный, а интервал перехода более узкий. Так, если у индивидуальных кислотно-основных индикаторов интервал перехода окраски составляет  $\approx 2$  ед. pH, то у смешанных индикаторов он равен 0,1–0,2 ед. pH. Высокая контрастность и узкий интервал перехода являются важным преимуществом смешанных индикаторов по сравнению с индивидуальными. Например, окраска индивидуального индикатора меняется от желтой к красной, т. е. переход окраски недостаточно контрастен. Если к такому индикатору добавить синий нейтральный краситель, то при изменении pH раствора будет наблюдаться контрастный переход окраски от зеленой к фиолетовой через промежуточный нейтральный серый цвет. Кроме того, переход окраски некоторых индикаторов плохо различим при искусственном освещении. Так, если к метиловому оранжевому добавить краситель метиленовый синий, то переход станет более заметным.

При слабовыраженном скачке кривой титрования (величина скачка меньше 2 ед. pH) рекомендуется для повышения точности использовать смешанные индикаторы, которые имеют гораздо более узкий интервал перехода ( $\Delta \text{pH} = 0,1\text{--}0,2$  ед. pH).

#### 5.2.4. Кривые кислотно-основного титрования

**Кривая кислотно-основного титрования** – это графическая зависимость значения pH раствора от количества добавленного титранта. Количество добавленного титранта может быть выражено как:

- 1) объем прибавленного титранта  $V(R)$ , мл;
- 2) степень оттитрованности вещества  $\tau$ , % или доли ед.;

3) количество моль эквивалента титранта  $R$ , приходящееся на 1 моль экв титруемого вещества  $X$  (это особенно удобно при построении кривых титрования многоосновных кислот и их солей, многокислотных оснований и их солей).

До построения кривой титрования целесообразно нанести на координатную сетку еще две линии – линию нейтральности и линию эквивалентности.

**Линия нейтральности** проводится параллельно оси абсцисс от точки, соответствующей значению  $pH = 7$ .

**Линия эквивалентности** проводится параллельно оси ординат от точки, соответствующей эквивалентному количеству титранта.

Эквивалентный объем титранта находится по закону эквивалентов, исходя из заданных концентраций титруемого вещества  $X$  и титранта  $R$  и начального объема титруемого раствора:

$$V_{\text{экв}}(R) = \frac{C_0 \left( \frac{1}{z} X \right) \cdot V_0(X)}{C_0 \left( \frac{1}{z} R \right)}.$$

Для упрощения расчетов можно не учитывать разбавление раствора в процессе титрования, а также использовать концентрации, а не активности.

#### **Факторы, влияющие на величину скачка кривой титрования**

При кислотно-основном титровании на величину скачка влияют следующие факторы:

1) концентрации титруемого вещества и титранта: чем больше концентрации реагентов, тем больше величина скачка;

2) сила электролита: чем сильнее кислота или основание, тем больше величина скачка. Скачок наблюдается, если

$$K \geq 10^{-8} - 10^{-7} \quad (pK \leq 7-8)$$

или

$$K \cdot C \geq 10^{-10} - 10^{-11};$$

3) температура: чем выше температура, тем меньше величина скачка, поэтому в кислотно-основном титровании всегда проводят титрование при комнатной температуре, горячие и теплые растворы не титруют.

### ***Правило выбора кислотно-основного индикатора***

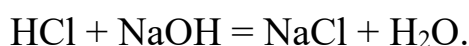
В идеальном случае индикатор должен изменять свою окраску в точке эквивалентности, однако на практике обычно достаточно того, чтобы индикатор изменил цвет при добавлении одной последней капли титранта вблизи нее. Таким образом, индикатор должен изменить свой цвет, когда происходит скачок титрования. Отсюда следует ***правило выбора индикатора***: интервал перехода индикатора ( $\Delta pH$ ) должен полностью или частично укладываться в пределы скачка кривой титрования, или показатель титрования ( $pT$ ) индикатора должен лежать в пределах скачка кривой титрования.

Чем ближе значения  $pT$  и  $pH_{т.э.}$ , тем меньше погрешность титрования. Если  $pT \neq pH_{т.э.}$ , то конечная точка титрования и точка эквивалентности не совпадают между собой, поэтому возникает дополнительная погрешность результата анализа – индикаторная ошибка титрования.

### **5.2.5. Расчет кривых титрования кислот**

#### ***Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием***

Рассмотрим расчет кривой титрования сильной кислоты сильным основанием на примере титрования хлороводородной кислоты щелочью. При титровании проходит реакция



*Состав раствора в различные моменты титрования и формулы для расчета pH*

1. До начала титрования в растворе находится HCl в начальной концентрации, pH определяется диссоциацией сильной кислоты, поэтому

$$pH = -\lg[H^+]_{нач.}$$

2. До точки эквивалентности в растворе находятся неоттитрованная HCl и продукты реакции NaCl и H<sub>2</sub>O. Чем больше щелочи добавлено, тем меньше кислоты остается и тем больше продуктов образуется. Величина pH определяется диссоциацией сильной кислоты, которая присутствует в остаточной концентрации:

$$pH = -\lg[H^+]_{ост.}$$

3. В точке эквивалентности в растворе находятся только продукты реакции  $\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В этом случае величина  $\text{pH}$  определяется автопротолизом  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$\text{pH} = 7.$$

4. После точки эквивалентности в растворе находятся продукты реакции  $\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также избыток титранта  $\text{NaOH}$ . Значение  $\text{pH}$  определяется диссоциацией сильного основания:

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-]_{\text{изб.}}$$

**Пример 5.9.** Рассчитать и построить кривую титрования 50 мл 0,12 н. раствора  $\text{HCl}$  0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  с учетом разбавления раствора при титровании. Выбрать индикатор для проведения титрования.

*Решение.* По закону эквивалентов

$$C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})_{\text{т.э.}}$$

рассчитаем эквивалентный объем титранта  $V(\text{NaOH})_{\text{т.э.}}$ :

$$V(\text{NaOH})_{\text{т.э.}} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{C(\text{NaOH})} = \frac{0,12 \cdot 50}{0,1} = 60 \text{ мл.}$$

*До начала титрования.* В этой точке значение  $\text{pH}$  раствора равно

$$\text{pH} = -\lg 0,12 = 0,92.$$

*До точки эквивалентности:* рассчитаем  $\text{pH}$  раствора в нескольких точках кривой титрования. Для этого необходимо задать количество добавленного титранта в каждой точке:

– добавлено 50% от эквивалентного объема  $\text{NaOH}$ , т. е.

$$60 \text{ мл} \cdot 0,5 = 30 \text{ мл,}$$

тогда

$$\text{pH} = -\lg \frac{0,12 \cdot 50 - 0,1 \cdot 30}{50 + 30} = 1,43;$$

– добавлено 90%  $\text{NaOH}$ :

$$60 \text{ мл} \cdot 0,9 = 54 \text{ мл;}$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{0,12 \cdot 50 - 0,1 \cdot 54}{50 + 54} = 2,24;$$

– добавлено 99% NaOH:

$$60 \text{ мл} \cdot 0,99 = 59,4 \text{ мл};$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{0,12 \cdot 50 - 0,1 \cdot 59,4}{50 + 59,4} = 3,26;$$

– добавлено 99,9% NaOH (*точка начала скачка*):

$$60 \text{ мл} \cdot 0,999 = 59,94 \text{ мл};$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{0,12 \cdot 50 - 0,1 \cdot 59,94}{50 + 59,94} = 4,26.$$

Запишем значение pH раствора *в точке эквивалентности*, когда добавлено 100% NaOH, т. е. 60 мл:

$$\text{pH} = 7.$$

*После точки эквивалентности*: рассчитаем pH раствора в нескольких точках кривой титрования. Для этого необходимо задать количество добавленного титранта в каждой точке:

– добавлено 100,1% от эквивалентного объема NaOH (*точка конца скачка*):

$$60 \text{ мл} \cdot 1,001 = 60,06 \text{ мл};$$

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{0,1 \cdot 60,06 - 0,12 \cdot 50}{50 + 60,06} = 9,74;$$

– добавлено 101% NaOH:

$$60 \text{ мл} \cdot 1,01 = 60,6 \text{ мл};$$

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{0,1 \cdot 60,6 - 0,12 \cdot 50}{50 + 60,6} = 10,73;$$

– добавлено 110% NaOH:

$$60 \text{ мл} \cdot 1,10 = 66 \text{ мл};$$

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{0,1 \cdot 66 - 0,12 \cdot 50}{50 + 66} = 11,71.$$

Сведем полученные данные в табл. 5.2. По полученным данным построим кривую титрования в координатах pH –  $V(\text{NaOH})$ , мл (рис. 5.1). Кривую титрования можно построить также в координатах pH –  $\tau$ , %.

Таблица 5.2

**Изменение рН при добавлении 0,1 н. NaOH к 50 мл 0,12 н. HCl**

| Степень оттитрованности $\tau$ , % | $V(\text{NaOH})$ , мл | рН    | Название точки       |
|------------------------------------|-----------------------|-------|----------------------|
| 0                                  | 0                     | 0,92  | До начала титрования |
| 50                                 | 30                    | 1,43  | –                    |
| 90                                 | 54                    | 2,24  | –                    |
| 99                                 | 59,4                  | 3,26  | –                    |
| 99,9                               | 59,94                 | 4,26  | Т. н. с.             |
| 100                                | 60                    | 7     | Т. э.                |
| 100,1                              | 60,06                 | 9,74  | Т. к. с.             |
| 101                                | 60,6                  | 10,73 | –                    |
| 110                                | 66                    | 11,71 | –                    |

Для того чтобы подобрать индикатор, определим границы скачка кривой титрования:

$$\text{pH} = 4,26 - 9,76.$$

В данном случае для фиксирования конечной точки титрования могут подойти многие индикаторы, изменяющие окраску в этом интервале значений рН: метиловый красный ( $\Delta\text{pH} = 4,4 - 6,2$ ); лакмус ( $\Delta\text{pH} = 5,0 - 8,0$ ); *n*-нитрофенол ( $\Delta\text{pH} = 5,6 - 7,6$ ); фенолфталеин ( $\Delta\text{pH} = 8,0 - 9,8$ ).

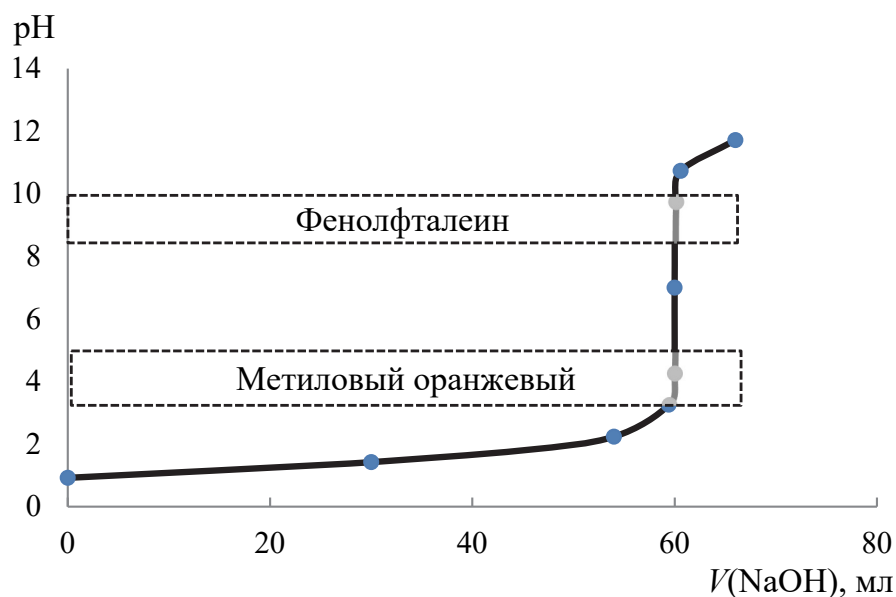
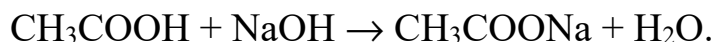


Рис. 5.1. Кривая титрования 50 мл 0,12 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NaOH (построена с учетом разбавления раствора при титровании)

**Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием**

Рассмотрим расчет кривой титрования слабой кислоты сильным основанием на примере титрования уксусной кислоты щелочью. При титровании проходит реакция



*Состав раствора в различные моменты титрования и формулы для расчета pH*

1. До начала титрования в растворе находится  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в начальной концентрации, pH определяется диссоциацией слабой кислоты, поэтому

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\lg C_{\text{кисл}}.$$

2. До точки эквивалентности в растворе находятся неоттитрованная  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ее соль  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , т. е. буферный раствор. Величина pH определяется присутствием буферной системы, состоящей из слабой кислоты и ее соли:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}.$$

В буферном растворе отношение концентраций компонентов всегда равно отношению количества молей компонентов, поскольку они находятся в одном и том же объеме раствора:

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = \frac{n_{\text{кисл}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot n_{\text{соли}}} = \frac{n_{\text{кисл}}}{n_{\text{соли}}}.$$

Для упрощения расчета можно подставить в выражение под знаком логарифма отношение количества молей неоттитрованной кислоты к количеству молей образовавшейся соли.

В том случае когда не учитывается разбавление раствора и концентрации слабой кислоты и щелочи равны:

$$C^0_{\text{кисл}} = C^0_{\text{щел}},$$

отношение концентраций веществ под знаком логарифма можно заменить отношением объемов неоттитрованной кислоты и добавленной щелочи:

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = \frac{V_{\text{кисл (ост)}}}{V_{\text{щел (доб)}}}.$$

3. В точке эквивалентности в растворе находится соль слабой кислоты  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , анион которой является слабым анионным основанием. Значение pH рассчитывается по формуле

$$\begin{aligned}\text{pH} &= 14 - \frac{1}{2}\text{p}K_b + \frac{1}{2}\lg C_{\text{осн}} = 14 - \frac{1}{2}(14 - \text{p}K_a) + \frac{1}{2}\lg C(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \\ &= 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_a + \frac{1}{2}\lg C_{\text{соли}}.\end{aligned}$$

Таким образом, при титровании слабой кислоты щелочью точка эквивалентности находится в щелочной области.

В тех случаях когда не учитывается разбавление раствора в процессе титрования и концентрации слабой кислоты и щелочи равны, для расчета величины pH можно воспользоваться следующим допущением:

$$C_{\text{соли}} = C_{\text{кисл}}^0.$$

4. После точки эквивалентности в растворе находятся  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и избыток титранта  $\text{NaOH}$ . Сильное основание  $\text{NaOH}$  подавляет диссоциацию слабого основания  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , поэтому значение pH определяется диссоциацией сильного основания:

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-]_{\text{изб.}}$$

**Пример 5.10.** Рассчитать и построить кривую титрования раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $C = 0,15$  моль/л) раствором  $\text{NaOH}$  ( $C = 0,15$  моль/л) без учета разбавления раствора в процессе титрования.  $V^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 100$  мл;  $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$ . Выбрать индикатор для проведения титрования.

**Решение.** Поскольку концентрации реагирующих веществ равны, то по закону эквивалентов эквивалентный объем титранта  $V(\text{NaOH})_{\text{т.э}}$  равен начальному объему раствора титруемого вещества:

$$V(\text{NaOH})_{\text{т.э}} = 100 \text{ мл.}$$

Рассчитаем pH раствора в основных точках кривой титрования:

*До начала титрования:*

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2}\lg 0,15 = 2,79.$$

*В точке начала скачка* (добавлено 99,9 мл  $\text{NaOH}$ ):

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,1}{99,9} = 7,76.$$

В точке эквивалентности (добавлено 100 мл NaOH):

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,76 + \frac{1}{2} \lg 0,15 = 8,97.$$

В точке конца скачка (добавлено 100,1 мл NaOH):

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{0,15 \cdot 100,1 - 0,15 \cdot 100}{100} = 10,18.$$

Сведем полученные данные в табл. 5.3.

Таблица 5.3

**Изменение pH при добавлении 0,15 н. NaOH к 100 мл 0,15 н. CH<sub>3</sub>COOH**

| $V(\text{NaOH}), \text{мл}$ | pH    | Название точки       |
|-----------------------------|-------|----------------------|
| 0                           | 2,79  | До начала титрования |
| 99,9                        | 7,76  | Т. н. с.             |
| 100                         | 8,97  | Т. э.                |
| 100,1                       | 10,18 | Т. к. с.             |

По полученным данным построим кривую титрования в координатах pH –  $V(\text{NaOH}), \text{мл}$  (рис. 5.2).

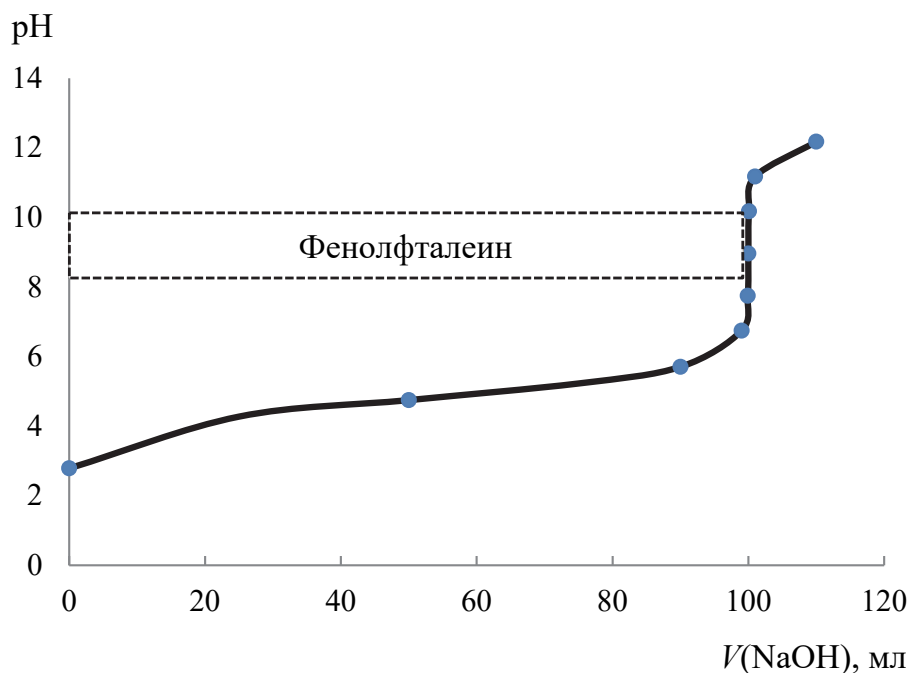


Рис. 5.2. Кривая титрования 100 мл 0,15 н. раствора CH<sub>3</sub>COOH 0,15 н. раствором NaOH (построена без учета разбавления раствора при титровании)

Поскольку скачок кривой титрования находится в интервале

$$\text{pH} = 7,76\text{--}10,18,$$

то для фиксирования конечной точки титрования в данном случае подходит индикатор фенолфталеин ( $\text{pT} = 9$ ). Индикатор метиловый оранжевый ( $\text{pT} = 4$ ) в данном случае применять нельзя, так как он изменяет окраску в кислой среде.

### 5.2.6. Титрование многоосновных кислот

Титрование многоосновных кислот может протекать ступенчато (например,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и др.) либо сразу по всем ступеням (например,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др.).

*Количество точек эквивалентности* зависит от отношения ступенчатых констант диссоциации кислоты. Если

$$\frac{K_{a,1}}{K_{a,2}} > 10^4, \text{ или } \text{p}K_{a,2} - \text{p}K_{a,1} > 4,$$

то первая и вторая точки эквивалентности располагаются на кривой титрования раздельно, т. е. многоосновная кислота титруется ступенчато. Если же

$$\frac{K_{a,1}}{K_{a,2}} < 10^4, \text{ или } \text{p}K_{a,2} - \text{p}K_{a,1} < 4,$$

то первая и вторая точки эквивалентности совпадают, т. е. многоосновная кислота титруется сразу по двум ступеням.

*Количество скачков* на кривой титрования зависит не только от числа точек эквивалентности, но и от численных значений констант диссоциации многоосновной кислоты. Так, при соблюдении условия

$$K_a > 10^{-7}\text{--}10^{-8}, \text{ или } \text{p}K_a < 7\text{--}8,$$

скачок наблюдается, а при малых значениях констант

$$K_a < 10^{-7}\text{--}10^{-8}, \text{ или } \text{p}K_a > 7\text{--}8,$$

скачок отсутствует.

**Пример 5.11.** Сколько точек эквивалентности и сколько скачков будет наблюдаться на кривых титрования щавелевой кислоты, фосфорной кислоты?

*Решение.* Выпишем из справочника значения  $\text{p}K_a$  для  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :

$$\text{p}K_{a,1} = 1,25; \text{p}K_{a,2} = 4,27.$$

Найдем разность этих значений:

$$pK_{a,2} - pK_{a,1} = 4,27 - 1,25 = 3,02.$$

Поскольку  $3,02 < 4$ , то на кривой титрования  $H_2C_2O_4$  будет наблюдаться одна точка эквивалентности, соответствующая оттитровыванию кислоты по двум ступеням сразу. Значения  $pK_a$  не превышают 7–8, поэтому скачок при этой точке эквивалентности будет наблюдаться.

Таким образом, на кривой титрования щавелевой кислоты будет наблюдаться одна точка эквивалентности и один скачок.

Выпишем из справочника значения  $pK_a$  для  $H_3PO_4$ :

$$pK_{a,1} = 2,15; pK_{a,2} = 7,21; pK_{a,3} = 12,3.$$

Найдем разности значений:

$$pK_{a,2} - pK_{a,1} = 7,21 - 2,15 = 5,06;$$

$$pK_{a,3} - pK_{a,2} = 12,3 - 7,21 = 5,09.$$

Поскольку в обоих случаях соблюдается условие  $\Delta pK_a > 4$ , то первая и вторая точки эквивалентности располагаются на кривой титрования раздельно, вторая и третья – тоже. Значит, на кривой титрования фосфорной кислоты будут наблюдаться три точки эквивалентности, соответствующих ступенчатому оттитровыванию кислоты.

Рассмотрим величины  $pK_a$  для выяснения вопроса о количестве скачков. Поскольку  $pK_{a,1} = 2,15$ , то первый скачок будет наблюдаться. Значение  $pK_{a,2} = 7,21$  указывает на то, что второй скачок еще будет наблюдаться, хотя и слабо выраженный. Третий скачок на кривой титрования вообще отсутствует, так как  $pK_{a,3} = 12,3 > 7-8$ .

Таким образом, на кривой титрования фосфорной кислоты должно наблюдаться три точки эквивалентности и два скачка.

Рассмотрим расчет **кривой титрования многоосновной кислоты сильным основанием** на примере титрования фосфорной кислоты щелочью NaOH. При титровании последовательно проходят реакции:



*Состав раствора в различные моменты титрования и формулы для расчета pH*

1. До начала титрования в растворе находится кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в начальной концентрации, pH определяется ее диссоциацией. Поскольку  $K_{a,1} \gg K_{a,2} \gg K_{a,3}$ , то можно пренебречь диссоциацией кислоты по второй и третьей ступеням и рассматривать  $\text{H}_3\text{PO}_4$  как основную кислоту. Тогда значение pH рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a,1} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}}$$

2. До 1-й точки эквивалентности в растворе протекает реакция (5.20), поэтому в нем находятся неоттитрованная  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и ее соль  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , т. е. буферный раствор. Величина pH определяется присутствием буферной системы, состоящей из слабой кислоты и ее соли:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,1} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$$

3. В 1-й точке эквивалентности в растворе находится соль  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , которая является амфолитом, поэтому значение pH рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a,1} + \text{p}K_{a,2}}{2}$$

4. До 2-й точки эквивалентности в растворе протекает реакция (5.21), поэтому в нем находятся неоттитрованная соль  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и продукт реакции  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , т. е. буферный раствор. Величина pH определяется присутствием буферной системы, состоящей из двух солей многоосновной кислоты разной степени замещенности:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,2} - \lg \frac{C(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{C(\text{HPO}_4^{2-})}$$

5. Во 2-й точке эквивалентности в растворе находится соль  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , которая является амфолитом, поэтому значение pH рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a,2} + \text{p}K_{a,3}}{2}$$

6. До 3-й точки эквивалентности в растворе протекает реакция (5.22), поэтому в нем находятся неоттитрованная соль  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и

продукт реакции  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , т. е. буферный раствор. Величина pH определяется присутствием буферной системы, состоящей из двух солей многоосновной кислоты разной степени замещенности:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,3} - \lg \frac{C(\text{HPO}_4^{2-})}{C(\text{PO}_4^{3-})}.$$

7. В 3-й точке эквивалентности в растворе находится соль  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , анион которой  $\text{PO}_4^{3-}$  представляет собой слабое анионное основание. Значение pH раствора рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{a,3} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

8. После 3-й точки эквивалентности в растворе находятся  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и избыток титранта NaOH. Сильное основание NaOH подавляет диссоциацию слабого основания  $\text{PO}_4^{3-}$ , поэтому значение pH определяется диссоциацией сильного основания:

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-]_{\text{изб.}}$$

**Пример 5.12.** Рассчитать значения pH в первой и второй точках эквивалентности на кривой титрования фосфорной кислоты раствором NaOH. Выбрать индикаторы для проведения титрования. Значения показателей констант ионизации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  равны:  $\text{p}K_{a,1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,15$ ;  $\text{p}K_{a,2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,21$ ;  $\text{p}K_{a,3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 12,3$ .

*Решение.* Поскольку в 1-й точке эквивалентности в растворе находится амфолит  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , то значение pH равно

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a,1} + \text{p}K_{a,2}}{2} = \frac{2,15 + 7,21}{2} = 4,68.$$

Во 2-й точке эквивалентности в растворе находится амфолит  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и значение pH равно

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a,2} + \text{p}K_{a,3}}{2} = \frac{7,21 + 12,3}{2} = 9,76.$$

Для фиксирования 1-й конечной точки титрования лучше всего подойдут индикаторы, в интервал перехода которых попадает значение  $\text{pH} = 4,68$ , например конго красный ( $\Delta\text{pH} = 3,0\text{--}5,2$ ), бромкрезоловый синий ( $\Delta\text{pH} = 3,8\text{--}5,4$ ), 2,5-динитрофенол ( $\Delta\text{pH} = 4,0\text{--}5,4$ ) и др. Однако на практике чаще всего используют широко распространенный индикатор метиловый оранжевый ( $\Delta\text{pH} = 3,1\text{--}4,0$ ). При этом индикаторная ошибка бывает незначительной.

Для фиксирования 2-й конечной точки титрования лучше всего подойдут индикаторы, в интервал перехода которых попадает значение  $\text{pH} = 9,76$ , например *o*-крезолфталеин ( $\Delta\text{pH} = 8,2\text{--}9,8$ ), фенолфталеин ( $\Delta\text{pH} = 8,2\text{--}10,0$ ), тимолфталеин ( $\Delta\text{pH} = 9,3\text{--}10,5$ ) и др. На практике чаще всего выбирают фенолфталеин.

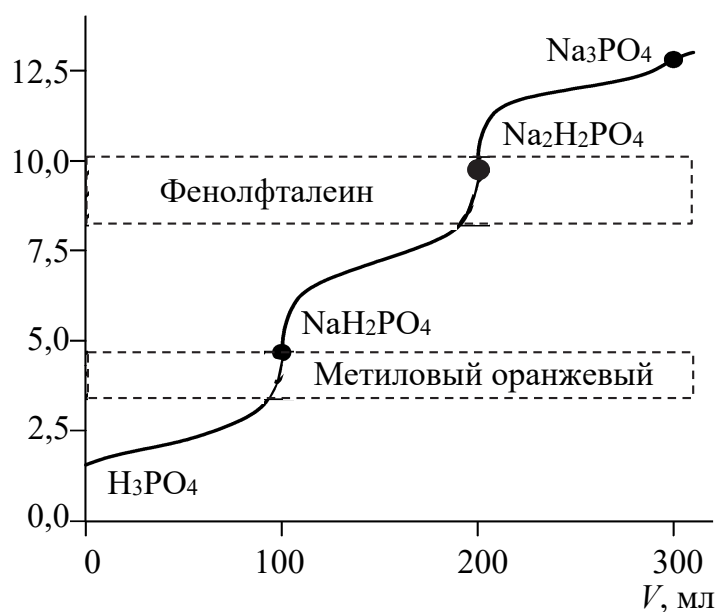


Рис. 5.3. Кривая титрования  $\text{H}_3\text{PO}_4$  раствором  $\text{NaOH}$

Таким образом, в присутствии метилового оранжевого  $\text{H}_3\text{PO}_4$  можно оттитровать по первой ступени, т. е. как одноосновную кислоту. В присутствии фенолфталеина фосфорную кислоту можно оттитровать по двум ступеням, т. е. как двухосновную кислоту. Оттитровать  $\text{H}_3\text{PO}_4$  как трехосновную кислоту нельзя, так как нет скачка на кривой титрования (рис. 5.3).

### 5.2.7. Титрование смесей кислот

На практике часто возникает задача определения одной кислоты в присутствии другой, отдельного определения или суммарного содержания кислот в смеси. При этом вопрос о количестве точек эквивалентности и скачков на кривой титрования решается так же, как для многоосновных кислот. Единственное отличие кривой титрования смеси кислот от кривой титрования многоосновной кислоты заключается в том, что объемы титранта, которые затрачиваются на достижение каждой из точек эквивалентности, в случае титрования смеси различаются, поскольку в смеси концентрации кислот не равны.

Рассмотрим различные случаи титрования смесей кислот.

### ***Титрование смеси сильных кислот***

Раздельное определение сильных кислот в смеси невозможно, так как они титруются вместе. Можно установить только суммарную концентрацию кислот.

### ***Титрование смеси сильной и слабой кислот***

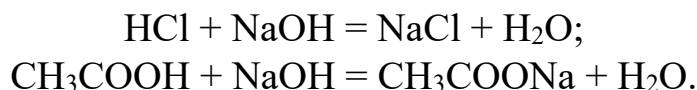
При титровании смеси сильной и слабой кислот сильная кислота подавляет диссоциацию слабой, поэтому сначала оттитровывается сильная кислота, затем – слабая. При этом количество точек эквивалентности и количество скачков на кривой титрования обусловливается величиной константы диссоциации слабой кислоты. В зависимости от этого различают три случая:

- 1)  $K_{\text{HAn}} = 10^{-4} - 10^{-7}$ ;
  - 2)  $K_{\text{HAn}} < 10^{-7}$ , т. е. кислота является очень слабой;
  - 3)  $K_{\text{HAn}} > 10^{-4}$ , т. е. кислота является электролитом средней силы.
- Рассмотрим эти случаи более подробно.

1. Если для слабой кислоты значение константы диссоциации находится в интервале

$$K_{\text{HAn}} = 10^{-4} - 10^{-7}, \text{ или } pK_a = 4 - 7,$$

то на кривой титрования наблюдаются две точки эквивалентности и два скачка, что позволяет проводить раздельное определение кислот в смеси. Например, при титровании смеси хлороводородной HCl и уксусной CH<sub>3</sub>COOH ( $pK_a = 4,76$ ) кислот последовательно протекают реакции:



Состав раствора на различных участках кривой титрования приведен в табл. 5.4.

Таблица 5.4

#### **Состав раствора при титровании смеси HCl и CH<sub>3</sub>COOH раствором NaOH**

| Этап титрования      | Состав раствора                                                                     | Электролиты, определяющие pH                                |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| До начала титрования | HCl <sub>исх</sub> , CH <sub>3</sub> COOH <sub>исх</sub> , H <sub>2</sub> O         | HCl <sub>исх</sub>                                          |
| До 1-й т. э.         | HCl <sub>ост</sub> , NaCl, H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> COOH <sub>исх</sub>    | HCl <sub>ост</sub>                                          |
| 1-я т. э.            | NaCl, H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> COOH <sub>исх</sub>                         | CH <sub>3</sub> COOH <sub>исх</sub>                         |
| До 2-й т. э.         | NaCl, H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> COOH <sub>ост</sub> , CH <sub>3</sub> COONa | CH <sub>3</sub> COOH <sub>ост</sub> , CH <sub>3</sub> COONa |
| 2-я т. э.            | NaCl, H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> COONa                                       | CH <sub>3</sub> COONa                                       |
| После 2-й т. э.      | NaCl, H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> COONa, NaOH <sub>изб</sub>                  | NaOH <sub>изб</sub>                                         |

Примерный вид кривой титрования приведен на рис. 5.4.

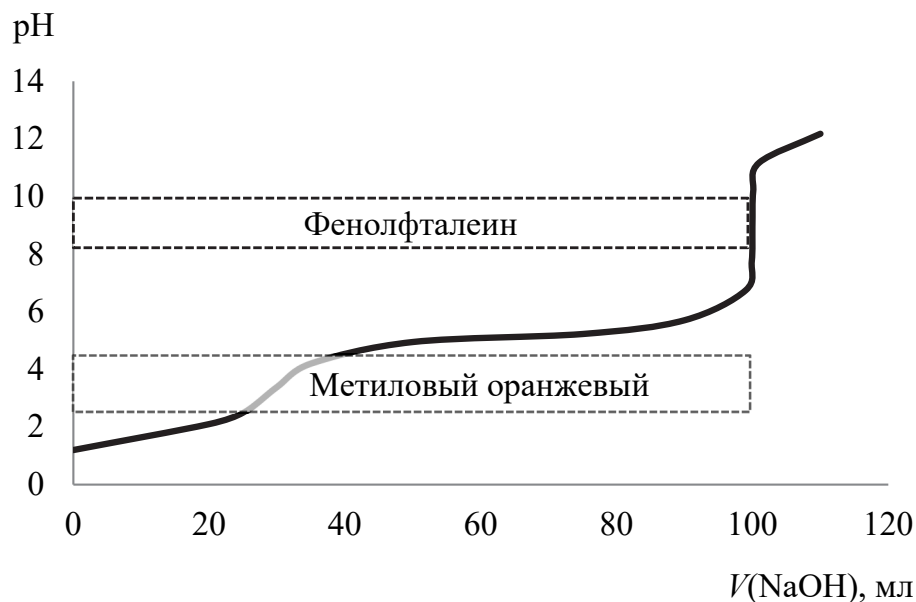


Рис. 5.4. Кривая титрования смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Особенность кривой титрования смеси сильной и слабой кислот заключается в уменьшении скачка титрования сильной кислоты в присутствии слабой кислоты по сравнению с титрованием индивидуальной сильной кислоты. Это обусловлено следующими причинами:

- в 1-й точке эквивалентности в растворе содержится неоттитрованная слабая кислота, поэтому значение  $\text{pH} < 7$ ;
- после 1-й точки эквивалентности в растворе образуется буфер, что не позволяет значению  $\text{pH}$  резко изменяться в процессе титрования.

2. Если для слабой кислоты значение константы диссоциации

$$K_{\text{HAn}} < 10^{-7}, \text{ или } \text{p}K_a > 7,$$

то на кривой титрования наблюдается один скачок, соответствующий оттитровыванию только сильной кислоты, так как отсутствует скачок титрования слабой кислоты.

3. Если для слабой кислоты значение константы диссоциации

$$K_{\text{HAn}} > 10^{-4}, \text{ или } \text{p}K_a < 4,$$

то на кривой титрования наблюдаются одна точка эквивалентности и один скачок, соответствующий оттитровыванию суммы кислот. Раздельное определение кислот в этом случае провести невозможно.

***Титрование смеси слабых кислот***

Смесь двух слабых кислот титруется аналогично многоосновной кислоте. Если соблюдается условие

$$\frac{K_{a,1}}{K_{a,2}} > 10^4,$$

то на кривой титрования будут наблюдаться две точки эквивалентности, соответствующие последовательному оттитровыванию сначала более сильной кислоты с константой диссоциации  $K_{a,1}$ , затем – более слабой кислоты с константой диссоциации  $K_{a,2}$ . Количество скачков зависит от значений этих констант.

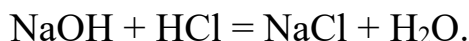
Если разница в силе кислот менее чем четыре порядка, т. е.

$$\frac{K_{a,1}}{K_{a,2}} < 10^4,$$

то на кривой титрования будет наблюдаться одна точка эквивалентности, соответствующая оттитровыванию суммы кислот. Раздельное определение кислот в этом случае провести невозможно.

**5.2.8. Расчет кривых титрования оснований*****Кривая титрования сильного основания сильной кислотой***

Рассмотрим расчет кривой титрования сильного основания сильной кислотой на примере титрования гидроксида натрия хлороводородной кислотой. При титровании проходит реакция



*Состав раствора в различные моменты титрования и формулы для расчета pH*

1. До начала титрования в растворе находится NaOH в начальной концентрации, pH определяется диссоциацией сильного основания:

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-]_{\text{нач.}}$$

2. До точки эквивалентности в растворе находятся неоттитрованная щелочь NaOH и продукты реакции NaCl и H<sub>2</sub>O. Величина pH определяется диссоциацией сильного основания, которое присутствует в остаточной концентрации:

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-]_{\text{ост.}}$$

3. В точке эквивалентности в растворе находятся только продукты реакции  $\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Величина  $\text{pH}$  определяется автопротонизацией воды:

$$\text{pH} = 7.$$

4. После точки эквивалентности в растворе находятся продукты реакции  $\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также избыток титранта  $\text{HCl}$ . Значение  $\text{pH}$  определяется диссоциацией сильной кислоты:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]_{\text{изб.}}$$

**Пример 5.13.** Рассчитать и построить кривую титрования раствора  $\text{NaOH}$  с  $C = 0,15$  моль/л раствором  $\text{HCl}$  с  $C = 0,30$  моль/л и подобрать индикатор. Объем раствора  $\text{NaOH}$  равен 100,00 мл ( $V_0$ ).

*Решение.* По закону эквивалентов:

$$C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{\text{т.э.}} = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}),$$

находим эквивалентный объем титранта  $V(\text{HCl})_{\text{т.э.}}$ :

$$V(\text{HCl})_{\text{т.э.}} = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{C(\text{HCl})} = \frac{0,15 \cdot 100}{0,3} = 50 \text{ мл.}$$

До начала титрования  $\text{pH}$  рассчитывают, исходя из начальной концентрации  $\text{NaOH}$ :

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg 0,15 = 13,88.$$

До точки эквивалентности значения  $\text{pH}$  раствора будут определяться концентрацией неоттитрованного сильного основания. Рассчитаем  $\text{pH}$  раствора в нескольких точках кривой титрования:

– добавлено 50%  $\text{HCl}$ , т. е.

$$50 \text{ мл} \cdot 0,5 = 25 \text{ мл},$$

тогда  $\text{pH}$  равен

$$\text{pH} = -\lg \frac{0,15 \cdot 100 - 0,30 \cdot 25}{100 + 25} = 13,18;$$

– добавлено 90%  $\text{HCl}$ :

$$50 \text{ мл} \cdot 0,9 = 45 \text{ мл};$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{0,15 \cdot 100 - 0,3 \cdot 45}{100 + 45} = 12,18;$$

– добавлено 99%  $\text{HCl}$ :

$$50 \text{ мл} \cdot 0,99 = 49,5 \text{ мл};$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{0,15 \cdot 100 - 0,3 \cdot 49,5}{100 + 49,5} = 11,18;$$

– добавлено 99,9% HCl (*точка начала скачка*):

$$50 \text{ мл} \cdot 0,999 = 49,95 \text{ мл};$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{0,15 \cdot 100 - 0,3 \cdot 49,95}{100 + 49,95} = 10,18.$$

В точке эквивалентности pH раствора определяется автопротолизом воды:

$$\text{pH} = 7.$$

После точки эквивалентности pH определяется избытком добавленного титранта HCl. Рассчитаем pH раствора в нескольких точках кривой титрования:

– добавлено 100,1% HCl (*точка конца скачка*):

$$50 \text{ мл} \cdot 1,001 = 50,05 \text{ мл};$$

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{0,30 \cdot 50,05 - 0,15 \cdot 100}{100 + 50,05} = 3,82;$$

– добавлено 101% HCl:

$$50 \text{ мл} \cdot 1,01 = 50,5 \text{ мл};$$

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{0,30 \cdot 50,5 - 0,15 \cdot 100}{100 + 50,5} = 2,82;$$

– добавлено 110% HCl:

$$50 \text{ мл} \cdot 1,10 = 55 \text{ мл};$$

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{0,30 \cdot 55 - 0,15 \cdot 100}{100 + 55} = 1,82.$$

Сведем полученные данные в табл. 5.5.

Таблица 5.5

**Изменение pH при добавлении 0,30 н. HCl к 100 мл 0,15 н. NaOH**

| Степень<br>оттитрованности $\tau$ , % | $V(\text{HCl})$ , мл | pH    | Название точки       |
|---------------------------------------|----------------------|-------|----------------------|
| 0                                     | 0                    | 13,17 | До начала титрования |
| 50                                    | 25                   | 12,77 | —                    |
| 90                                    | 45                   | 12,02 | —                    |
| 99                                    | 49,5                 | 11,00 | —                    |
| 99,9                                  | 49,95                | 10,00 | Т. н. с.             |
| 100                                   | 50                   | 7,00  | Т. э.                |
| 100,1                                 | 50,05                | 4,00  | Т. к. с.             |
| 101                                   | 50,5                 | 3,00  | —                    |
| 110                                   | 55                   | 2,01  | —                    |

Построим кривую титрования (рис. 5.5). Кривую титрования можно построить также в координатах  $pH - \tau, \%$ .

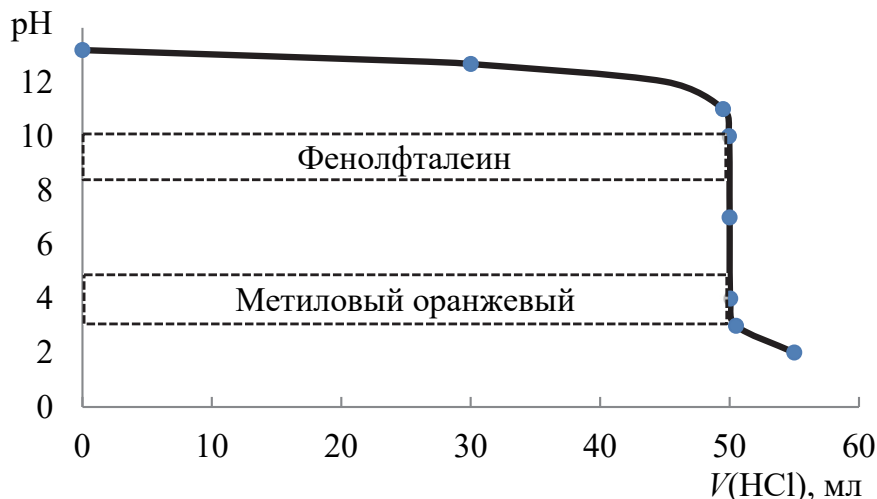
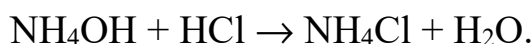


Рис. 5.5. Кривая титрования 100 мл 0,15 н. раствора NaOH 0,30 н. раствором HCl (построена с учетом разбавления раствора в процессе титрования)

Скачок титрования определяется резким изменением  $pH$  от 10,18 до 3,82 при недотитровании или перетитровании на 0,1% соответственно. Правило выбора индикаторов предусматривает, что интервал перехода окраски индикатора должен укладываться в скачок титрования. Используя справочные данные по интервалу перехода окраски индикаторов, предлагаем следующие наиболее часто применяемые индикаторы: метиловый оранжевый (интервал перехода 3,1–4,4;  $pT = 4,0$ ), метиловый красный (интервал перехода 4,2–6,2;  $pT = 5,0$ ), бромтимоловый синий (интервал перехода 6,0–7,6;  $pT = 7,0$ ), фенолфталеин (интервал перехода 8,2–10,0;  $pT = 9,0$ ).

### ***Кривая титрования слабого основания сильной кислотой***

Рассмотрим расчет кривой титрования слабого основания сильной кислотой на примере титрования гидроксида аммония хлороводородной кислотой. При титровании проходит реакция



1. До начала титрования в растворе находится  $NH_4OH$  в начальной концентрации,  $pH$  определяется диссоциацией слабого основания, поэтому

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\lg C_{\text{осн}}.$$

2. До точки эквивалентности в растворе находятся неоттитрованный  $\text{NH}_4\text{OH}$  и его соль  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , т. е. буферный раствор. Величина pH определяется присутствием буферной системы, состоящей из слабого основания и его соли:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}.$$

В буферном растворе отношение концентраций компонентов всегда равно отношению количества молей компонентов, поскольку они находятся в одном и том же объеме раствора:

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = \frac{n_{\text{кисл}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot n_{\text{соли}}} = \frac{n_{\text{кисл}}}{n_{\text{соли}}}.$$

Зная это, можно упростить расчет, подставив отношение количества молей неоттитрованного основания к количеству молей образовавшейся соли в выражение под знаком логарифма.

В тех случаях когда не учитывается разбавление раствора при титровании и концентрации слабого основания и кислоты равны ( $C^0_{\text{осн}} = C^0_{\text{кисл}}$ ), отношение концентраций основания и соли можно заменить отношением объемов неоттитрованного основания и добавленной кислоты:

$$\frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}} = \frac{V_{\text{осн (ост)}}}{V_{\text{кисл (доб)}}}.$$

3. В точке эквивалентности в растворе находится соль слабого основания  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , катион которой является слабой анионной кислотой, поэтому значение pH рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл}} = \frac{1}{2} (14 - \text{p}K_b) - \frac{1}{2} \lg C(\text{NH}_4^+) = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

Таким образом, при титровании слабого основания сильной кислотой точка эквивалентности находится в кислой области.

Для упрощения расчета pH при равенстве концентраций титруемого слабого основания и титранта без учета разбавления раствора в процессе титрования можно воспользоваться допущением

$$C_{\text{соли}} = C^0_{\text{осн}}.$$

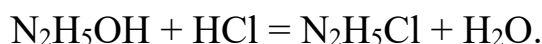
4. После точки эквивалентности в растворе находятся  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и избыток титранта  $\text{HCl}$ . Сильная кислота  $\text{HCl}$  подавляет диссоциацию

слабой кислоты  $\text{NH}_4^+$ , поэтому значение рН определяется диссоциацией сильной кислоты:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]_{\text{изб.}}$$

**Пример 5.14.** Выбрать индикатор для проведения титрования 50 мл водного раствора гидразина ( $C = 0,08$  моль/л) раствором хлороводородной кислоты ( $C = 0,1$  моль/л) с учетом разбавления раствора.

*Решение.* Гидразин в водном растворе является слабым основанием ( $\text{p}K_b = 6,03$ ). Запишем уравнение реакции, протекающей при титровании:



Численное значение  $\text{p}K_b$  показывает, что будет наблюдаться небольшой скачок. Качественный состав раствора и формулы для расчета значения рН на различных этапах титрования приведены в табл. 5.6.

Таблица 5.6

**Состав раствора при титровании  $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$  раствором  $\text{HCl}$**

| Этап титрования      | Состав раствора                                                                | Расчет рН                                                                   |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| До начала титрования | $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$                                                | $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}\text{p}K_b + \frac{1}{2}\lg C_{\text{осн}}$   |
| До т. э.             | $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{ост}}$ и $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ | $\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}$ |
| Т. э.                | $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$                                                | $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}\text{p}K_b - \frac{1}{2}\lg C_{\text{соли}}$   |
| После т. э.          | $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ и $\text{HCl}_{\text{изб}}$                    | $\text{pH} = -\lg C(\text{HCl})_{\text{изб}}$                               |

По закону эквивалентов найдем объем  $\text{HCl}$ , который потребуются для достижения точки эквивалентности:

$$V(\text{HCl})_{\text{т.э.}} = \frac{C(\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot V(\text{N}_2\text{H}_5\text{OH})}{C(\text{HCl})} = \frac{0,08 \cdot 50}{0,1} = 40 \text{ мл.}$$

Рассчитаем рН раствора в точке эквивалентности:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}\text{p}K_b - \frac{1}{2}\lg C_{\text{соли}} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 6,03 - \frac{1}{2}\lg 0,04444 = 4,66.$$

Поскольку значение рН раствора в точке эквивалентности равно 4,66, то для фиксирования конечной точки титрования в данном

случае подходят индикаторы, в интервалы перехода которых попадает это значение: конго красный ( $\Delta \text{pH} = 3,0\text{--}5,2$ ); бромфеноловый синий ( $\Delta \text{pH} = 3,8\text{--}5,4$ ); 2,5-динитрофенол ( $\Delta \text{pH} = 4,0\text{--}5,4$ ); метиловый красный ( $\Delta \text{pH} = 4,2\text{--}6,2$ ).

Вид кривой титрования 50 мл 0,08 раствора гидразина 0,1 н. раствором HCl, рассчитанной по формулам табл. 5.6, с учетом разбавления приведен на рис. 5.6.

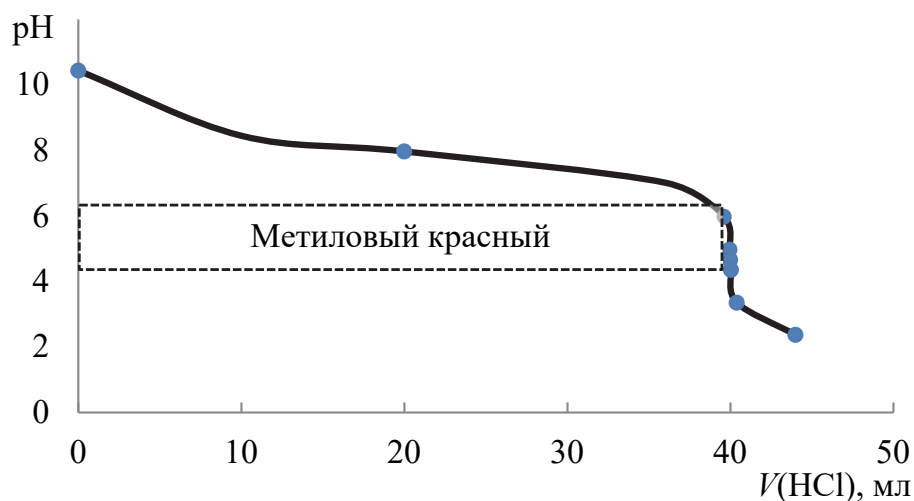


Рис. 5.6. Кривая титрования 50 мл 0,08 н. раствора  $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$  0,1 н. раствором HCl (построена с учетом разбавления раствора при титровании)

### 5.2.9. Титрование многокислотных оснований и смесей оснований

Многокислотные основания титруются аналогично многоосновным кислотам. Для выяснения вопроса о количестве точек эквивалентности и скачков используют *константы основности*.

Так, если

$$\frac{K_{b,1}}{K_{b,2}} > 10^4, \text{ или } \text{p}K_{b,2} - \text{p}K_{b,1} > 4,$$

то 1-я и 2-я точки эквивалентности располагаются на кривой титрования отдельно, т. е. основание титруется ступенчато. Если же

$$\frac{K_{b,1}}{K_{b,2}} < 10^4, \text{ или } \text{p}K_{b,2} - \text{p}K_{b,1} < 4,$$

то 1-я и 2-я точки эквивалентности совпадают, т. е. основание титруется сразу по двум ступеням.

При соблюдении условия

$$K_b > 10^{-7} - 10^{-8}, \text{ или } pK_b < 7-8,$$

скачок наблюдается, а при малых значениях констант

$$K_b < 10^{-7} - 10^{-8}, \text{ или } pK_b > 7-8,$$

скачок отсутствует.

**Пример 5.15.** Сколько точек эквивалентности и сколько скачков будет наблюдаться на кривых титрования водного раствора гексаметилендиамина раствором HCl?

**Решение.** Выпишем из справочника значения  $pK_b$  для гексаметилендиамина:

$$pK_{b,1} = 2,9; pK_{b,2} = 4,0.$$

Найдем разность этих значений:

$$pK_{b,2} - pK_{b,1} = 4,0 - 2,9 = 1,1.$$

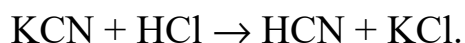
Поскольку  $1,1 < 4$ , то на кривой титрования гексаметилендиамина будет наблюдаться одна точка эквивалентности, соответствующая оттитровыванию основания по двум ступеням сразу. Значения  $pK_b$  не превышают 7–8, поэтому скачок при этой точке эквивалентности будет наблюдаться. Таким образом, на кривой титрования гексаметилендиамина будет одна точка эквивалентности и один скачок.

### 5.2.10. Титрование солей

В кислотно-основном титровании можно титровать только те соли, которые образованы либо достаточно слабым основанием, либо достаточно слабой кислотой. Согласно теории Бренстеда – Лоури, катион слабого основания, входящий в состав соли, представляет собой слабую катионную кислоту, а анион слабой кислоты – слабое анионное основание.

**Кривая титрования соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием**

Рассмотрим расчет кривой титрования соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, на примере титрования цианида калия раствором хлороводородной кислоты. При титровании проходит реакция



*Состав раствора в различные моменты титрования и формулы для расчета рН*

1. До начала титрования в растворе находится соль слабой кислоты KCN, анион которой выступает как слабое анионное основание. Значение рН рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_a + \frac{1}{2}\lg C_{\text{соли}}.$$

2. До точки эквивалентности в растворе находятся неоттитрованная соль KCN и продукт реакции HCN, т. е. образуется буферный раствор. Величина рН определяется присутствием буферной системы, состоящей из слабой кислоты и ее соли:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}.$$

В буферном растворе отношение концентраций компонентов всегда равно отношению количества молей компонентов, поскольку они находятся в одном и том же объеме раствора:

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = \frac{n_{\text{кисл}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot n_{\text{соли}}} = \frac{n_{\text{кисл}}}{n_{\text{соли}}}.$$

Поэтому для упрощения расчета в выражение под знаком логарифма можно подставить отношение количества молей образовавшейся кислоты к количеству молей неоттитрованной соли.

Если концентрации титруемой соли и кислоты-титранта равны ( $C_{\text{соли}}^0 = C_{\text{кисл}}^0$ ) и не учитывается разбавление раствора при титровании, то

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = \frac{V_{\text{кисл (доб)}}}{V_{\text{соли (ост)}}},$$

т. е. отношение концентраций веществ под знаком логарифма можно заменить отношением объемов добавленной сильной кислоты и неоттитрованной соли.

3. В точке эквивалентности в растворе находится слабая кислота HCN, значение рН определяется ее диссоциацией, поэтому

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\lg C_{\text{кисл}}.$$

Таким образом, при титровании соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, точка эквивалентности находится в области  $\text{pH} < 7$ .

Для расчета величины  $\text{pH}$  можно воспользоваться следующим **допущением**: если концентрации титруемой соли и сильной кислоты-титранта равны ( $C^0_{\text{соли}} = C^0_{\text{кисл}}$ ) и не учитывается разбавление раствора при титровании, то концентрация продукта реакции – слабой кислоты  $\text{HAn}$  – равна начальной концентрации титруемой соли:

$$C_{\text{HAn}} = C^0_{\text{соли}}.$$

4. После точки эквивалентности в растворе находятся слабая кислота  $\text{HCN}$  и избыток титранта  $\text{HCl}$ . Сильная кислота  $\text{HCl}$  подавляет диссоциацию слабой кислоты  $\text{HCN}$ , поэтому значение  $\text{pH}$  определяется диссоциацией сильной кислоты:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]_{\text{изб.}}$$

*Прогнозирование возможности титрования соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием.* Согласно теории Бренстеда – Лоури, анион соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием ( $\text{An}^-$ ), представляет собой слабое основание. Для выяснения вопроса о наличии скачка на кривой титрования соли необходимо рассчитать  $\text{p}K_b$  этого основания, зная справочное значение  $\text{p}K_a$  соответствующей кислоты:

$$\text{p}K_b(\text{An}^-) = 14 - \text{p}K_a(\text{HAn}).$$

Затем проверяют соблюдение условия

$$\text{p}K_b(\text{An}^-) < 7-8.$$

Если условие выполняется, то будет наблюдаться скачок. В случае  $\text{p}K_b(\text{An}^-) > 7-8$  скачок на кривой титрования соли отсутствует.

**Пример 5.16.** Будет ли наблюдаться скачок на кривой титрования фенолята натрия?

*Решение.* Фенолят натрия  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$  является солью слабой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{p}K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 10,0$ . Рассчитаем  $\text{p}K_b(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-)$ :

$$\text{p}K_b(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) = 14 - 10,0 = 4 < 7.$$

Следовательно, соль  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$  можно оттитровать сильной кислотой, так как на кривой титрования должен быть выраженный скачок.

***Кривая титрования соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой***

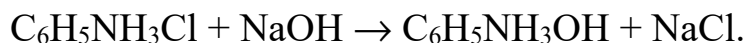
Рассмотрим расчет кривой титрования соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, на примере титрования хлорида фениламмония раствором щелочи.

Эта соль образована слабым основанием анилином (фениламин), в водном растворе которого имеет место равновесие



При взаимодействии гидроксида фениламмония с кислотами образуются соли, содержащие органический катион фениламмоний, например хлорид фениламмония  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ .

При титровании этой соли щелочью проходит реакция



*Состав раствора в различные моменты титрования и формулы для расчета pH*

1. До начала титрования в растворе находится соль слабого основания  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ , катион которой выступает как слабая катионная кислота. Значение pH рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}\text{p}K_b - \frac{1}{2}\lg C_{\text{соли}}.$$

2. До точки эквивалентности в растворе находятся неоттитрованная соль  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$  и продукт реакции  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$ , т. е. образуется буферный раствор. Величина pH определяется присутствием буферной системы, состоящей из слабого основания и его соли:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}.$$

На этом этапе титрования отношение концентраций слабого основания и его соли непрерывно меняется по мере добавления титранта.

В буферном растворе отношение концентраций компонентов всегда равно отношению количества молей компонентов, поскольку они находятся в одном и том же объеме раствора:

$$\frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}} = \frac{n_{\text{осн}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot n_{\text{соли}}} = \frac{n_{\text{осн}}}{n_{\text{соли}}}.$$

Поэтому для упрощения расчета можно подставить в выражение под знаком логарифма отношение количества моль образовавшегося основания к количеству моль неоттитрованной соли.

Если концентрации титруемой соли и щелочи равны ( $C^0_{\text{соли}} = C^0_{\text{щел}}$ ) и не учитывается разбавление раствора при титровании, то

$$\frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}} = \frac{V_{\text{щел (доб)}}}{V_{\text{соли (ост)}}},$$

т. е. отношение концентраций веществ под знаком логарифма можно заменить отношением объемов добавленной щелочи и неоттитрованной соли.

3. В точке эквивалентности в растворе находится слабое основание  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$ , значение pH определяется его диссоциацией:

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}\text{p}K_b + \frac{1}{2}\lg C_{\text{осн}}.$$

Таким образом, при титровании соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, точка эквивалентности находится в щелочной области. Если концентрации титруемой соли и щелочи равны ( $C^0_{\text{соли}} = C^0_{\text{щел}}$ ) и не учитывается разбавление раствора при титровании, то концентрация продукта реакции – слабого основания  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$  – равна начальной концентрации титруемой соли:

$$C_{\text{осн}} = C^0_{\text{соли}}.$$

4. После точки эквивалентности в растворе находятся слабое основание  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$  и избыток титранта NaOH. Щелочь подавляет диссоциацию слабого основания, поэтому значение pH определяется диссоциацией сильного основания NaOH:

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-]_{\text{изб.}}$$

*Прогнозирование возможности титрования соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой.* Согласно теории Бренстеда – Лоури, катион соли  $\text{Kt}^+$  представляет собой слабую кислоту. Для выяснения вопроса о наличии скачка на кривой титрования соли необходимо рассчитать  $\text{p}K_a$  этой кислоты, зная справочное значение  $\text{p}K_b$  соответствующего основания:

$$\text{p}K_a(\text{Kt}^+) = 14 - \text{p}K_b(\text{KtOH}).$$

Затем проверяют соблюдение условия

$$pK_a(Kt^+) < 7-8.$$

Если оно выполняется, то скачок будет, а если  $pK_a(Kt^+) > 7-8$ , то скачок на кривой титрования соли отсутствует.

**Пример 5.17.** Будет ли наблюдаться скачок на кривой титрования соли  $NH_4Cl$ ?

*Решение.* Соль  $NH_4Cl$  образована слабым основанием  $NH_4OH$  с  $pK_b(NH_4OH) = 4,75$ . Рассчитаем значение  $pK_a(NH_4^+)$ :

$$pK_a(NH_4^+) = 14 - 4,75 = 9,25 > 8.$$

Следовательно, соль  $NH_4Cl$  нельзя оттитровать щелочью, так как на кривой титрования соли скачка не будет.

### **Титрование солей многоосновных кислот**

Для выяснения вопроса о возможности титрования солей многоосновных кислот используются те же критерии, что и для самих многоосновных кислот. Так, для прогнозирования числа точек эквивалентности проверяют выполнение условия

$$\frac{K_{a,1}}{K_{a,2}} > 10^4, \text{ или } pK_{a,2} - pK_{a,1} > 4.$$

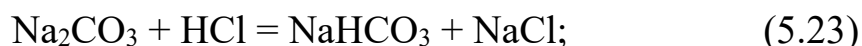
Если оно выполняется, то соль титруется ступенчато. Если же

$$\frac{K_{a,1}}{K_{a,2}} < 10^4, \text{ или } pK_{a,2} - pK_{a,1} < 4,$$

то соль титруется одновременно по двум ступеням.

Вопрос о количестве скачков решается так же, как для любой другой соли.

Рассмотрим титрование солей многоосновных кислот на примере титрования карбоната натрия  $Na_2CO_3$  раствором хлороводородной кислоты. При титровании протекают следующие реакции:



Определим число точек эквивалентности: поскольку для угольной кислоты  $pK_{a,1} = 6,35$  и  $pK_{a,2} = 10,33$ , то

$$pK_{a,2} - pK_{a,1} = 10,33 - 6,35 = 3,98 \approx 4.$$

Следовательно, на кривой должно быть две точки эквивалентности. Определим количество скачков на кривой титрования. Для этого предварительно рассчитаем значения  $pK_b$  двух слабых оснований  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ :

$$pK_b(\text{CO}_3^{2-}) = 14 - pK_{a,2} = 14 - 10,33 = 3,67 < 7;$$

$$pK_b(\text{HCO}_3^-) = 14 - pK_{a,1} = 14 - 6,35 = 7,65 < 8.$$

На кривой титрования соли должны присутствовать два скачка, однако при титровании  $\text{NaHCO}_3$  скачок будет выражен слабо.

*Состав раствора в различные моменты титрования и формулы для расчета pH*

1. До начала титрования в растворе находится соль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в начальной концентрации, анион которой является слабым основанием, согласно теории Бренстеда – Лоури. Значение pH раствора определяется диссоциацией слабого двухкислотного основания  $\text{CO}_3^{2-}$ . Поскольку  $K_{b,1} \gg K_{b,2}$ , то можно пренебречь диссоциацией основания по второй ступени, тогда значение pH рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}pK_{a,2} + \frac{1}{2}\lg C_{\text{соли}}.$$

2. До 1-й точки эквивалентности в растворе протекает реакция (5.23), поэтому в нем находятся неоттитрованный карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$  (продукт реакции), т. е. буферный раствор. Величина pH определяется присутствием буферной системы, состоящей из двух солей многоосновной кислоты разной степени замещенности:

$$\text{pH} = pK_{a,2} - \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}.$$

3. В 1-й точке эквивалентности в растворе находится соль  $\text{NaHCO}_3$ , которая является амфолитом, поэтому значение pH рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = \frac{pK_{a,1} + pK_{a,2}}{2}.$$

4. До 2-й точки эквивалентности в растворе протекает реакция (5.24), поэтому в нем находятся неоттитрованная соль  $\text{NaHCO}_3$  и продукт реакции  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , т. е. буферный раствор. Величина pH

определяется присутствием буферной системы, состоящей из слабой кислоты и ее соли:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,1} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}.$$

5. Во 2-й точке эквивалентности в растворе находится слабая угольная кислота. Поскольку  $K_{a,1} \gg K_{a,2}$ , то можно пренебречь диссоциацией кислоты по второй ступени, тогда значение pH рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a,1} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл}}.$$

6. После 2-й точки эквивалентности в растворе находятся  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и избыток титранта  $\text{HCl}$ . Сильная кислота  $\text{HCl}$  подавляет диссоциацию слабой угольной кислоты, поэтому значение pH определяется диссоциацией сильной кислоты:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]_{\text{изб.}}$$

### ***Титрование смесей солей с сильными кислотами или с сильными основаниями***

Иногда в аналитической практике возникает необходимость в определении соли в присутствии сильной кислоты или сильного основания. Различают два важнейших случая:

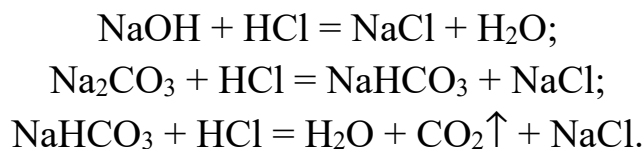
1) титруемая смесь состоит из сильной кислоты, например  $\text{HCl}$ , и соли, образованной слабым основанием, в общем виде  $\text{KtCl}$ . Такую смесь титруют стандартным раствором щелочи;

2) титруемая смесь состоит из сильного основания, например  $\text{NaOH}$ , и соли, образованной слабой кислотой, например  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Такую смесь титруют стандартным раствором сильной кислоты.

При прогнозировании вида кривых титрования таких смесей используют те же подходы, что и при прогнозировании вида кривых титрования смесей двух кислот или двух оснований.

**Пример 5.18.** Какой вид имеет кривая титрования смеси  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  раствором хлороводородной кислоты?

**Решение.** При титровании смеси  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  раствором хлороводородной кислоты могут последовательно протекать следующие реакции:



На основании справочных значений констант ионизации угольной кислоты  $pK_{a,1}(H_2CO_3) = 6,35$  и  $pK_{a,2}(H_2CO_3) = 10,33$  рассчитаем значения  $pK_b$  образованных ею анионов:

$$pK_b(CO_3^{2-}) = 14 - 10,33 = 3,67;$$

$$pK_b(HCO_3^-) = 14 - 6,35 = 7,65.$$

Таким образом, в растворе находится смесь сильного основания NaOH и двух слабых оснований  $CO_3^{2-}$  и  $HCO_3^-$ .

Поскольку для основания  $CO_3^{2-}$   $pK_b < 4$ , то оно титруется совместно с сильным основанием NaOH. Этому будет соответствовать первая точка эквивалентности на кривой титрования смеси. После этого оттитруется  $CO_3^{2-}$  по второй ступени. Поскольку

$$pK_b(HCO_3^-) - pK_b(CO_3^{2-}) = 7,65 - 3,67 = 3,98 \approx 4,$$

то 1-я и 2-я точки эквивалентности располагаются на кривой титрования раздельно. Значение  $pK_b(HCO_3^-) = 7,65$  указывает на наличие слабо выраженного скачка.

Таким образом, анализ кривой титрования смеси NaOH и  $Na_2CO_3$  показывает, что в данном случае возможно провести раздельное определение компонентов в смеси.

#### **5.2.11. Индикаторные ошибки титрования и другие погрешности, связанные с использованием индикаторов**

При выборе и использовании индикаторов для фиксирования конечной точки титрования (к. т. т.) могут проявиться определенные погрешности. Основными причинами таких погрешностей являются:

- 1) неправильный выбор индикатора, что приводит к индикаторным ошибкам титрования;
- 2) большое количество индикатора. Так, опытным путем установлено, что на 10–15 мл раствора требуется взять 1–2 капли, а на 25 мл раствора – 2–3 капли индикатора;
- 3) нерациональный порядок титрования. Например, с метиловым оранжевым лучше проводить титрование «от основания к кислоте», т. е. фиксировать переход окраски от желтой к оранжевой (соответствует середине интервала перехода). Обратный переход окраски от красно-розовой к оранжевой трудно различим. С фенолфталеином, наоборот, лучше титровать «от кислоты к основанию».

В этом случае фиксируют появление малиновой окраски раствора. Обратный переход (обесцвечивание раствора) воспринимается глазом сложнее;

4) визуальное восприятие цветового перехода, которое зависит от индивидуальных особенностей химика-аналитика.

Достаточно сложно подобрать индикатор так, чтобы значение его показателя титрования ( $pT$ ) совпадало со значением  $pH$  титруемого раствора в точке эквивалентности ( $pH_{т.э.}$ ). Если  $pT \neq pH_{т.э.}$ , то конечная точка титрования и точка эквивалентности не совпадают между собой и возникает *индикаторная ошибка титрования*. Такого рода ошибки относятся к систематическим, поскольку титрование заканчивается либо раньше, либо позже точки эквивалентности.

Классификация индикаторных ошибок при кислотно-основном титровании приведена в табл. 5.7.

Таблица 5.7

#### Классификация индикаторных ошибок титрования

| Электролит, который находится в избытке при $pH = pT$ | Название ошибки |
|-------------------------------------------------------|-----------------|
| Сильная кислота ( $H^+$ )                             | Водородная      |
| Сильное основание ( $OH^-$ )                          | Гидроксидная    |
| Слабая кислота ( $HAn$ )                              | Кислотная       |
| Слабое основание ( $KtOH$ )                           | Основная        |
| Соль (при титровании многоосновных кислот и их солей) | Солевая         |

Для установления типа ошибки необходимо выяснить, какой электролит в избытке находится в титруемом растворе при значении  $pH$ , равном показателю титрования индикатора. Для расчета индикаторных погрешностей титрования используют специальные формулы. В них приняты следующие обозначения:

$\delta$  – индикаторная погрешность титрования, %;

$pT$  – показатель титрования индикатора (справочная величина);

$V_1$  – объем анализируемого раствора, мл;

$C_1$  – молярная концентрация эквивалента вещества в анализируемом растворе, моль экв/л;

$V_2$  – объем раствора в конце титрования, мл; рассчитывается как сумма  $V_1$  и объема титранта  $V(R)_{т.э.}$ , затраченного для достижения т. э.:

$$V_2 = V_1 + V(R)_{т.э.};$$

$pK_a$  и  $pK_b$  – отрицательные логарифмы констант ионизации кислоты и основания (табличные величины).

Погрешность титрования выражают как разность между исходным количеством титруемого вещества и количеством его, оставшимся при достижении конечной точки титрования, рассчитанным по величине рН в момент перехода окраски индикатора.

*Водородная ошибка* обусловлена присутствием сильной кислоты при значении рН титруемого раствора, равном рТ индикатора. Она наблюдается при титровании сильной кислоты сильным основанием или наоборот, а также при использовании сильных кислот в качестве титрантов. Водородная ошибка рассчитывается по формуле

$$\delta_{\text{H}^+} = \frac{10^{-\text{pT}} \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1} \cdot 100\%.$$

*Гидроксидная ошибка* обусловлена присутствием сильного основания при значении рН титруемого раствора, равном рТ индикатора. Она наблюдается при титровании сильного основания сильной кислотой или наоборот, а также при использовании сильных оснований в качестве титрантов. Гидроксидная ошибка рассчитывается по формуле

$$\delta_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-(14-\text{pT})} \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1} \cdot 100\%.$$

*Кислотная ошибка* обусловлена присутствием слабой кислоты при значении рН титруемого раствора, равном рТ индикатора. Она наблюдается при титровании слабой кислоты сильным основанием или при титровании соли, образованной слабой кислотой. Кислотная ошибка рассчитывается по формуле

$$\delta_{\text{HAn}} = \frac{10^{\text{pK}_a - \text{pT}}}{1 + 10^{\text{pK}_a - \text{pT}}} \cdot 100\%.$$

*Основная ошибка* обусловлена присутствием слабого основания при значении рН титруемого раствора, равном рТ индикатора. Она наблюдается при титровании слабого основания сильной кислотой или при титровании соли, образованной слабым основанием. Основная ошибка рассчитывается по формуле

$$\delta_{\text{KtOH}} = \frac{10^{\text{pK}_b + \text{pT} - 14}}{1 + 10^{\text{pK}_b + \text{pT} - 14}} \cdot 100\%.$$

*Солевая ошибка* может возникать при титровании многоосновных кислот и их солей, она обусловлена присутствием соли при

значении pH титруемого раствора, равном pT индикатора. Солевая ошибка рассчитывается по формуле

$$\delta_{\text{KtAn}} = \frac{10^{pT-pK}}{1 + 10^{pT-pK}} \cdot 100\%.$$

Общий подход к расчету индикаторных ошибок титрования заключается в следующем:

- 1) вычислить значение pH титруемого раствора в точке эквивалентности ( $pH_{\text{т.э}}$ );
- 2) сравнить  $pH_{\text{т.э}}$  со значением pT выбранного индикатора;
- 3) установить состав раствора при значении  $pH_{\text{т.э}} = pT$ , на основании чего определить тип ошибки (табл. 5.7);
- 4) рассчитать ошибку по соответствующей формуле;
- 5) определить знак ошибки:  
 «+» – положительная ошибка (раствор перетитрован);  
 «-» – отрицательная ошибка (раствор недотитрован);
- 6) сделать вывод о правильности выбора индикатора:  
 $\delta \leq 0,2\%$  – индикатор выбран правильно;  
 $\delta > 0,2\%$  – индикатор выбран неправильно.

**Пример 5.19.** Рассчитать индикаторную ошибку при титровании 0,1 моль/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$  раствором  $\text{NaOH}$  той же концентрации с использованием индикатора фенолфталеина ( $pT = 9$ ).

**Решение.** Рассчитаем значение pH титруемого раствора в точке эквивалентности. Поскольку в растворе в этот момент титрования находится продукт реакции  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , то расчет pH проводим по формуле

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,76 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 8,88.$$

Индикатор имеет  $pT = 9$ , значит, в момент появления его окраски раствор оказывается перетитрованным ( $pT > pH_{\text{т.э}}$ ). Таким образом, в титруемом растворе при  $pH = 9$  в избытке находится  $\text{NaOH}$ , что приводит к появлению гидроксидной ошибки. Рассчитаем ее по приведенной выше формуле, учитывая разбавление раствора при титровании:

$$\delta_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1} \cdot 100\% = \frac{10^{-(14-9)} \cdot 2 \cdot V_1}{0,1 \cdot V_1} \cdot 100\% = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{0,1} \cdot 100\% = 0,02\%.$$

Индикатор выбран правильно, поскольку индикаторная ошибка очень незначительна.

### 5.3. МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Метод кислотно-основного титрования основан на реакциях кислотно-основного взаимодействия. В зависимости от используемых титрантов различают две разновидности метода:

– **алкалиметрия** – рабочими растворами являются растворы сильных оснований (NaOH, KOH и др.);

– **ацидиметрия** – рабочими растворами являются растворы сильных кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др.).

Рабочие растворы метода чаще всего готовят с молярной концентрацией эквивалента вещества от 0,05 до 0,1 моль/л.

Для стандартизации рабочих растворов используют *установочные вещества* – химически чистые соединения известного состава, реагирующие с кислотой или с основанием в стехиометрических соотношениях (например, тетраборат натрия Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O, карбонат натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, щавелевая кислота H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O и др.). Раствор установочного вещества готовится такой же концентрации, как и рабочий раствор.

Для фиксирования конечной точки титрования применяют индикаторы, реагирующие на изменение pH раствора: метиловый оранжевый, фенолфталеин, метиловый красный и др.

Методы кислотно-основного титрования широко применяются в количественном анализе неорганических и органических веществ, обладающих кислотно-основными свойствами. Эти методы являются фармакопейными и используются при контроле качества многих лекарственных препаратов: аскорбиновой, ацетилсалициловой, глутаминовой и других кислот, дикумарина, метионина, бетазина и т. д.

#### 5.3.1. Общая характеристика метода

В основе метода лежит реакция переноса протона от титранта к определяемому веществу или наоборот:



Эта реакция идет с большой скоростью (практически мгновенно), строго стехиометрично и до конца. Таким образом, она удовлетворяет важнейшим требованиям к реакциям в титриметрии.

*Рабочими растворами* метода являются:

1) растворы сильных кислот –  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  (применяют при определении фосфора),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$  (применяют, когда прибегают к кипячению анализируемых растворов) и др. Рабочие растворы кислот устойчивы, могут храниться довольно долго. Их можно приготовить как первичные стандартные растворы из фиксаналя либо как вторичные стандартные растворы путем разбавления более концентрированных с последующей стандартизацией по установочным веществам  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и др.;

2) растворы сильных оснований (щелочей) –  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и др.

Растворы щелочей устойчивы, но они взаимодействуют со стеклом и поглощают  $\text{CO}_2$  из воздуха, поэтому их не хранят в стеклянной посуде и закрывают склянки пробками с поглотительными трубками. Их можно приготовить как первичные стандартные растворы из фиксаналя либо как вторичные стандартные растворы из кристаллических препаратов или путем разбавления более концентрированных растворов с последующей стандартизацией по установочным веществам  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , бензойной кислоте, янтарной кислоте и др.

Рабочие растворы метода нейтрализации обычно готовят с концентрацией от 0,01 до 1,0 моль экв/л. Фиксирование конечной точки титрования проводят с применением кислотно-основных индикаторов (рН-индикаторов), которые меняют свою окраску в зависимости от значения рН титруемого раствора.

Метод кислотно-основного титрования имеет ряд достоинств:

- высокая точность (0,1–0,2%);
- устойчивость рабочих растворов;
- наличие большого количества рН-индикаторов для фиксирования конечной точки титрования;
- обширная область практического применения.

К основным недостаткам метода относятся:

- 1) неселективность при титровании смеси протолитов;
- 2) недостаточно высокое значение константы равновесия при титровании очень слабых протолитов.

### 5.3.2. Аналитические возможности метода

Метод кислотно-основного титрования позволяет проводить определение многих неорганических и органических веществ различных классов.

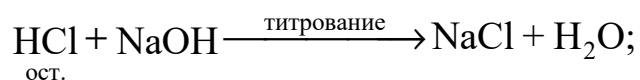
1. Способом прямого титрования определяют:

- сильные и слабые кислоты, в том числе многоосновные и органические;
- сильные и слабые основания, в том числе многокислотные и органические;
- соли, образованные слабыми кислотами и/или слабыми основаниями (т. е. анионные основания и/или катионные кислоты согласно протолитической теории Бренстеда – Лоури);
- смеси веществ, обладающих кислотно-основными свойствами.

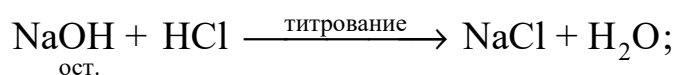
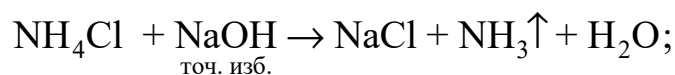
В ряде случаев проводят определение суммарного содержания протолитов. Например, определение суммарного содержания кислот или оснований является необходимой процедурой при оценке качества вод по потреблению водами кислот и щелочей согласно стандарту DIN 38 409/H7 (Германия).

2. Способом обратного титрования определяют вещества, которые реагируют с кислотами или щелочами, но их прямое титрование по каким-либо причинам провести невозможно. К ним относятся:

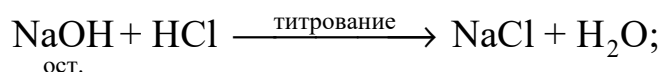
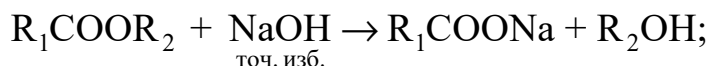
- малорастворимые в воде оксиды ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и др.) и карбонаты ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  и др.), которые анализируют по следующей схеме: к навеске оксида или карбоната добавляют точно отмеренный избыток стандартного раствора кислоты  $\text{HCl}$ . После завершения реакции оттитровывают остаток кислоты стандартным раствором щелочи:



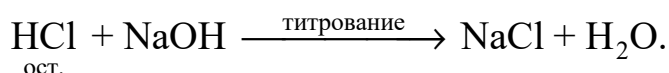
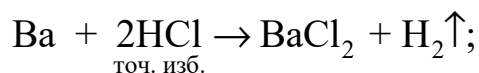
- соли аммония, которые анализируют по следующей схеме: к раствору, содержащему ионы  $\text{NH}_4^+$ , добавляют точно отмеренный избыток стандартного раствора щелочи. После завершения реакции и удаления аммиака оттитровывают остаток щелочи стандартным раствором кислоты:



– некоторые сложные эфиры, которые анализируют по следующей схеме: проводят щелочное омыление эфира точно отмеренным избытком стандартного раствора щелочи. После завершения реакции титруют остаток щелочи стандартным раствором кислоты:



– некоторые металлы (Ca, Sr, Ba и др.), которые легко реагируют с кислотой. Для анализа используют следующую схему: к навеске металла добавляют точно отмеренный избыток стандартного раствора кислоты HCl. После завершения реакции оттитровывают остаток кислоты стандартным раствором щелочи:



3. Способом замещения определяют вещества, которые не реагируют с кислотами или щелочами, но могут давать продукты, обладающие кислотно-основными свойствами.

Общий подход к определению таких веществ заключается в следующем. Вещество-аналит предварительно переводят в продукт, который обладает кислотными либо основными свойствами. Затем продукт (заместитель) титруют стандартным раствором кислоты или щелочи:



или

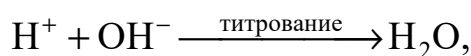
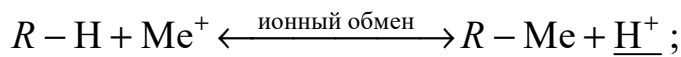


Используя такой подход, можно определять следующие классы веществ:

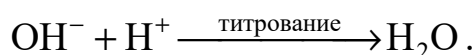
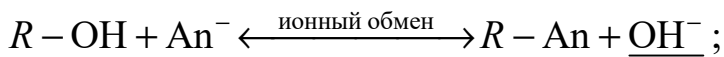
1) некоторые органические и неорганические азотсодержащие соединения (нитриты, нитраты, нитросоединения, амины, аминокислоты и т. д.) по следующей схеме анализа: сначала переводят

азот из соединения-аналита в ионы аммония  $\text{NH}_4^+$  или аммиак  $\text{NH}_3$ . Затем проводят обратное титрование полученных заместителей;

2) катионы и анионы с использованием ионного обмена: анализируемый раствор пропускают через колонку, заполненную ионообменным материалом – *ионитом*. При этом для определения катионов используют катионит в водородной форме (условно  $R\text{--H}$ ), в результате на выходе из колонки получается кислота, которую титруют стандартным раствором щелочи:

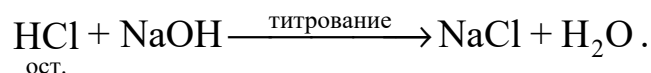
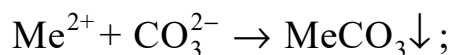


а для определения анионов применяют анионит в гидроксидной форме (условно  $R\text{--OH}$ ), в результате на выходе из колонки получается щелочь, которую титруют стандартным раствором кислоты:



К предварительному ионному обмену часто прибегают при необходимости проведения количественного анализа на содержание так называемых «неудобных» ионов. Такие ионы не обладают химико-аналитическими свойствами, которые позволили бы легко определить их с применением химических или инструментальных методов анализа. Из катионов к ним относятся ионы щелочных металлов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и др.), из анионов –  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и др.;

3) катионы и анионы, которые образуют осадки с ионами, обладающими кислотно-основными свойствами. Например, определение катионов, которые образуют нерастворимые в воде карбонаты, проводят по схеме: осаждают карбонат металла-аналита (заместитель), затем проводят его обратное титрование:



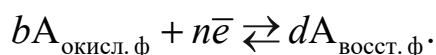
## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

### 6.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

#### 6.1.1. Окислительно-восстановительное равновесие

*Окислительно-восстановительные реакции* – это реакции с переносом электрона. Каждая окислительно-восстановительная реакция представляет собой сумму двух полуреакций, одна из которых характеризует превращение окислителя, а другая – восстановителя.

Полуреакцию для сопряженной окислительно-восстановительной пары вещества А можно записать в общем виде:



Для характеристики окислительно-восстановительных реакций используют электродный потенциал  $E$ . Зависимость электродного потенциала от концентрации и температуры отражает уравнение Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисл. ф}}^b}{a_{\text{восст. ф}}^d},$$

где  $E$  – равновесный электродный потенциал, В;  $E^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал полуреакции, В, т. е. электродный потенциал полуреакции при  $a_{\text{ок. ф}} = a_{\text{восст. ф}} = 1$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/(моль · К);  $T$  – абсолютная температура, К;  $n$  – число электронов в полуреакции;  $F$  – число Фарадея,  $F = 96485,35$  Кл/моль;  $a_{\text{ок. ф}}$  и  $a_{\text{восст. ф}}$  – активности окисленной и восстановленной форм вещества А;  $b$  и  $d$  – стехиометрические коэффициенты перед окисленной и восстановленной формами вещества А.

Значения стандартных электродных потенциалов  $E^{\circ}$  приведены в справочниках.

Уравнение было выведено в 1889 г. немецким физико-химиком В. Нернстом, который впоследствии стал лауреатом Нобелевской премии по химии (1920) «в признание его работ по термодинамике».

### **Правила записи уравнения Нернста**

При записи уравнения Нернста для каждой полуреакции, в которой участвуют компоненты сопряженной окислительно-восстановительной пары, используют следующие правила.

1. Если некоторые компоненты полуреакции представляют собой твердую фазу, газообразное вещество, металл или растворитель, то их активности не включают в уравнение Нернста, поскольку они принимаются равными единице при нормальном атмосферном давлении и данной температуре.

2. Активности компонентов полуреакции возводят в степени, равные стехиометрическим коэффициентам перед окисленной и восстановленной формами вещества.

3. Для разбавленных растворов активности заменяют равновесными концентрациями, поскольку коэффициенты активности равны единице:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл. ф.}]}{[\text{восст. ф.}]}$$

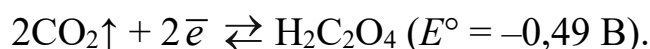
4. Часто все постоянные величины объединяют в одну константу и заменяют натуральный логарифм десятичным. Так, при 25°C уравнение имеет вид

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисл. ф.}]}{[\text{восст. ф.}]}$$

При 20°C предлогарифмический множитель равен 0,058 /  $n$ , а при 30°C – 0,060 /  $n$ .

5. Если в полуреакции участвуют ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  или какие-либо другие, то их концентрации включают в уравнение Нернста в степени, равных их стехиометрическим коэффициентам.

**Пример 6.1.** Записать уравнение Нернста для полуреакции



**Решение.** Окисленной формой является  $\text{CO}_2$ , а восстановленной –  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . В полуреакции участвует газообразное вещество  $\text{CO}_2$ , следовательно, его исключают из уравнения. Поскольку в полуреакции принимают участие ионы  $\text{H}^+$ , то их концентрация в степени, равной стехиометрическому коэффициенту, входит в уравнение Нернста:

$$E = -0,49 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$$

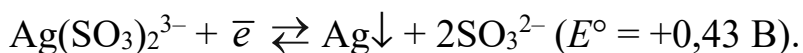
**Пример 6.2.** Записать уравнение Нернста для полуреакции



*Решение.* Окисленной формой является  $\text{MnO}_4^-$ , а восстановленной –  $\text{MnO}_2$ . В полуреакции участвует твердая фаза  $\text{MnO}_2$  и растворитель  $\text{H}_2\text{O}$ , следовательно, их исключают из уравнения. Поскольку в полуреакции принимают участие ионы  $\text{OH}^-$ , то их концентрация в степени, равной стехиометрическому коэффициенту, входит в уравнение Нернста:

$$E = 0,59 + \frac{0,059}{3} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{OH}^-]^4}.$$

**Пример 6.3.** Записать уравнение Нернста для полуреакции



*Решение.* Окисленной формой является  $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ , а восстановленной –  $\text{Ag}$ . В полуреакции участвует металл  $\text{Ag}$ , следовательно, его исключают из уравнения. Поскольку в полуреакции принимают участие ионы  $\text{SO}_3^{2-}$ , то их концентрация в степени, равной стехиометрическому коэффициенту, входит в уравнение Нернста:

$$E = 0,43 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]}{[\text{SO}_3^{2-}]^2}.$$

### Формальный потенциал

Стандартные потенциалы пригодны для расчета равновесий в окислительно-восстановительных системах, когда можно пренебречь электростатическими взаимодействиями и конкурирующими химическими реакциями с участием окисленной или восстановленной форм. Для уменьшения погрешностей в расчетах, проводимых для реальных условий, используют формальные (реальные) потенциалы.

**Формальный потенциал ( $E^{\circ'}$ )** – это потенциал полуреакции при условии, что концентрации окисленной и восстановленной форм равны 1 моль/л, а концентрации посторонних электролитов известны.

Например, для пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  величина стандартного потенциала

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = 0,77 \text{ В},$$

а величина реального потенциала в 1 М растворе хлороводородной кислоты равна

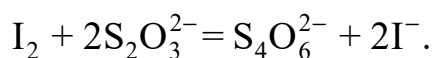
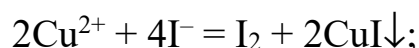
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ'} (1 \text{ М HCl}) = 0,70 \text{ В}.$$

Различие объясняется протеканием реакции комплексообразования ионов железа с хлорид-ионами, а также увеличением ионной силы раствора.

Формальный потенциал в отличие от стандартного зависит от ионной силы раствора, а также от природы и концентрации посторонних электролитов. Если константы конкурирующих равновесий и концентрации посторонних электролитов известны, а значение ионной силы невелико и ее влиянием можно пренебречь, то из величины стандартного потенциала полуреакции можно рассчитать формальный потенциал и использовать его в дальнейших расчетах.

**Пример 6.4.** Рассчитать реальный потенциал пары  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  в условиях иодометрического определения  $\text{Cu}^{2+}$ .

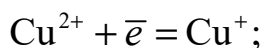
*Решение.* Методика заместительного титрования меди (II) в иодометрии основана на взаимодействии ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с иодид-ионами и последующем титровании выделившегося иода стандартным раствором тиосульфата натрия:



Значение стандартного потенциала пары  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  (0,54 В) заметно превышает соответствующее значение пары  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  (0,16 В), поэтому окисление иодида ионами меди (II) представляется невозможным. Однако на самом деле реакция между  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{I}^-$  протекает количественно. Это обусловлено образованием малорастворимого осадка  $\text{CuI}$ , что существенно повышает потенциал пары  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ .

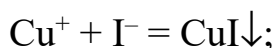
Рассчитаем величину формального потенциала пары  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ , приняв концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{I}^-$  равными 1 моль/л и воспользовавшись табличным значением константы растворимости осадка  $K_S = 1,1 \cdot 10^{-12}$ . Влиянием ионной силы можно пренебречь.

Запишем полуреакцию и уравнение Нернста:



$$E = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}.$$

Запишем конкурирующую реакцию осаждения и выразим равновесную концентрацию ионов  $\text{Cu}^+$  через константу растворимости  $\text{CuI}$ :



$$K_s = [\text{Cu}^+] \cdot [\text{I}^-] \Rightarrow [\text{Cu}^+] = \frac{K_s}{[\text{I}^-]}.$$

Подставим имеющиеся данные в уравнение Нернста и рассчитаем величину формального потенциала:

$$E^{\circ'} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,058 \cdot \lg \frac{1 \cdot 1}{K_s} = 0,16 + 0,059 \cdot \lg \frac{1}{1,1 \cdot 10^{-12}} = 0,84 \text{ В}.$$

Как видно, величина реального потенциала в условиях иодометрического определения меди существенно превышает величину стандартного потенциала пары  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ .

### 6.1.2. Направление окислительно-восстановительных реакций

Для определения направления протекания окислительно-восстановительных реакций в стандартных условиях записывают уравнение реакции в виде суммы полуреакций окисления и восстановления в электронно-ионной форме и находят по справочным данным значения их стандартных электродных потенциалов.

Окислительно-восстановительная реакция протекает в прямом направлении, если разница значений стандартных потенциалов предполагаемых окислителя ( $E^{\circ}_{\text{ок}}$ ) и восстановителя ( $E^{\circ}_{\text{восст}}$ ) отвечает условию

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{ок}} - E^{\circ}_{\text{восст}} > 0.$$

Если  $\Delta E^{\circ} < 0$ , то окислительно-восстановительная реакция протекает в обратном направлении.

Для окислительно-восстановительных реакций, используемых в аналитической химии, минимальное значение  $\Delta E^{\circ}$  должно составлять 0,35 В.

Количественной характеристикой направления и полноты протекания ОВР является *константа равновесия*  $K$ :

$$\lg K = \frac{(E^{\circ}_{\text{ок}} - E^{\circ}_{\text{восст}}) \cdot n}{0,059}, \quad (6.1)$$

где  $E^{\circ}_{\text{ок}}$  – стандартный электродный потенциал окислителя, В;  $E^{\circ}_{\text{восст}}$  – стандартный электродный потенциал восстановителя, В;  $n$  – наименьшее общее кратное числа электронов, принимающих участие в полуреакциях.

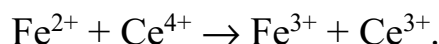
Чем выше числовое значение константы окислительно-восстановительной реакции, тем более полно протекает реакция. Значение константы равновесия окислительно-восстановительной реакции для аналитических целей должно удовлетворять условию  $K \geq 10^8$ .

### 6.1.3. Скорость окислительно-восстановительных реакций

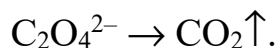
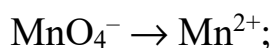
Для окислительно-восстановительных реакций характерен сложный механизм протекания, включающий образование различных промежуточных соединений с высокой химической активностью.

На скорость окислительно-восстановительных реакций влияют следующие факторы.

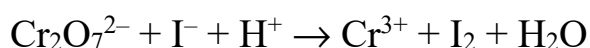
1. Природа реагирующих веществ. Высокая скорость характерна для реакций, в которых окисленная и восстановленная формы отличаются только числом электронов, например:



Для окислительно-восстановительных реакций, протекающих с перегруппировкой или участием газообразных веществ, характерна низкая скорость, например:



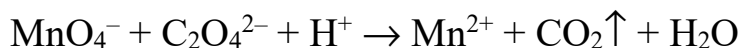
2. Концентрация реагентов, в том числе изменение кислотности среды, если в полуреакциях принимают участие ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ . Например, реакция между дихроматом и иодидом



протекает медленно (2–3 мин), поэтому для увеличения ее скорости берут избыток иодида и проводят реакцию в сильноокислой среде (избыток  $\text{H}^+$ ).

3. Повышение температуры. Согласно правилу Вант-Гоффа, при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакций увеличивается в 2–4 раза.

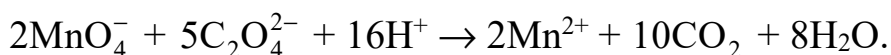
Например, при комнатной температуре реакция окисления оксалата перманганатом



протекает медленно, что делает процесс титрования невозможным. Поэтому титруемый раствор предварительно нагревают до 60–70°C.

Однако нагревание нельзя применять для увеличения скорости реакции, если участвующие в ней вещества могут улетучиться при нагревании (например,  $I_2$ ) или окислиться на воздухе (например,  $Fe^{2+}$ ).

4. Присутствие катализаторов. Катализаторами могут быть сторонние вещества или продукты реакции. Например,  $Mn^{2+}$  является катализатором реакции между оксалат-ионами и перманганат-ионами:



Реакция, катализатором которой является ее продукт, называется **автокаталитической реакцией**. Впервые явление автокатализа описал в 1890 г. немецкий химик Ф. Оствальд, которому в 1909 г. была присуждена Нобелевская премия по химии «в знак признания проделанной им работы по катализу, а также за исследования основных принципов управления химическим равновесием и скоростями реакции».

Надо отметить, что явление автокатализа может играть и отрицательную роль в химическом анализе. Так, при хранении рабочего раствора перманганата калия  $KMnO_4$  нельзя допускать образования осадка  $MnO(OH)_2 \downarrow$ , поскольку он является катализатором автокаталитической реакции разложения перманганата калия:



5. Протекание **индуцированных реакций**. Образование в ходе окислительно-восстановительных реакций промежуточных соединений с высокой химической активностью может вызывать (индуцировать) побочные реакции. В индуцированной реакции участвуют три вещества: *актор* (А), *индуктор* (В) и *акцептор* (С).

Сущность *индуцированной реакции* заключается в том, что два вещества А и С не реагируют между собой или реагируют очень медленно. При введении в реакционную смесь третьего вещества (*индуктора* В) протекает реакция между *индуктором* В и *актором* А:



После этого начинается реакция между веществами А и С:



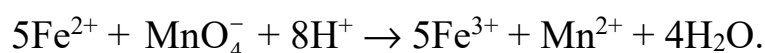
Реакция (6.2) называется *первичной*, она протекает самопроизвольно. Реакция (6.3) – *индуцированная*, протекает только при наличии

первичной реакции. При этом вещество-актор А участвует в обеих реакциях, вещество-индуктор В вызывает (индуцирует) реакцию между А и С, а вещество-акцептор С реагирует с веществом А только в присутствии индуктора В. Индуктор, в отличие от катализатора, расходуется по мере протекания реакции.

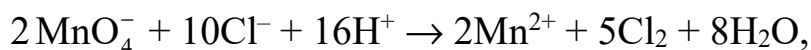
Индукцированные реакции могут играть различную роль в аналитической химии:

– положительную, поскольку их можно применять для ускорения аналитических реакций;

– отрицательную, так как они могут привести к большим погрешностям определения. В этом случае нельзя допускать протекания индуцированных реакций в ходе проведения анализа. Например, в основе перманганатометрического определения  $\text{Fe}^{2+}$  лежит реакция, которая проводится в кислой среде:



Для подкисления всегда используют только серную кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Если взять для этих целей другую сильную кислоту, например соляную  $\text{HCl}$ , то начнется индуцированная реакция окисления хлоридов раствором перманганата:



причем в отсутствие ионов  $\text{Fe}^{2+}$  побочная реакция окисления хлорид-ионов не происходит. Таким образом, реакция между  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{MnO}_4^-$  индуцирует реакцию между ионами  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Cl}^-$ . В этой реакции определяемый ион  $\text{Fe}^{2+}$  является индуктором, титрант  $\text{MnO}_4^-$  – актором (участвует в обеих реакциях), а  $\text{Cl}^-$  – акцептором. В результате протекания индуцированной реакции расход титранта будет завышен.

#### 6.1.4. Факторы, влияющие на величину электродного потенциала

На величину электродного потенциала влияют следующие факторы:

1) химическая природа компонентов окислительно-восстановительной пары (значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала  $E^\circ$  и число электронов  $n$ );

2) температура;

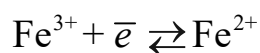
3) активности (концентрации) окисленной и восстановленной форм вещества;

4) ионная сила раствора: ионная сила  $I$  влияет на величины коэффициентов активности, поэтому с изменением  $I$  изменяются активности ионов в растворе. Поскольку заряды окисленной и восстановленной форм обычно различны, то их активности меняются в разной степени. При увеличении отношения активностей  $a_{\text{ок. ф.}}/a_{\text{восст. ф.}}$  увеличивается значение электродного потенциала  $E$ ;

5) значение рН раствора: величина рН влияет на электродный потенциал в случае, если в уравнение Нернста входят концентрации ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ ;

6) побочные реакции с участием окисленной или восстановленной форм вещества (реакции кислотно-основного взаимодействия, осаждения, комплексообразования).

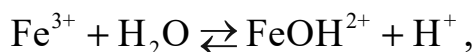
В случае протекания побочных кислотно-основных реакций изменение кислотности среды оказывает влияние на величину электродного потенциала системы, поскольку в этом случае изменяется состояние окисленной или восстановленной форм вещества. Например, для полуреакции



уравнение Нернста имеет вид

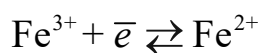
$$E = E^\circ + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

При увеличении рН среды протекает побочная реакция гидролиза иона  $\text{Fe}^{3+}$ :



в результате чего уменьшается равновесная концентрация  $\text{Fe}^{3+}$ , входящая в уравнение Нернста, и, как следствие, уменьшается потенциал системы.

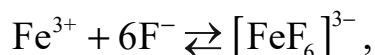
Аналогичные изменения электродного потенциала происходят, если окисленная или восстановленная форма вещества принимает участие в побочных реакциях комплексообразования. Например, для полуреакции



уравнение Нернста имеет вид

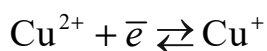
$$E = E^{\circ} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Введение в систему ионов  $\text{F}^-$  приводит к уменьшению концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  за счет образования устойчивых фторидных комплексов:



и к уменьшению значения электродного потенциала системы.

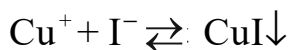
Примером влияния побочной реакции осаждения на величину электродного потенциала является увеличение потенциала системы



в присутствии ионов  $\text{I}^-$ . Уравнение Нернста имеет вид

$$E = E^{\circ} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}.$$

Протекание побочной реакции с участием восстановленной формы  $\text{Cu}^+$



приводит к уменьшению равновесной концентрации  $\text{Cu}^+$ , входящей в уравнение Нернста:

$$E = E^{\circ} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]},$$

следствием чего является повышение потенциала системы.

Таким образом, если в осадок или комплекс связывается окисленная форма, то величина электродного потенциала уменьшается, а если в побочной реакции осаждения или комплексообразования принимает участие восстановленная форма, то электродный потенциал увеличивается.

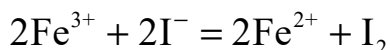
#### 6.1.5. Изменение направления окислительно-восстановительных реакций

Используя зависимость электродного потенциала от перечисленных выше факторов, можно регулировать полноту протекания

окислительно-восстановительных реакций вплоть до изменения их направления.

Необходимым условием для изменения направления реакции является небольшая разность стандартных потенциалов соответствующих окислительно-восстановительных пар. Использование реакций кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования и осаждения, в результате протекания которых изменяется концентрация окисленной или восстановленной форм вещества, позволяет изменить значения электродных потенциалов системы.

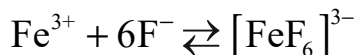
Примером изменения направления окислительно-восстановительной реакции между  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{I}^-$  является введение в систему  $\text{F}^-$ -ионов. Для реакции



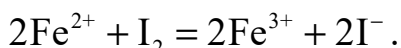
разность стандартных потенциалов окислительно-восстановительных пар  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{I}_2/\text{I}^-$  составляет

$$\Delta E^\circ = 0,77 - 0,54 = 0,23 \text{ В.}$$

За счет образования устойчивых фторидных комплексов



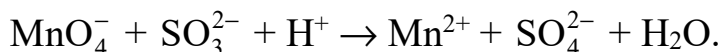
уменьшается концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , что ведет к уменьшению потенциала в уравнении Нернста для окислительно-восстановительной пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  в такой степени, что в присутствии фторидов реакция идет в противоположном направлении:



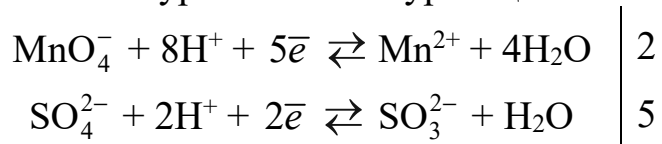
### 6.1.6. Примеры выполнения расчетов

**Расчет константы равновесия окислительно-восстановительной реакции**

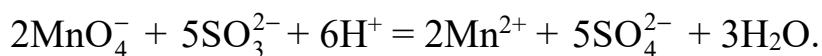
**Пример 6.5.** Вычислить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции и сделать вывод о ее направлении:



*Решение.* Запишем уравнения полуреакций:



Запишем суммарное уравнение:



Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для обеих полуреакций составляют:

$$E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В}, \quad E^\circ_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = +0,17 \text{ В}.$$

Наименьшее общее кратное числа электронов, участвующих в реакции:

$$n = 2 \cdot 5 = 10.$$

Рассчитаем константу равновесия по формуле (6.1):

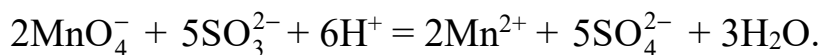
$$\lg K = \Delta E^\circ \cdot n / 0,059 = (1,51 - 0,17) \cdot 10 / 0,059 = 231,0 \Rightarrow \\ \Rightarrow K = 10^{231} \gg 1.$$

Следовательно, реакция будет протекать в прямом направлении.

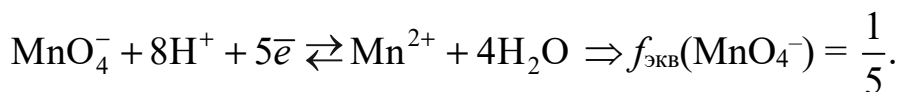
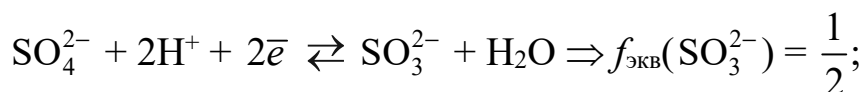
#### **Расчет окислительно-восстановительного потенциала**

**Пример 6.6.** Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал в растворе, если к 50,0 мл 0,10 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  добавили 15,0 мл 0,20 М раствора  $\text{KMnO}_4$  при  $\text{pH} = 1$ .

*Решение.* При смешении растворов протекает реакция



Запишем полуреакции и определим факторы эквивалентности обоих веществ:



Рассчитаем количество вещества эквивалента в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ :

$$C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3\right) = 0,10 \cdot 2 = 0,20 \text{ моль экв/л};$$

$$n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3\right) = 50,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,20 = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Рассчитаем количество вещества эквивалента в растворе  $\text{KMnO}_4$ :

$$C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = 0,20 \cdot 5 = 1,00 \text{ моль экв/л};$$

$$n\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = 15,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1,00 = 15,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Следовательно,  $\text{KMnO}_4$  находится в избытке. Поэтому величина потенциала системы будет определяться присутствием окислительно-восстановительной пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .

В растворе будут содержаться следующие количества вещества эквивалента компонентов этой пары:

$$n\left(\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-\right) = 15,0 \cdot 10^{-3} - 10,0 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль;}$$

$$n\left(\frac{1}{5}\text{Mn}^{2+}\right) = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

С учетом фактора эквивалентности, равного  $1/5$ , количества вещества  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Mn}^{2+}$  равны:

$$n(\text{MnO}_4^-) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль;}$$

$$n(\text{Mn}^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Объем раствора после смешения составит

$$15,0 + 50,0 = 65,0 \text{ мл} = 65 \cdot 10^{-3} \text{ л.}$$

Молярные концентрации эквивалента перед подстановкой в уравнение Нернста переведем в молярные концентрации:

$$C(\text{MnO}_4^-) = (1,0 \cdot 10^{-3}) / (65 \cdot 10^{-3}) = 0,0154 \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{Mn}^{2+}) = (2,0 \cdot 10^{-3}) / (65 \cdot 10^{-3}) = 0,0308 \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем окислительно-восстановительный потенциал по уравнению Нернста:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \left( \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = \\ &= 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \left( \frac{0,0154 \cdot (0,1)^8}{0,0308} \right) = 1,49 \text{ В.} \end{aligned}$$

**Пример 6.7.** Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  в растворе, полученном смешением 40 мл 0,2 М раствора  $\text{CdCl}_2$  и 60 мл 4 М раствора  $\text{KCN}$ .

*Решение.* Уравнение Нернста для окислительно-восстановительной пары  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  имеет вид

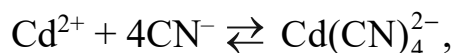
$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cd}^{2+}].$$

Рассчитаем концентрации веществ после смешения:

$$C^{\circ}(\text{Cd}^{2+}) = \frac{C(\text{CdCl}_2) \cdot V(\text{CdCl}_2)}{V(\text{CdCl}_2) + V(\text{KCN})} = \frac{40 \cdot 0,2}{40 + 60} = 0,08 \text{ моль/л};$$

$$C^{\circ}(\text{CN}^{-}) = \frac{C(\text{KCN}) \cdot V(\text{KCN})}{V(\text{CdCl}_2) + V(\text{KCN})} = \frac{60 \cdot 4}{40 + 60} = 2,4 \text{ моль/л}.$$

В растворе протекает реакция комплексообразования:



поэтому равновесная концентрация ионов  $\text{Cd}^{2+}$  определяется реакцией образования комплекса  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ , константа устойчивости которого равна

$$K(\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}) = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CN}^{-}]^4} = 1,29 \cdot 10^{17}.$$

При значительном избытке лиганда и достаточно большом значении константы устойчивости можно принять, что

$$[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = C_{\text{Cd}^{2+}}^{\circ} = 0,08 \text{ моль/л};$$

$$[\text{CN}^{-}] = C_{\text{CN}^{-}}^{\circ} - 4 \cdot C_{\text{Cd}^{2+}}^{\circ} = 2,4 - 4 \cdot 0,08 = 2,08 \text{ моль/л}.$$

Равновесную концентрацию ионов  $\text{Cd}^{2+}$  рассчитаем по формуле

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{C^{\circ}(\text{Cd}^{2+})}{K(\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}) \cdot [\text{CN}^{-}]^4} = \frac{0,08}{1,29 \cdot 10^{17} \cdot 2,08^4} = 3,31 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л}.$$

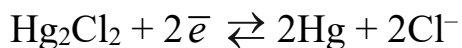
Значение стандартного потенциала  $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} = -0,402 \text{ В}$ .

Тогда

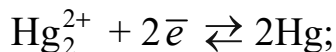
$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,402 + \frac{0,059}{2} \lg 3,31 \cdot 10^{-20} = -0,977 \text{ В}.$$

**Пример 6.8.** Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$  в присутствии ионов  $\text{Cl}^{-}$ , концентрация которых составляет 0,1 моль/л.

*Решение.* В присутствии ионов  $\text{Cl}^-$  в растворе образуется малорастворимое соединение  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Полуреакцию



можно представить как сочетание реакций окисления – восстановления и осаждения:



Необходимые справочные данные:

$$E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = 0,792 \text{ В}, \text{ ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1,3 \cdot 10^{-18}.$$

Равновесная концентрация ионов ртути (I) определяется растворимостью  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  при  $[\text{Cl}^-] = 0,1$  моль/л и составляет

$$C(\text{Hg}_2^{2+}) = \text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} / [\text{Cl}^-]^2 = 1,3 \cdot 10^{-18} / 0,1^2 = 1,3 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л}.$$

Отсюда

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = 0,792 + \frac{0,059}{2} \lg 1,3 \cdot 10^{-16} = 0,323 \text{ В}.$$

## 6.2. МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

### 6.2.1. Общая характеристика методов

Методы окислительно-восстановительного титрования (редоксиметрия) основаны на использовании окислительно-восстановительных реакций.

Основателем этих методов анализа принято считать французского химика-технолога Ф. А. Декруазиля. В 1787–1788 гг. он предложил титрование растворов, с помощью которых отбеливали ткани, серноокислым раствором индиго (красителя, способного легко окисляться). Важный вклад в развитие редоксиметрии внесли также немецкий химик К. Шварц, который в 1853 г. предложил титровать иод тиосульфатом, и французский химик Ф. Маргерит, который в 1846 г. предложил метод перманганатометрии.

Аналитические возможности методов позволяют проводить определение окислителей, восстановителей и веществ, которые сами не проявляют окислительно-восстановительных свойств, но реагируют с окислителями и восстановителями с образованием осадков или комплексных соединений.

Рабочими растворами служат растворы окислителей (окислительное титрование) и восстановителей (восстановительное титрование). Поскольку рабочие растворы восстановителей неустойчивы из-за окисления на воздухе, то восстановительное титрование используют реже. В большинстве случаев готовят рабочие растворы с концентрацией 0,05 моль экв/л. Почти все они являются вторичными стандартами.

Аналитические характеристики методов близки к характеристикам кислотно-основного титрования, но на анализ часто затрачивается больше времени из-за меньших скоростей окислительно-восстановительных реакций.

Классификация методов основана на применяемых рабочих растворах. Например, в перманганатометрии титрантом является раствор  $\text{KMnO}_4$ , в дихроматометрии – раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , в броматометрии – раствор  $\text{KBrO}_3$ , в аскорбинометрии – раствор аскорбиновой кислоты и т. д.

Все наиболее распространенные методы окислительно-восстановительного титрования (перманганатометрия, иодометрия, броматометрия, дихроматометрия и др.) являются фармакопейными.

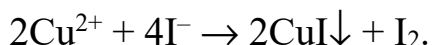
### 6.2.2. Требования

#### к окислительно-восстановительным реакциям

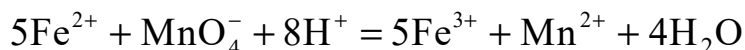
Известно более 100 000 окислительно-восстановительных реакций, но далеко не все из них могут применяться в титриметрии ввиду сложного механизма протекания реакций, сопровождающихся образованием малоустойчивых промежуточных соединений и не всегда соответствующих суммарному уравнению реакции.

Поэтому окислительно-восстановительные реакции, которые используются в титриметрии, должны отвечать определенным требованиям.

1. Реакция должна быть селективной. Например, селективной является реакция восстановления меди (II) иодидом:



2. Реакция должна быть стехиометричной. Многие окислительно-восстановительные реакции идут нестехиометрично. Например, реакция



протекает в соответствии с уравнением только в присутствии серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В присутствии других кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) будут протекать побочные реакции.

Примером другой нестехиометрической реакции является реакция окисления тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  дихроматом калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , поэтому прямое титрование в данном случае провести невозможно и приходится использовать другой способ титрования – титрование заместителя.

3. Реакция должна быть практически необратимой. При использовании окислительно-восстановительных реакций в титриметрии выполнение этого требования можно оценить с помощью следующего критерия. Если проводить титрование с погрешностью  $\leq 0,1\%$ , то должно выполняться условие

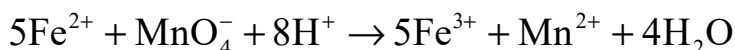
$$\lg K \geq (n_1 + n_2) \cdot 3,$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – число электронов, участвующих в полуреакциях;  $K$  – константа равновесия окислительно-восстановительной реакции, рассчитывается по формуле

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ок}}^\circ - E_{\text{восст}}^\circ) \cdot n}{0,059},$$

где  $E_{\text{ок}}^\circ$  и  $E_{\text{восст}}^\circ$  – стандартные электродные потенциалы двух окислительно-восстановительных пар;  $n$  – наименьшее общее кратное числа электронов, участвующих в полуреакциях.

Например, для реакции



по значениям стандартных электродных потенциалов можно рассчитать константу равновесия:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ = 1,51 \text{ В};$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = 0,77 \text{ В};$$

$$n = 5 \cdot 1 = 5;$$

$$\lg K = \frac{(1,51 - 0,77) \cdot 5}{0,059} = 62,7.$$

Рассчитаем величину

$$(n_1 + n_2) \cdot 3 = (5 + 1) \cdot 3 = 18.$$

Проверим выполнение условия  $\lg K \geq (n_1 + n_2) \cdot 3$ :

$$62,7 > 18,$$

следовательно, реакцию можно использовать для титрования Fe (II) с погрешностью 0,1%.

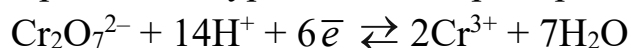
4. Должен существовать способ установления конечной точки титрования. Например, отсутствует способ фиксирования конечной точки титрования в случае прямого титрования окислителей раствором KI, так как с помощью специфического индикатора крахмала нельзя установить, когда завершится выделение иода I<sub>2</sub>. Можно зафиксировать только появление I<sub>2</sub> в титруемом растворе или его исчезновение.

5. Реакция должна протекать с высокой скоростью. В окислительно-восстановительном титровании для увеличения скорости нагревают раствор или вводят катализатор.

Если окислительно-восстановительная реакция соответствует всем перечисленным требованиям, то используют прямое титрование. Если реакция идет нестехиометрично, медленно, то применяют обратное титрование и титрование заместителя.

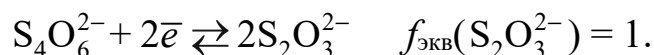
### 6.2.3. Расчет факторов эквивалентности веществ, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях

Фактор эквивалентности ( $f_{\text{экв}}$ ) в окислительно-восстановительных реакциях показывает, какая доля частицы эквивалентна одному электрону в конкретной полуреакции. Например, в полуреакции

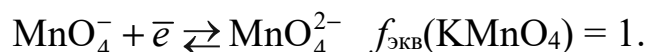
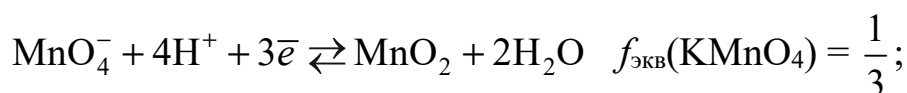
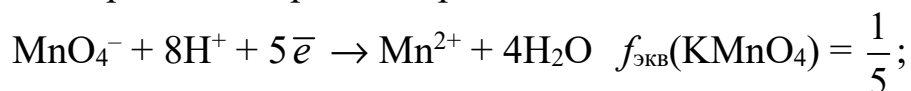


$$f_{\text{экв}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{1}{6}, \quad f_{\text{экв}}(\text{Cr}^{3+}) = \frac{1}{3}.$$

В полуреакции

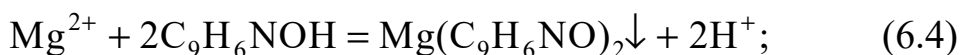


Факторы эквивалентности перманганата KMnO<sub>4</sub> в зависимости от условий проведения реакции различаются:

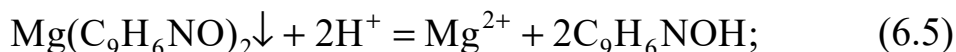


Однако встречаются и более сложные случаи расчета  $f_{\text{экв}}$  вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции. Например, в случаях обратного и заместительного титрования, титрования с участием органического вещества или проведения многостадийного анализа  $f_{\text{экв}}$  определяемого вещества рассчитывают по пропорции, исходя из стехиометрии реакции и  $f_{\text{экв}}$  наиболее «надежного» вещества, участвующего в ней. Если анализ многостадийный, то подобный расчет начинают с последней реакции, поскольку именно она проводится при титровании. Например, определение  $\text{Mg}^{2+}$  с применением оксихинолина  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$  проводят в несколько стадий:

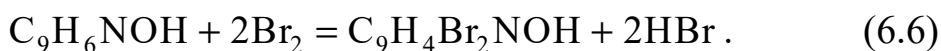
1)  $\text{Mg}^{2+}$  осаждают оксихинолином:



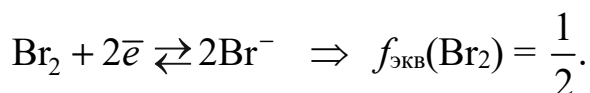
2) растворяют полученный осадок в кислоте:



3) титруют выделившийся оксихинолин раствором брома:



Расчет  $f_{\text{экв}}(\text{Mg}^{2+})$  начинают с последней реакции. В этой реакции «надежным» веществом является  $\text{Br}_2$ , так как  $f_{\text{экв}}(\text{Br}_2)$  легко определяется из полуреакции:



Затем по стехиометрии реакции (6.6) определяют  $f_{\text{экв}}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH})$  на основании пропорции:

$$\begin{aligned} 1 \text{ моль } \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH} &- 2 \text{ моль } \text{Br}_2; \\ x \text{ моль } \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH} &- \frac{1}{2} \text{ моль } \text{Br}_2. \end{aligned}$$

Решая пропорцию, получаем

$$x = \frac{1}{4}, \text{ отсюда } f_{\text{экв}}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}) = \frac{1}{4}.$$

Наконец, по стехиометрии реакции (6.4) определяем  $f_{\text{экв}}(\text{Mg}^{2+})$ :

$$\begin{aligned} 1 \text{ моль } \text{Mg}^{2+} &- 2 \text{ моль } \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}; \\ x \text{ моль } \text{Mg}^{2+} &- \frac{1}{4} \text{ моль } \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}. \end{aligned}$$

Следовательно, для данной методики анализа

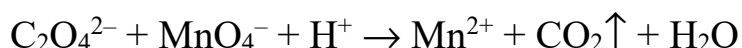
$$x = \frac{1}{8}.$$

$$\text{Отсюда } f_{\text{экв}}(\text{Mg}^{2+}) = \frac{1}{8}.$$

#### 6.2.4. Способы фиксирования конечной точки титрования

В методах окислительно-восстановительного титрования применяются следующие способы фиксирования конечной точки титрования.

1. Безындикаторное титрование. Применяется в случаях, когда окисленная и восстановленная формы рабочего раствора имеют различную окраску. Например,  $\text{MnO}_4^-$  (фиолетовый) –  $\text{Mn}^{2+}$  (бесцветный),  $\text{I}_2$  (бурый) –  $\text{I}^-$  (бесцветный),  $\text{Ce}^{4+}$  (желтый) –  $\text{Ce}^{3+}$  (бесцветный). В этом случае небольшой избыток титранта после точки эквивалентности вызывает появление окраски раствора и титрование прекращают. Так, при титровании  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  раствором перманганата в кислой среде



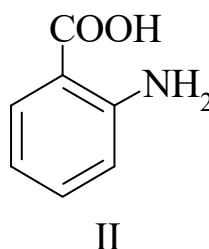
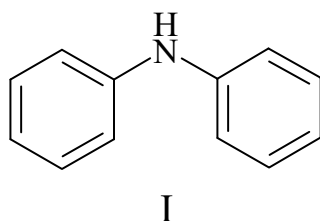
до начала титрования, в процессе титрования и в точке эквивалентности раствор бесцветен. После точки эквивалентности в растворе появляется избыток окрашенного титранта  $\text{MnO}_4^-$ , одна лишняя капля которого после точки эквивалентности окрашивает раствор в розовый цвет.

2. Применение специфических индикаторов. **Специфические индикаторы** – это вещества, которые образуют интенсивно окрашенные соединения с одним из компонентов окислительно-восстановительной пары. Часто в этой роли могут выступать реактивы для качественных реакций. Например, крахмал является специфическим индикатором на  $\text{I}_2$  (образуется соединение синего цвета), тиоцианат  $\text{CNS}^-$  – на ионы  $\text{Fe}^{3+}$  (комплекс красного цвета).

3. Применение необратимых индикаторов. **Необратимые индикаторы** – это индикаторы, которые необратимо окисляются или восстанавливаются избытком рабочего раствора в конечной точке титрования и при этом изменяют свою окраску. Например, в броматометрии индикаторы метиловый оранжевый и метиловый красный

применяются как необратимые. При титровании раствором  $\text{KBrO}_3$  образуется  $\text{Br}_2$ , который окисляет индикаторы с образованием бесцветных продуктов, поэтому в конечной точке титрования окраска раствора изменяется.

4. Применение окислительно-восстановительных индикаторов. **Окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы)** – это органические соединения, способные к окислению и восстановлению, причем их окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску. К ним относятся, например, дифениламин (I) и антраниловая кислота (II):



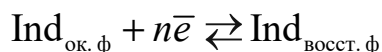
Окислительно-восстановительные индикаторы – это основная группа индикаторов в методах окислительно-восстановительного титрования. К ним предъявляются следующие требования:

- окраска индикатора должна меняться быстро и обратимо, в узком интервале значений потенциала  $\Delta E$ ;
- окраска окисленной и восстановленной форм индикатора должна резко различаться.

*Механизм действия.* Редокс-индикаторы обратимо изменяют окраску в зависимости от потенциала системы. При изменении потенциала равновесие смещается в сторону образования той или иной формы индикатора, поэтому окраска раствора изменяется.

Окисление или восстановление индикатора могут протекать без участия или с участием ионов  $\text{H}^+$ .

*Без участия ионов  $\text{H}^+$ .* Для полуреакции с участием индикатора



уравнение Нернста имеет вид

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ок. ф}}]}{[\text{Ind}_{\text{восст. ф}}]}.$$

Человеческий глаз фиксирует полное изменение окраски, если отношение концентраций различным образом окрашенных форм

равно 1/10. При подстановке в уравнение Нернста отношения концентраций окисленной и восстановленной форм индикатора, равного 1/10 или 10/1, после преобразований получим выражение для *интервала перехода индикатора*:

$$\Delta E = E^{\circ} \pm \frac{0,059}{n}.$$

С участием ионов  $H^{+}$ . Окислительно-восстановительное равновесие:



Уравнение Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ок. ф}}]}{[\text{Ind}_{\text{восст. ф}}]} \cdot [H^{+}]^m.$$

*Интервал перехода индикатора*: если подставить в уравнение Нернста отношение концентраций окисленной и восстановленной форм индикатора, равное 1/10 или 10/1, то после преобразований получим

$$\Delta E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg [H^{+}]^m \pm \frac{0,059}{n}.$$

Таким образом, в этом случае интервал перехода индикатора зависит еще и от значения рН раствора.

*Правило выбора окислительно-восстановительного индикатора*: интервал перехода индикатора должен лежать в пределах скачка на кривой титрования. Иначе: стандартный потенциал индикатора должен практически совпадать со значением потенциала в точке эквивалентности:

$$E^{\circ}_{\text{Ind}} \approx E_{\text{т. э.}}$$

### 6.2.5. Кривые окислительно-восстановительного титрования

Кривые окислительно-восстановительного титрования отражают зависимость потенциала системы  $E$ ,  $V$ , от количества добавленного титранта или степени оттитрованности раствора. Их строят в системе координат

$$E - V(R) \text{ или } E - \tau,$$

где  $V(R)$  – объем раствора титранта  $R$ , мл;  $\tau$  – степень оттитрованности, % или доли ед.

Кривые титрования имеют  $S$ -образный вид. Если титрантом является раствор окислителя, то кривая имеет восходящий вид. При титровании раствором восстановителя кривая является нисходящей.

При построении кривой окислительно-восстановительного титрования расчет потенциала, как правило, ведут без учета разбавления раствора в процессе титрования.

### ***Расчет потенциала на различных этапах титрования***

1. До начала титрования потенциал системы рассчитать невозможно, поскольку в растворе еще нет окислительно-восстановительной пары.

Построение кривой начинают с точки, соответствующей небольшому объему добавленного титранта.

2. До точки эквивалентности потенциал рассчитывают по уравнению Нернста для той окислительно-восстановительной пары, в состав которой входит определяемое вещество.

3. В точке эквивалентности потенциал рассчитывают по формуле

$$E = \frac{n_1 \cdot E_1^\circ + n_2 \cdot E_2^\circ}{n_1 + n_2},$$

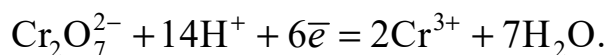
где  $E$  – потенциал системы в точке эквивалентности;  $E_1^\circ$  и  $E_2^\circ$  – стандартные потенциалы окислительно-восстановительных пар;  $n_1$  и  $n_2$  – число электронов в полуреакциях.

Если в реакции участвуют ионы  $H^+$ , то расчет ведут по формуле

$$E = \frac{n_1 \cdot E_1^\circ + n_2 \cdot E_2^\circ}{n_1 + n_2} + \frac{0,059}{n_1 + n_2} \lg [H^+]^m,$$

где  $m$  – стехиометрический коэффициент при  $H^+$  в суммарном уравнении реакции.

Если стехиометрические коэффициенты при окисленной и восстановленной формах вещества разные, то на значение потенциала в точке эквивалентности влияют концентрации реагентов и продуктов реакции. Например, при титровании дихроматом калия необходимо учитывать концентрацию ионов  $Cr^{3+}$ :



Расчет ведут по формуле

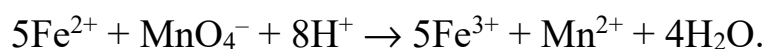
$$E = \frac{n_1 \cdot E_1^\circ + n_2 \cdot E_2^\circ}{n_1 + n_2} + \frac{0,059}{n_1 + n_2} \lg [H^+]^m + \frac{0,059}{n_1 + n_2} \lg \frac{1}{2[Cr^{3+}]}$$

4. После точки эквивалентности потенциал рассчитывают по уравнению Нернста для той окислительно-восстановительной пары, в состав которой входит титрант.

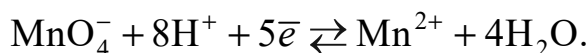
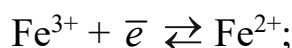
### **Расчет кривой окислительно-восстановительного титрования**

**Пример 6.9.** Построить кривую титрования раствора соли  $Fe^{2+}$  раствором перманганата калия  $KMnO_4$  и подобрать индикаторы. Концентрации растворов:  $C(Fe^{2+}) = 0,1$  моль/л,  $C(1/5 KMnO_4) = 0,1$  моль/л, рН раствора = 0 ( $[H^+] = 1$  моль/л). Объем раствора соли  $Fe^{2+} = 100$  мл.

**Решение.** При титровании раствора соли  $Fe^{2+}$  раствором перманганата калия  $KMnO_4$  протекает окислительно-восстановительная реакция:



В растворе образуются две окислительно-восстановительные пары:  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  и  $MnO_4^-/Mn^{2+}$ :



Потенциал каждой окислительно-восстановительной пары в каждый момент титрования можно рассчитать по любому из уравнений Нернста:

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ + 0,059 \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]};$$

$$E = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}.$$

Значения стандартных потенциалов находим в справочнике:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ = 0,77 \text{ В}, \quad E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^\circ = 1,51 \text{ В}.$$

Определим состав раствора на различных этапах титрования (табл. 6.1).

Таблица 6.1

**Изменение состава раствора в процессе титрования  $\text{Fe}^{2+}$   
раствором  $\text{KMnO}_4$**

| Этап титрования      | Состав раствора                                                                     |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| До начала титрования | $\text{Fe}^{2+}$ в начальной концентрации (нет окислительно-восстановительной пары) |
| До т. э.             | $\text{Fe}^{2+}$ в остаточной концентрации, $\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Mn}^{2+}$     |
| Т. э.                | $\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Mn}^{2+}$                                                 |
| После т. э.          | $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ и избыток $\text{MnO}_4^-$                      |

Рассчитаем эквивалентный объем титранта. Поскольку

$$C(\text{Fe}^{2+}) = C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = 0,1 \text{ моль/л,}$$

то

$$V(\text{KMnO}_4)_{\text{т. э.}} = V(\text{Fe}^{2+}) = 100 \text{ мл.}$$

1. До начала титрования потенциал рассчитать невозможно ввиду отсутствия окислительно-восстановительной пары, так как в растворе присутствуют только титруемое вещество  $\text{Fe}^{2+}$  и кислота  $\text{H}^+$ , взятая для создания условий.

2. До точки эквивалентности в растворе присутствуют неоттитрованные ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и продукты реакции –  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ . Расчет потенциала ведем по уравнению Нернста для окислительно-восстановительной пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

Так, при добавлении 1 мл титранта  $\text{KMnO}_4$

$$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{1}{99} = 0,65 \text{ В.}$$

При добавлении 99,9 мл титранта  $\text{KMnO}_4$  (точка начала скачка)

$$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{99,9}{0,1} = 0,95 \text{ В.}$$

3. В точке эквивалентности при добавлении 100 мл титранта  $\text{KMnO}_4$  значение потенциала равно

$$E = \frac{1 \cdot 0,77 + 5 \cdot 1,51}{1 + 5} = 1,39 \text{ В.}$$

4. После точки эквивалентности расчет потенциала ведем по уравнению Нернста для окислительно-восстановительной пары

$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ . Так, при добавлении 100,1 мл титранта  $\text{KMnO}_4$  (точка конца скачка)

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,1}{100} = 1,47 \text{ В.}$$

Сведем полученные данные в табл. 6.2.

Таблица 6.2

**Изменение потенциала  $E$  в процессе титрования  $\text{Fe}^{2+}$  раствором  $\text{KMnO}_4$**

| $V(\text{KMnO}_4)$ , мл | $E$ , В |
|-------------------------|---------|
| 1                       | 0,65    |
| 99,9                    | 0,95    |
| 100                     | 1,39    |
| 100,1                   | 1,47    |

Построим кривую титрования (рис. 6.1).

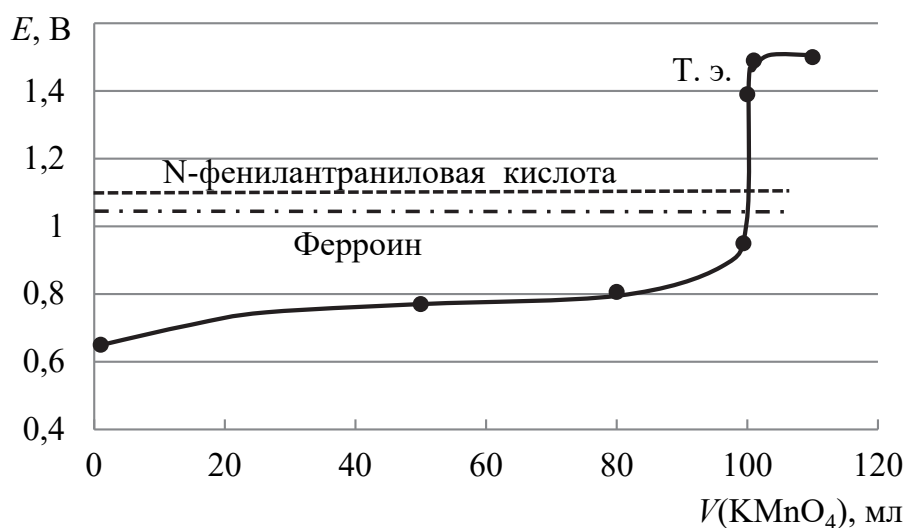


Рис. 6.1. Кривая титрования раствора  $\text{Fe}^{2+}$  раствором  $\text{KMnO}_4$  ( $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,1$  моль/л,  $C(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,1$  моль/л,  $\text{pH} = 0$ )

Скачок титрования лежит в интервале от 0,95 В (т. н. с.) до 1,47 В (т. к. с.). В качестве редокс-индикаторов можно использовать N-фенилантраниловую кислоту ( $E^\circ = +1,08$  В), ферроин ( $E^\circ = +1,06$  В), поскольку значение  $\text{pT}$  ( $E^\circ$ ) этих индикаторов находится в пределах скачка титрования. На практике в перманганатометрии конечную

точку титрования фиксируют по появлению устойчивой в течение 30 с малиновой окраски, вызванной добавлением избыточной капли перманганата калия.

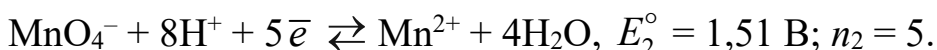
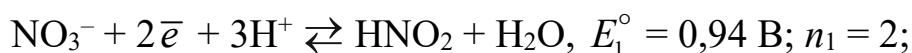
**Пример 6.10.** Выберите редокс-индикатор для титрования 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  0,1 н. раствором  $\text{HNO}_2$  при  $\text{pH} = 0$  из трех предложенных: тиазиновый синий, фенилантраниловая кислота, 2,2'-дипиридил.

*Решение.* В окислительно-восстановительном титровании при выборе индикатора необходимо знать значение потенциала раствора в точке эквивалентности ( $E_{\text{т.э}}$ ) и величину показателя титрования, равную значению  $E^\circ$  редокс-индикатора. По правилу выбора индикатора интервал перехода окраски индикатора должен полностью или частично укладываться на скачок кривой титрования. Значение  $E^\circ$  индикатора должно по возможности совпадать со значением потенциала системы в точке эквивалентности ( $E_{\text{т.э}}$ ) или быть близким к этому значению.

При  $\text{pH} = 0$  ( $C(\text{H}^+) = 1$  моль/л) потенциал системы в точке эквивалентности рассчитывается по формуле

$$E = \frac{n_1 \cdot E_1^\circ + n_2 \cdot E_2^\circ}{n_1 + n_2},$$

где  $E_1^\circ$  и  $E_2^\circ$  – стандартные потенциалы редокс-пар;  $n_1$  и  $n_2$  – число электронов в соответствующих полуреакциях:



Тогда

$$E = \frac{2 \cdot 0,94 + 5 \cdot 1,51}{2 + 5} = 1,347 \text{ В}.$$

Согласно справочным данным, значения  $E^\circ$  индикаторов составляют: для тиазинового синего  $E^\circ = 0,54$  В, для фенилантраниловой кислоты  $E^\circ = 1,00$  В, для 2,2'-дипиридила  $E^\circ = 1,33$  В. Сравнение полученного значения  $E_{\text{т.э}} = 1,347$  В и значений  $E^\circ$  перечисленных индикаторов показывает, что данное титрование можно проводить с 2,2'-дипиридилом,  $E^\circ$  которого близко к значению  $E_{\text{т.э}}$ . Титрование с тиазиновым синим и фенилантраниловой кислотой даст неверные результаты.

**Факторы, влияющие на величину скачка**

Все факторы, влияющие на потенциал системы  $E$ , влияют и на величину скачка.

1. Природа титруемого вещества и титранта. Чем больше разница стандартных окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя  $\Delta E^\circ$ , тем больше скачок. Титрование с погрешностью не более 0,1% возможно, если  $\Delta E^\circ \geq 0,35$  В.

2. Температура. Чем больше температура, тем больше скачок.

3. Концентрации окисленной и восстановленной форм реагентов. Анализ уравнения Нернста показывает, что на величину значения потенциала  $E$  оказывает влияние отношение концентраций окисленной и восстановленной форм вещества, а не их значения. Поэтому если в реакции не участвуют ионы  $H^+$  или  $OH^-$  и стехиометрические коэффициенты перед окисленной и восстановленной формами одинаковы, то величина скачка не зависит от разбавления раствора, поскольку при разбавлении соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм вещества не изменится. В других случаях разбавление влияет на величину скачка.

Например, при титровании раствора соли  $Fe^{2+}$  раствором  $K_2Cr_2O_7$  разбавление раствора не влияет на отношение концентраций окисленной и восстановленной форм железа

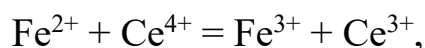
$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]},$$

в то время как отношение концентраций окисленной и восстановленной форм хрома

$$\frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}$$

изменяется. Поэтому величина скачка тоже изменяется.

В случае титрования раствора соли  $Fe^{2+}$  раствором соли  $Ce^{4+}$ :



скачок титрования не зависит от разбавления, поскольку отношения

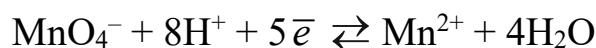
$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \text{const}, \quad \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = \text{const}$$

остаются постоянными при изменении концентрации растворов.

4. Ионная сила. При изменении ионной силы изменяются потенциалы обеих систем  $E_1$  и  $E_2$ , поэтому изменяется величина скачка.

5. Значение pH раствора. Если ионы  $H^+$  или  $OH^-$  участвуют хотя бы в одной из полуреакций, то их концентрация входит в уравнение Нернста в степени, соответствующей стехиометрическому коэффициенту. В этом случае величина скачка зависит от значения pH раствора.

Таким образом, за счет регулирования pH можно увеличить скачок титрования. Например, при титровании раствора соли  $Fe^{2+}$  раствором перманганата калия в кислой среде в полуреакции



принимают участие  $H^+$ . Поэтому повышение кислотности среды в перманганатометрии увеличивает величину скачка (рис. 6.2).

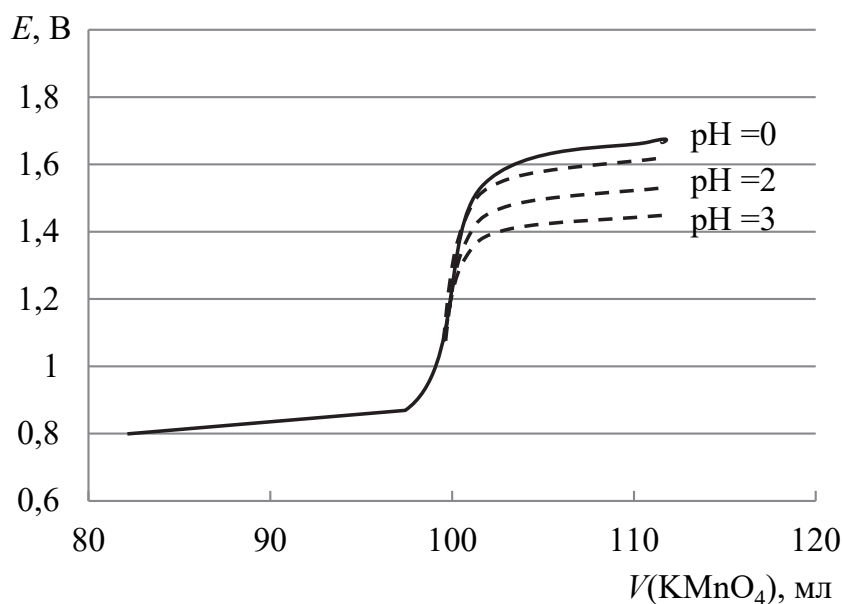


Рис. 6.2. Кривые титрования раствора  $Fe^{2+}$  раствором  $KMnO_4$  при различных значениях pH раствора

6. Конкурирующие реакции комплексообразования или осаждения с участием окисленной или восстановленной формы. Протекание побочных реакций кислотно-основного взаимодействия, осаждения или комплексообразования с участием окисленной или восстановленной форм хотя бы одной из сопряженных окислительно-восстановительных пар приводит к изменению величины скачка. Скачок можно увеличить, если продукт реакции связать в прочное

комплексное или малорастворимое соединение. Например, при перманганатометрическом определении солей  $\text{Fe}^{2+}$ , помимо создания кислой среды с помощью  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в титруемый раствор добавляют  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , которая образует прочные бесцветные фосфатные комплексы с  $\text{Fe}^{3+}$ . В результате  $[\text{Fe}^{3+}]$  уменьшается, за счет чего потенциал окислительно-восстановительной пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  понижается и скачок становится больше (рис. 6.3).

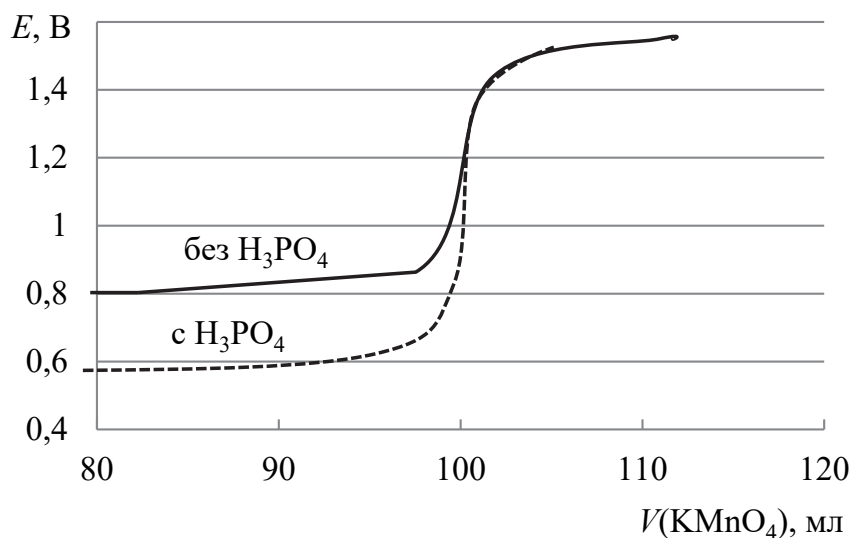


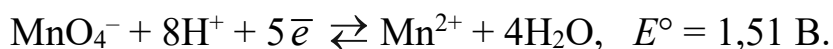
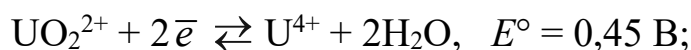
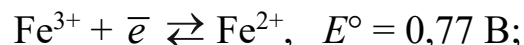
Рис. 6.3. Влияние  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на величину скачка кривой титрования раствора  $\text{Fe}^{2+}$  раствором  $\text{KMnO}_4$

**Пример 6.11.** В каком случае скачок титрования будет больше ( $\text{pH} = 0$ ):

- 0,1 н. раствор  $\text{FeSO}_4$  титруется 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$ ;
- 0,1 н. раствор соли  $\text{U(IV)}$  титруется 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$ ?

**Решение.** Чем больше разность стандартных электродных потенциалов реагентов ( $\Delta E^\circ$ ), тем больше скачок.

Значения  $E^\circ$  для редокс-пар:



В первом случае  $\Delta E^\circ$  равно  $1,51 - 0,77 = 0,74 \text{ В}$ .

Во втором случае  $\Delta E^\circ$  равно  $1,51 - 0,45 = 1,06 \text{ В}$ .

Скачок титрования будет больше в случае титрования раствора соли  $\text{U(IV)}$ , так как  $1,06 \text{ В} > 0,74 \text{ В}$ .

### 6.3. ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

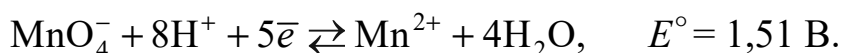
#### 6.3.1. Общая характеристика метода

Перманганатометрический метод основан на окислении восстановителей раствором перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ .

Метод был впервые предложен Ф. Маргеритом в 1846 г. для определения  $\text{Fe}^{2+}$ . До сих пор предложенная методика считается лучшей и самой точной титриметрической методикой определения достаточно больших количеств  $\text{Fe}^{2+}$  в различных объектах анализа.

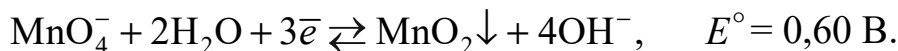
Основные реакции метода следующие.

1. В кислой среде ( $\text{pH} < 4$ ) перманганат-ион восстанавливается до бесцветного иона  $\text{Mn}^{2+}$ :



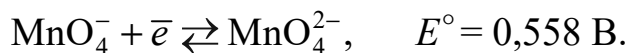
Поскольку 1 ион  $\text{MnO}_4^-$  принимает 5 электронов, то в этой полуреакции  $f_{\text{экв}}(\text{MnO}_4^-) = 1/5$ . Реакция идет быстро и стехиометрично, поэтому используется наиболее часто.

2. В нейтральной и слабощелочной среде ( $\text{pH} = 5-8$ ) перманганат-ион восстанавливается до бурого осадка  $\text{MnO}_2$ :



В этой полуреакции  $f_{\text{экв}}(\text{MnO}_4^-) = 1/3$ . Реакцию используют редко, так как бурая окраска осадка  $\text{MnO}_2$  мешает фиксированию конечной точки титрования.

3. В сильнощелочной среде ( $\text{pH} > 9$ ) при взаимодействии с органическими соединениями перманганат-ион восстанавливается до манганата  $\text{MnO}_4^{2-}$ , который имеет зеленую окраску:



В этой полуреакции  $f_{\text{экв}}(\text{MnO}_4^-) = 1$ . Реакцию используют только для анализа органических веществ.

*Рабочими растворами* метода являются:

- $\text{KMnO}_4$  – основной рабочий раствор;
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и оксалаты – для обратного титрования;
- растворы других восстановителей ( $\text{Fe}^{2+}$  и т. п.) – для обратного титрования.

В качестве *вспомогательных растворов метода* используются:

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  – для создания сильноокислой среды;
- растворы восстановителей ( $\text{Sn}^{2+}$  и т. п.) – для титрования заместителя.

*Фиксирование* конечной точки титрования осуществляется одним из двух способов:

- безындикаторное титрование – для бесцветных растворов;
- с применением окислительно-восстановительного индикатора ферроина – для окрашенных растворов.

При перманганатометрическом титровании необходимо создавать следующие *условия проведения анализа*:

- чаще всего титрование ведут в сильноокислой среде, которую создают, добавляя большой избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- нельзя использовать для подкисления растворы  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ , так как в их присутствии протекают побочные реакции;
- если необходимо провести анализ в присутствии хлоридов, то применяют защитную смесь Циммермана – Рейнгардта (смесь  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{MnSO}_4$ ), которая предотвращает окисление хлоридов.

*Достоинства метода*:

- большинство окислительно-восстановительных реакций с участием  $\text{KMnO}_4$  идет стехиометрично и быстро;
- $\text{KMnO}_4$  – доступный реактив, им можно титровать в любой среде, без индикатора;
- метод позволяет проводить определение многих веществ, в том числе тех, которые не реагируют с более слабыми окислителями.

*Недостатки метода*:

- раствор  $\text{KMnO}_4$  всегда готовится как вторичный стандарт;
- для титрования необходимо создавать строго определенные условия (рН, температура);
- нельзя проводить анализ в присутствии хлоридов без применения защитной смеси Циммермана – Рейнгардта.

### 6.3.2. Приготовление и стандартизация рабочего раствора $\text{KMnO}_4$

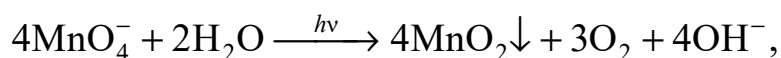
Кристаллический  $\text{KMnO}_4$  всегда содержит  $\text{MnO}_2$  и другие продукты разложения, поэтому стандартный раствор нельзя приготовить по точной навеске. При приготовлении и хранении раствора

надо учитывать, что  $\text{KMnO}_4$  является сильным окислителем и окисляет:

– примеси из воды, воздуха (пыль, следы органических соединений). Поэтому после растворения  $\text{KMnO}_4$  в воде дают раствору постоять 7–10 дней. Для ускорения процессов окисления примесей раствор нагревают;

– резину, корковые пробки, бумажные фильтры. Поэтому используют только стеклянные пробки и стеклянные фильтры;

– воду (особенно на свету) в соответствии с уравнением реакции



поэтому осадок  $\text{MnO}_2$  удаляют фильтрованием, раствор хранят в темной склянке.

Концентрация раствора  $\text{KMnO}_4$  со временем может меняться, поэтому ее надо проверять каждые 1–2 недели. Обычно готовят растворы  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией 0,02–0,10 н., чаще всего 0,05 н.

В качестве установочных веществ при стандартизации раствора  $\text{KMnO}_4$  используют различные восстановители:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , оксалаты, металлическое железо,  $\text{KI}$ , соль Мора и т. д.

### 6.3.3. Аналитические возможности метода

Перманганатометрически можно проводить определение многих веществ, которые подразделяют на 4 группы:

– восстановители ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HSOH}$ , общая окисляемость воды и почвы и др.);

– окислители ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и др.);

– вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, но реагирующие с  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и др.);

– органические вещества, которые титруются в щелочной среде (спирты, альдегиды, карбоновые кислоты и др.).

Определение веществ, принадлежащих к разным группам, проводится по разным схемам.

Надо отметить, что перманганатометрическое титрование, в отличие от иодометрического, сравнительно редко используется для определения органических веществ. Взаимодействие  $\text{KMnO}_4$  с органическими веществами, особенно в кислой среде, протекает очень сложно, медленно и затрагивает не какую-то определенную

функциональную группу, а всю органическую молекулу в целом. Именно поэтому перманганатометрическое определение органических веществ обычно проводят в щелочной среде.

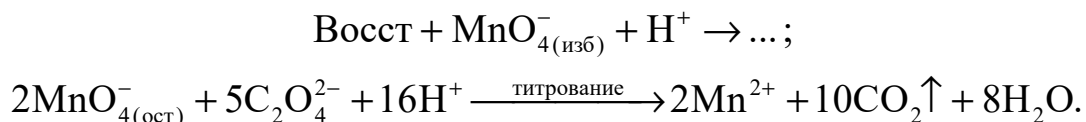
Перманганатометрическое титрование не находит широкого применения также в фармацевтическом анализе, поскольку большинство лекарственных веществ имеют органическую природу. Основными объектами, анализируемыми перманганатометрически, среди лекарственных средств являются растворы пероксида водорода.

### ***Определение восстановителей***

Поскольку  $\text{KMnO}_4$ , будучи окислителем, взаимодействует с восстановителями, то для их определения используется либо прямое, либо обратное титрование.

*Прямое титрование* восстановителей раствором  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде применяют, если реакция идет быстро.

*Обратное титрование* избытка  $\text{KMnO}_4$  раствором  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  применяют, если реакция между  $\text{KMnO}_4$  и восстановителем идет медленно, чаще – для органических веществ. Определение проводят в соответствии со схемой:

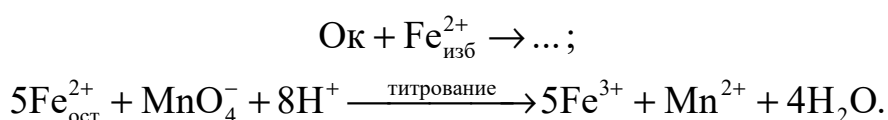


### ***Определение окислителей***

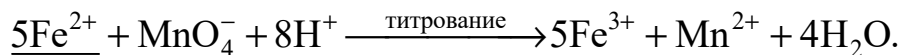
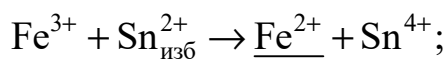
Прямое титрование окислителей раствором  $\text{KMnO}_4$  провести невозможно и надо использовать другие способы титрования – обратное или заместительное титрование.

В обоих случаях сначала проводят реакцию между определяемым окислителем и каким-либо подходящим восстановителем, а затем титруют раствором  $\text{KMnO}_4$  либо остаток восстановителя после реакции (обратное титрование), либо продукт реакции – восстановленную форму определяемого вещества (титрование заместителя).

Например, в качестве второго рабочего раствора часто используют стандартный раствор соли железа (II). В этом случае *обратное титрование* избытка восстановителя  $\text{Fe}^{2+}$  раствором  $\text{KMnO}_4$  проводят по схеме:



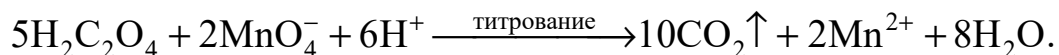
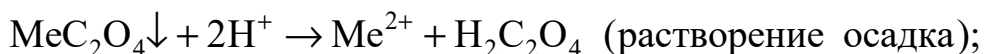
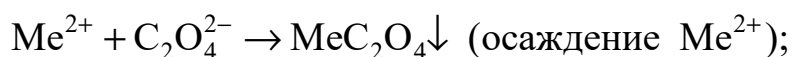
При *титровании заместителя* в качестве рабочего раствора используют раствор  $\text{KMnO}_4$ , а в качестве вспомогательного – раствор подходящего восстановителя. Например, для определения окислителя  $\text{Fe}^{3+}$  к нему добавляют вспомогательный раствор  $\text{Sn}^{2+}$ , затем титруют продукт  $\text{Fe}^{2+}$  раствором  $\text{KMnO}_4$ :



**Определение веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами**

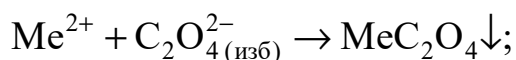
Ионы металлов осаждают в виде оксалатов, затем титруют раствором  $\text{KMnO}_4$  связанные с металлом оксалат-ионы (титрование заместителя) либо остаток оксалата после реакции с металлом (обратное титрование).

*Титрование заместителя* проводят по следующей схеме:



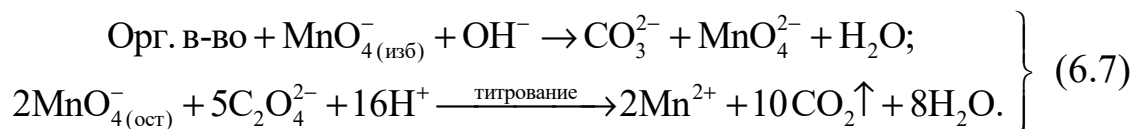
В этом случае раствор оксалата или щавелевой кислоты является вспомогательным раствором.

При *обратном титровании* используют два стандартных раствора – раствор оксалата или щавелевой кислоты и раствор перманганата. Определение проводят по схеме:



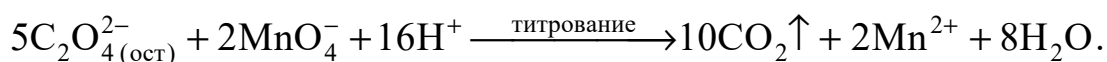
**Определение органических веществ в щелочной среде**

В щелочной среде органические вещества окисляются перманганатом до карбонатов (полное окисление) или до других продуктов (неполное окисление). Эти реакции идут очень медленно, поэтому прямое титрование провести невозможно и используют *обратное титрование* остатка перманганата стандартным раствором оксалата или щавелевой кислоты:



Недостаток этой схемы анализа заключается в том, что визуально трудно зафиксировать конечную точку титрования. Действительно, образуется манганат  $\text{MnO}_4^-$  зеленого цвета, остается перманганат  $\text{MnO}_4^-$  фиолетового цвета, может выпасть бурый осадок  $\text{MnO}_2$ , идут реакции диспропорционирования с участием марганца в различных степенях окисления.

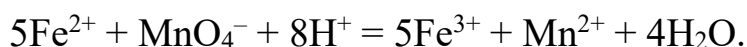
Избежать этих затруднений помогает «двойное» обратное титрование: после проведения реакции (6.7) раствор подкисляют, добавляют избыток  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и затем титруют остаток ее раствором  $\text{KMnO}_4$ :



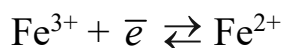
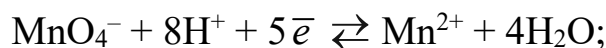
#### 6.3.4. Расчет результатов анализа в перманганатометрии

**Пример 6.12.** В мерной колбе вместимостью 200,0 мл растворили 3,0005 г технического железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . На титрование 15,0 мл полученного раствора затратили 14,7 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с  $C(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,04835$  моль/л. Вычислить массовую долю (%)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в навеске ( $M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 278,02$  г/моль).

**Решение.** При титровании железного купороса раствором  $\text{KMnO}_4$  протекает реакция



В соответствии с полуреакциями



факторы эквивалентности равны:  $f_{\text{экв}}(\text{MnO}_4^-) = \frac{1}{5}$ ,  $f_{\text{экв}}(\text{Fe}^{2+}) = 1$ .

По закону эквивалентов концентрация железного купороса в титруемом растворе (аликвоте 15,0 мл) равна

$$C(\text{Fe}^{2+}) = \frac{0,04835 \cdot 14,7}{15,0} = 0,04738 \text{ моль/л.}$$

Масса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в 200,0 мл раствора равна

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,04738 \cdot 200,0 \cdot 10^{-3} \cdot 278,02 \cdot 1 = 2,6347 \text{ г.}$$

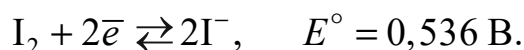
Массовая доля:

$$\omega(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{2,6347}{3,0005} \cdot 100\% = 87,8\%.$$

## 6.4. ИОДОМЕТРИЯ

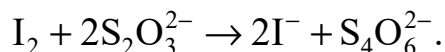
### 6.4.1. Общая характеристика метода

Метод основан на полуреакции



В нем используют окислительные свойства  $\text{I}_2$  и восстановительные свойства  $\text{I}^-$ .

*Основной реакцией* метода, кроме того, является реакция взаимодействия иода с тиосульфатом с образованием тетратионата  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ :



В качестве *рабочих* растворов метода используют стандартные растворы иода  $\text{I}_2$  и тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

К *вспомогательным* растворам метода относятся:

- KI – для определения окислителей способом замещения;
- смесь KI и  $\text{KIO}_3$  – для определения кислот способом замещения;
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  – для подкисления.

*Фиксирование конечной точки титрования* проводится одним из следующих способов:

- безындикаторное титрование – применяется редко, поскольку  $\text{I}_2$  в малых концентрациях имеет очень бледную окраску;
- с применением специфического индикатора крахмала, который образует с  $\text{I}_2$  окрашенное в синий цвет соединение.

*Достоинства* метода:

- метод обладает высокой точностью, обусловленной высокой чувствительностью индикатора;

– основные реакции метода идут без участия ионов  $H^+$ , поэтому потенциал пары  $I_2/I^-$  не зависит от pH, что позволяет проводить титрование в широком интервале значений  $pH = 2-10$ ;

– можно определять многие вещества, в том числе те, которые неудобно титровать более сильными окислителями  $KMnO_4$  и  $K_2Cr_2O_7$ .

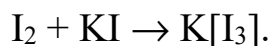
*Недостатки метода:*

–  $I_2$  является достаточно дорогим препаратом;  
– рабочие растворы метода неустойчивы;  
– существует много различных источников погрешностей. Так, результаты анализа бывают занижены за счет улетучивания  $I_2$  или незавершенности реакции, если реакционную смесь выдерживали недостаточно долго; результаты анализа завышаются при частичном разложении тиосульфата, крахмала или преждевременном добавлении индикатора.

#### **6.4.2. Приготовление и стандартизация рабочих растворов метода**

##### ***Приготовление и стандартизация рабочего раствора $I_2$***

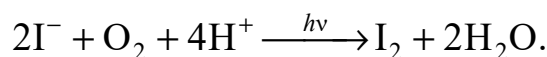
Кристаллический  $I_2$  плохо растворим в воде, поэтому его растворяют в воде с добавлением KI, который увеличивает растворимость и понижает летучесть иода за счет образования трииодидного комплекса:



Обычно готовят раствор иода с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л по точной навеске  $I_2$  как первичный стандарт либо как вторичный стандарт с последующим установлением точной концентрации по стандартному раствору  $Na_2S_2O_3$ . Концентрацию приготовленного раствора  $I_2$  надо регулярно проверять, так как она быстро меняется.

Причины неустойчивости рабочего раствора  $I_2$ :

– летучесть  $I_2$ , что приводит к уменьшению концентрации;  
– взаимодействие  $I_2$  с органическими примесями, что также приводит к уменьшению концентрации;  
– окисление  $I^-$  кислородом воздуха (особенно на свету):



Этот процесс приводит к увеличению концентрации иода в растворе, поэтому рабочий раствор хранят в темной, закрытой посуде.

### ***Приготовление и стандартизация рабочего раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$***

Раствор тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  всегда готовят как вторичный стандарт, поскольку кристаллический препарат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  не соответствует требованиям к первичному стандартному веществу (кристаллизационная вода легко выветривается). Точную концентрацию устанавливают по стандартным растворам  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{I}_2$  и др. через 1–2 дня после приготовления. Затем контролируют концентрацию еженедельно.

*Причины неустойчивости* рабочего раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :

- взаимодействие с компонентами воздуха ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ );
- разложение в кислой среде (при  $\text{pH} < 4$ ) и на свету;
- разложение тиобактериями.

#### **6.4.3. Условия проведения иодометрических определений**

С целью получения точных результатов при проведении анализа с использованием метода иодометрии необходимо создать определенные условия для протекания химических реакций, предотвращения потерь иода, обеспечения чувствительности индикаторной реакции. Основные условия сводятся к следующим:

– титрование проводят на холоду или при комнатной температуре, так как при нагревании улетучивается иод, уменьшается чувствительность индикаторной реакции;

– титрование проводят в нейтральной или слабокислой среде, так как в сильнокислой среде разлагается тиосульфат, окисляются кислородом воздуха иодид-ионы, а в сильнощелочной – диспропорционирует иод;

– к титрованию выделившегося иода приступают через 5 мин (из-за низкой скорости реакции);

– реакцию ставят в темноту, так как на свету  $\text{I}^-$  окисляются кислородом воздуха до  $\text{I}_2$ . В результате после титрования может опять появиться синяя окраска иод-крахмального комплекса;

– склянки и колбы закрывают (из-за летучести иода).

*Использование крахмала* в иодометрии имеет свои особенности. Крахмал образует с  $\text{I}_2$  адсорбционный комплекс синего цвета. Это качественная реакция на иод. Однако в присутствии *больших* количеств

иода крахмал разрушается из-за окисления, поэтому его добавляют в титруемый раствор, когда содержание иода в нем невелико:

- если титруют выделившийся иод раствором тиосульфата (т. е. до исчезновения синей окраски), то прибавляют крахмал вблизи точки эквивалентности;

- если титруют раствор восстановителя рабочим раствором иода (т. е. до появления окраски), то прибавляют крахмал, как все индикаторы, до начала титрования.

#### 6.4.4. Аналитические возможности метода

**Иодометрия** – универсальный и очень точный метод, позволяющий проводить определение многих веществ:

- окислителей ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , активный хлор и др.);
- восстановителей ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HCON}$  и др.);
- веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами, но реагирующих с окислителями или восстановителями ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  и др.);
- кислот (сильных и слабых с  $K_a > 10^{-6}$ );
- органических веществ (нафтол, аскорбиновая кислота, муравьиная кислота и др.).

Определение веществ, принадлежащих к разным группам, проводится по разным схемам.

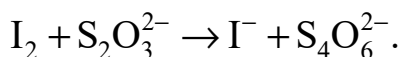
Надо отметить, что иодометрия достаточно часто применяется в фармацевтическом анализе.

#### **Определение окислителей**

В иодометрии применяют растворы восстановителей  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{KI}$ , но прямое титрование ими окислителей невозможно по следующим причинам:

- реакции между окислителями и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  идут нестехиометрично;
- реакции между окислителями и  $\text{KI}$  идут медленно;
- раствор  $\text{KI}$  неустойчив;
- при титровании этим раствором нельзя зафиксировать конечную точку титрования, так как невозможно установить момент, когда прекращается выделение иода. Применение крахмала позволяет заметить только появление или исчезновение иода в растворе за счет синей окраски иод-крахмального комплекса.

Для определения окислителей используют *титрование заместителя*: окислитель замещают эквивалентным количеством иода, затем титруют выделившийся иод раствором тиосульфата:



В этом титровании рабочим раствором является  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , а вспомогательными растворами –  $\text{KI}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; индикатор крахмал добавляют вблизи точки эквивалентности.

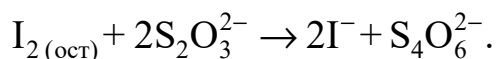
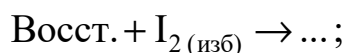
Надо отметить, что иодометрическая методика определения меди (II) в соответствии с приведенной схемой является лучшей, самой точной и селективной титриметрической методикой определения достаточно больших количеств  $\text{Cu}^{2+}$  в различных объектах анализа.

### ***Определение восстановителей***

В зависимости от силы восстановителя используют либо прямое, либо обратное титрование.

*Прямое титрование* раствором  $\text{I}_2$  в нейтральной или слабокислой среде используют для достаточно сильных восстановителей. Крахмал добавляют до начала титрования. Титруют до появления окраски.

*Обратное титрование* избытка  $\text{I}_2$  раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  используют для восстановителей, значение  $E^\circ$  которых близко к  $E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-}$ , поскольку они труднее окисляются, реакция идет недостаточно полно при прямом титровании:

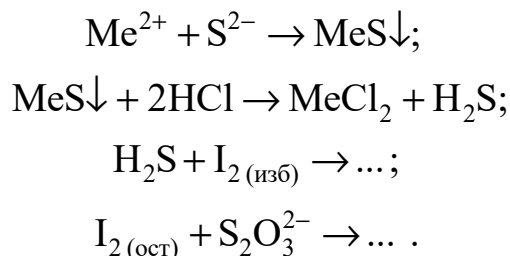


### ***Определение веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами***

Иодометрически можно определять ионы металлов, которые осаждаются в виде сульфидов или хроматов.

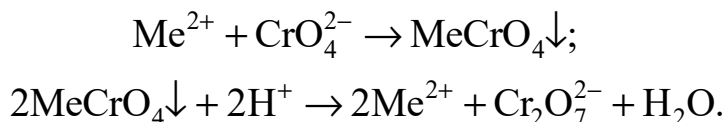
Многие ионы металлов образуют нерастворимые осадки с сульфид-ионом  $\text{S}^{2-}$ , который является хорошим восстановителем. Поэтому сначала осаждают ион металла в виде сульфида, затем

растворяют осадок в HCl в присутствии избытка I<sub>2</sub> и титруют остаток I<sub>2</sub> после реакции раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



В этой схеме анализа используется обратное титрование заместителя, полученного из другого заместителя.

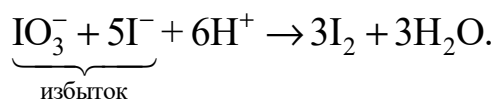
Хромат-ион сам является окислителем, в кислой среде он переходит в дихромат-ион, который тоже является окислителем. Оба иона удобно определять иодометрически. При анализе катионов, не проявляющих окислительно-восстановительные свойства, но образующих нерастворимые хроматы, поступают следующим образом. Осаждают ион металла в виде хромата, растворяют осадок в кислоте. Затем продукт реакции дихромат  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  определяют иодометрически как любой другой окислитель:



Эта схема анализа основана на многократном замещении аналита другими веществами и титровании последнего заместителя.

### **Определение кислот**

Основано на реакции Ландольта (взаимодействие кислоты с иодид-иодатной смесью):



После проведения этой реакции оттитровывают выделившийся иод раствором тиосульфата. По закону эквивалентов

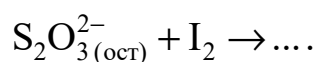
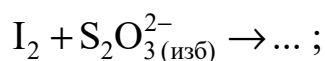
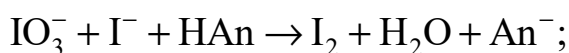
$$n\left(\frac{1}{1}\text{H}^+\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) = n\left(\frac{1}{1}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\right).$$

Реакция названа в честь швейцарского химика Г. Ландольта, открывшего реакцию «иодных часов» при взаимодействии между иодной и сернистой кислотой.

*Схема анализа:*

1) если кислота сильная, то к ней добавляют смесь KI и KIO<sub>3</sub>, затем титруют выделившийся I<sub>2</sub> раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

2) если кислота слабая, то реакция Ландольта идет медленно, равновесие смещено влево. Поэтому, чтобы сместить равновесие в требуемом направлении, применяют обратное титрование выделившегося I<sub>2</sub>:

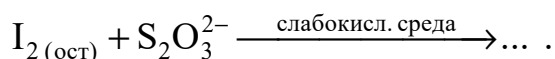
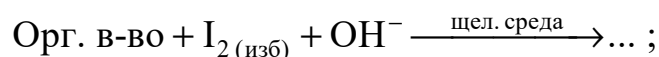


### **Определение органических веществ**

Для определения органических веществ в иодометрии можно использовать все способы титрования.

1. *Прямое титрование* органического аналита стандартным раствором I<sub>2</sub>. Так определяют, например, аскорбиновую кислоту, метамизол-натрий (анальгин) и др.

2. *Обратное титрование* остатка I<sub>2</sub> после реакции с органическим веществом раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> используют чаще всего:



Особенность этого титрования заключается в следующем. В кислых растворах I<sub>2</sub> не реагирует с органическими веществами или реагирует очень медленно. Поэтому сначала проводят реакцию в щелочной среде, затем раствор подкисляют и титруют.

Обратное иодометрическое титрование применяется для определения содержания альдегидов (формальдегид, хлоралгидрат, глюкоза и др.); веществ, вступающих в иодоформную реакцию (ацетон и др.); гидразидов (противотуберкулезное лекарственное средство изониазид и др.); семикарбазидов (фурацилин и др.); тиоэфиров (аминокислота метионин и др.); пенициллина, антипирина, кофеина и других веществ.

В ряде случаев обратного титрования органических веществ происходит не обычное окисление их иодом, а протекают другие процессы. Например, иодометрическое определение антипирина

основано на реакции электрофильного замещения атома водорода из цикла на атом иода. После проведения этой реакции оттитровывают остаток  $I_2$ . Кофеин и некоторые другие алкалоиды, а также органические вещества катионного характера при взаимодействии с  $I_2$  в присутствии иодид-ионов образуют малорастворимые полииодиды. Осадок отделяют от раствора и титруют в фильтрате непрореагировавший  $I_2$ .

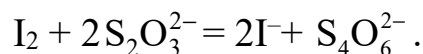
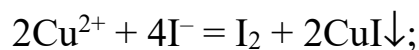
3. *Титрование заместителя* используют, если органическое вещество обладает свойствами окислителя (органические пероксиды и др.).

В некоторых случаях иодометрически можно определить те органические вещества, которые взаимодействуют с ионами  $Cu^{2+}$ . Например, никотиновую кислоту переводят в натриевую соль, которая образует с ионами  $Cu^{2+}$  малорастворимое комплексное соединение. Остаток  $Cu^{2+}$  определяют иодометрически по обычной схеме заместительного титрования.

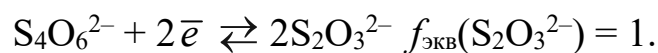
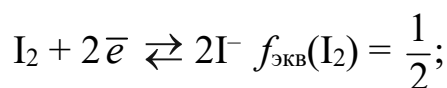
#### 6.4.5. Расчет результатов анализа в иодометрии

**Пример 6.13.** При определении меди в сплаве навеску сплава массой 2,5880 г после соответствующей обработки растворили в мерной колбе вместимостью 50,0 мл. К аликвоте полученного раствора 10,0 мл добавили избыток KI и выделившийся  $I_2$  оттитровали 3,7 мл раствора  $Na_2S_2O_3$  с  $C(1Na_2S_2O_3) = 0,04728$  моль/л. Рассчитать массовую долю (%) меди в сплаве ( $M(Cu) = 63,546$  г/моль).

*Решение.* Реакции, лежащие в основе иодометрического определения  $Cu^{2+}$ , описываются следующими уравнениями:



В соответствии с полуреакциями факторы эквивалентности реагирующих веществ равны:



При заместительном титровании

$$n(1\text{Cu}) = n\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) = n(1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

По закону эквивалентов концентрация меди (II) в растворе составляет:

$$C(1\text{Cu}^{2+}) \cdot V(\text{Cu}^{2+}) = C(1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3);$$

$$C(1\text{Cu}^{2+}) = \frac{0,04728 \cdot 3,7}{10,0} = 0,01749 \text{ моль/л.}$$

Масса меди в мерной колбе вместимостью 50,0 мл равна

$$m(\text{Cu}) = 0,01749 \cdot 50,0 \cdot 10^{-3} \cdot 63,546 \cdot 1 = 0,0556 \text{ г.}$$

Массовая доля:

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{0,0556}{2,5880} \cdot 100\% = 2,15\%.$$

## КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

### 7.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

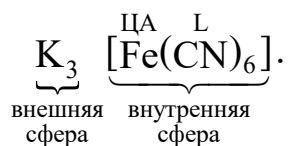
#### 7.1.1. Комплексообразование. Основные понятия

**Реакции комплексообразования** – это реакции с переносом электронных пар и образованием связей по донорно-акцепторному механизму. В них участвуют *металл-комплексообразователь* (центральный атом, ЦА) и *лиганды* (L). В результате протекания реакции образуются комплексные соединения (комплексы).

**Комплекс** – это сложная частица, состоящая из составных частей, способных к автономному существованию.

Теория комплексных соединений (координационная теория) была предложена в 1893 г. швейцарским химиком А. Вернером. В 1913 г. А. Вернеру была присуждена Нобелевская премия по химии «в знак признания его работ о природе связей атомов в молекулах, которые позволили по-новому взглянуть на результаты ранее проведенных исследований и открыли новые возможности для научно-исследовательской работы, особенно в области неорганической химии».

В соответствии с координационной теорией в составе комплексных соединений различают комплексообразователь, внешнюю и внутреннюю сферы. Комплексообразователем обычно является катион или нейтральный атом. Внутреннюю сферу составляет определенное число ионов или нейтральных молекул, которые прочно связаны с комплексообразователем. Их называют лигандами. Число лигандов определяет координационное число (КЧ) комплексообразователя. Внутренняя сфера может иметь положительный, отрицательный или нулевой заряд. Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляя внешнюю координационную сферу:



Комплексные соединения, имеющие внешнюю сферу, являются сильными электролитами и в водных растворах диссоциируют практически нацело на комплексный ион и ионы внешней сферы.

В состав лиганда входят **донорные атомы** – атомы, которые связывают лиганд с центральным атомом, например атомы O, N, S и др.

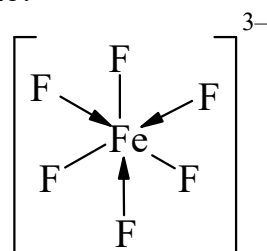
Комплексообразователь характеризуют координационным числом (КЧ), а лиганд – дентатностью.

**Координационное число** центрального атома – это число мест во внутренней сфере комплекса, которые могут быть заняты лигандами.

**Дентатность лиганда** – это число донорных атомов лиганда, которые образуют связи с центральным атомом.

В зависимости от количества донорных атомов различают моно- и полидентатные лиганды.

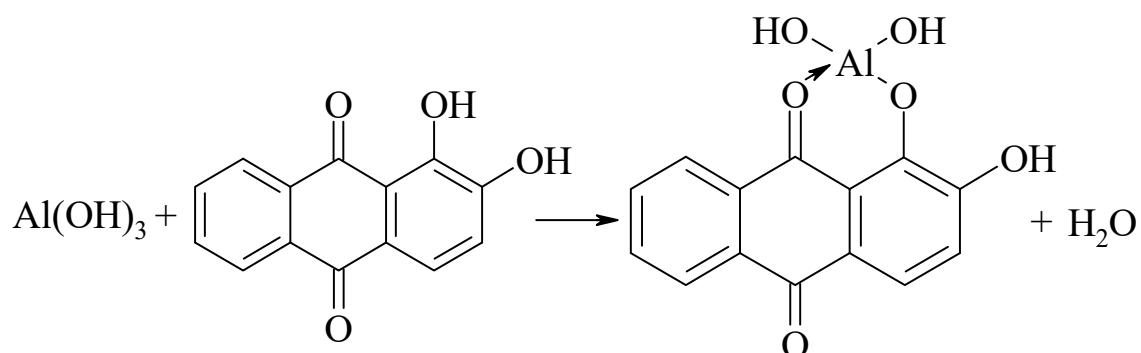
**Монодентатные лиганды** имеют один донорный атом ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $CN^-$  и др.) и поэтому образуют одну связь с центральным атомом. Комплексы с монодентатными лигандами имеют нециклическое строение, например гексафтороферрат (III)  $[FeF_6]^{3-}$  имеет следующее строение:



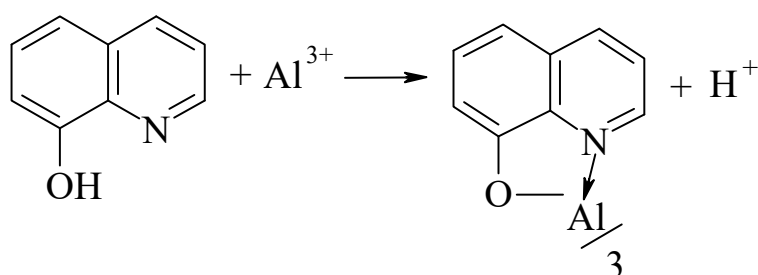
**Полидентатные лиганды** имеют несколько донорных атомов, за счет чего образуют несколько связей с центральным атомом. Комплексы с полидентатными лигандами всегда содержат циклы, включающие центральный атом. Такие комплексы называются **хелатными комплексами (хелатами)**.

Примеры хелатных комплексов, которые используются в аналитической химии:

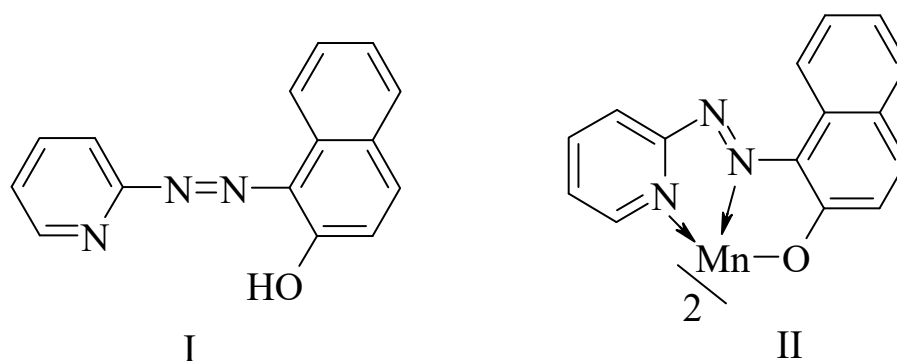
1) ализарин имеет четыре донорных атома кислорода и образует с алюминием хелатный комплекс, в котором центральный атом входит в состав шестичленного цикла:



2) 8-оксихинолин имеет два донорных атома (O и N) и образует с алюминием хелатный комплекс, в котором центральный атом входит в состав трех пятичленных циклов:



3) ПАН (структура I) имеет четыре донорных атома и образует с ионами  $\text{Mn}^{2+}$  и другими ионами  $\text{Me}^{2+}$  хелатные комплексы с предполагаемой структурой II, в которых ион металла входит в состав четырех пятичленных циклов:

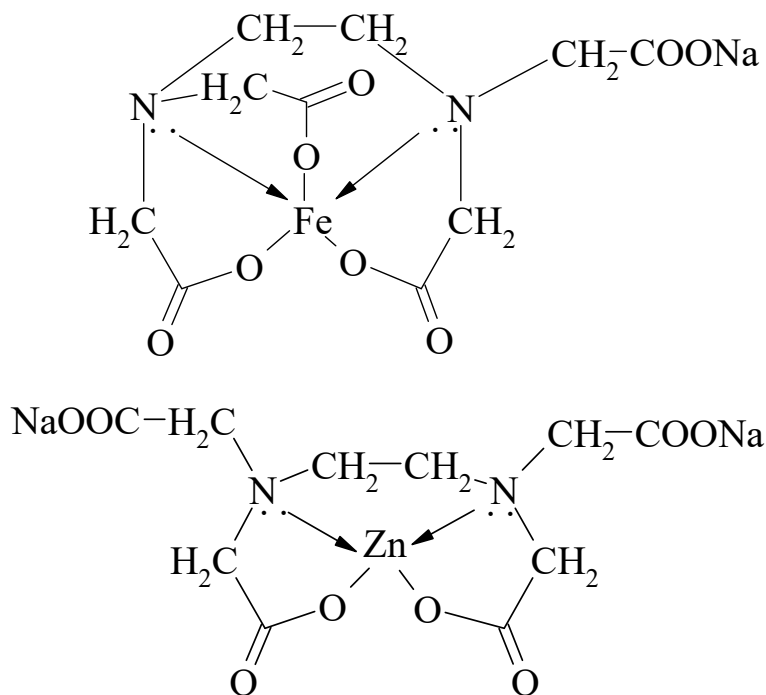


Важнейшей особенностью хелатов является их повышенная устойчивость по сравнению с нециклическими комплексами аналогичного строения, поэтому в аналитической химии чаще всего используют полидентатные лиганды и хелатные комплексы.

Увеличение устойчивости комплексов при образовании циклов (по сравнению с нециклическими комплексами аналогичного строения) называется *хелатным эффектом*.

На устойчивость хелатных комплексов влияет ряд факторов:

– число циклов в хелате: чем больше хелатных циклов в комплексе, тем больше его устойчивость. Например, этилендиаминтетраацетатный комплекс железа (III), имеющий четыре хелатных цикла, более устойчив, чем этилендиаминтетраацетатный комплекс цинка (II) с тремя хелатными циклами:



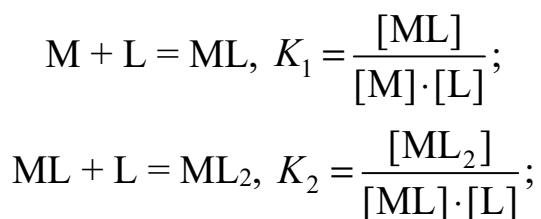
– размер хелатных циклов: наиболее устойчивы комплексы с пяти- и шестичленными циклами (правило циклов Чугаева);  
– расположение циклов и др.

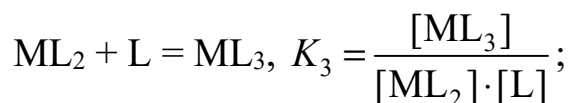
Комплексные соединения обладают рядом свойств, ценных для химика-аналитика, поэтому широко используются в аналитической химии.

### 7.1.2. Равновесия в растворах комплексных соединений

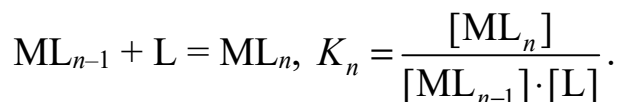
#### *Комплексообразование с монодентатными лигандами*

Комплексообразование с монодентатными лигандами протекает ступенчато:

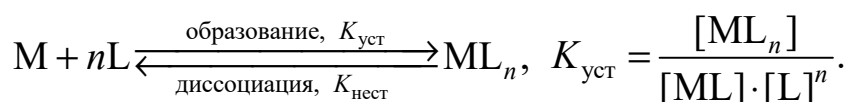




...



Суммарно:



Здесь  $K_{\text{уст}} (\beta)$  – суммарная константа устойчивости комплекса. Она равна произведению ступенчатых констант устойчивости  $K_i$ :

$$K_{\text{уст}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n.$$

Константа устойчивости характеризует процесс образования комплекса, а константа нестойкости – процесс его диссоциации. Они являются обратными величинами:

$$K_{\text{нест}} = \frac{1}{K_{\text{уст}}}.$$

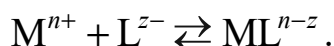
В аналитической химии принято пользоваться величинами констант устойчивости комплексных соединений.

Реакции ступенчатого комплексообразования с неорганическими монодентатными лигандами чаще всего невозможно использовать в аналитической химии, особенно для целей количественного анализа. Причины этого заключаются в следующем:

- эти реакции идут нестехиометрично, так как в растворе всегда присутствует смесь нескольких комплексов;
- некоторые прочные комплексы образуются медленно;
- ступенчатые константы устойчивости большинства комплексов  $K_i$  мало различаются между собой, поэтому реакции их образования нельзя использовать для количественного анализа, где должно выполняться требование  $\Delta \lg K_i \geq 4$ .

### ***Комплексообразование с полидентатными лигандами***

В общем виде реакцию комплексообразования иона металла с полидентатным лигандом можно представить следующим образом:

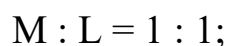


Это равновесие характеризуется константой устойчивости:

$$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{ML}^{n-z}]}{[\text{M}^{n+}] \cdot [\text{L}^{z-}]}.$$

Реакции комплексообразования с органическими полидентатными лигандами очень широко используются в аналитической химии благодаря следующим особенностям:

1) эти реакции идут строго стехиометрично, чаще всего в простом стехиометрическом отношении



2) комплексы образуются в одну стадию (не ступенчато!);

3) образующиеся хелатные комплексы очень устойчивы.

## 7.2. МЕТОДЫ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

**Комплексометрическое титрование** – это группа методов титриметрического анализа, основанных на реакциях образования растворимых комплексов.

Аналитические возможности методов позволяют проводить определение ионов-комплексобразователей и ионов или молекул, которые выступают в роли лигандов.

Классификация методов основана на применяемых рабочих растворах:

– **фторидометрия**: титрант –  $\text{F}^-$ , можно определять  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ;

– **цианидометрия**: титрант –  $\text{CN}^-$ , можно определять  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и другие катионы, которые образуют цианидные комплексы;

– **меркуриметрия**: титрант –  $\text{Hg}^{2+}$ , можно определять галогенид-ионы,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ;

– **комплексометрия**: рабочие растворы – растворы комплексонов, можно определять почти все ионы металлов, некоторые анионы и органические вещества.

Ступенчатые константы образования комплексов с неорганическими монодентатными лигандами мало различаются между собой, поэтому при увеличении количества добавленного лиганда

концентрация ионов металла изменяется постепенно. Это приводит к тому, что на кривой титрования не наблюдается резкого скачка. Скачок будет только в том случае, когда ступенчатые константы устойчивости комплекса различаются более чем в  $10^4$  раз. Именно по этой причине из всего многообразия методов комплексометрического титрования наибольшее значение имеет комплексонометрия, поскольку в этом методе используются органические полидентатные лиганды – комплексоны.

Термин «комплексоны» был предложен в 1945 г. профессором Цюрихского университета Г. Шварценбахом для органических лигандов группы полиаминополикарбоновых кислот.

Началом промышленного производства комплексонов можно считать 1930 г., когда германская фирма I.G. FarbenIndustry выпустила на мировой рынок два комплексона для умягчения воды. Комплексоны были запатентованы и появились на рынке под названием «трилон» (трилон А, трилон Б). В 1940–1950-е гг. эти соединения интенсивно исследовались в лаборатории профессора Г. Шварценбаха, расширялось применение комплексонов в различных областях науки и техники. В 1949 г. швейцарской школой химиков под руководством Г. Шварценбаха было предложено использовать комплексоны в качестве комплексометрических титрантов для экспрессного аналитического определения катионов практически всех металлов. Значение этих работ для развития аналитической химии оказалось столь велико, а сфера практического приложения столь обширна, что уже через год все ведущие фирмы, специализирующиеся на производстве химических реагентов, резко увеличили предложение комплексонов на мировом рынке.

## 7.3. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ

### 7.3.1. Общая характеристика метода

**Комплексонометрия** – это титриметрический метод, основанный на реакции образования прочных комплексов ионов металлов с комплексонами.

*Рабочими растворами* служат растворы комплексонов и растворы солей металлов (для обратного титрования). Чаще всего

титруют стандартным раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, комплексон III, трилон Б)  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ .

Рабочий раствор ЭДТА можно приготовить, используя все способы приготовления стандартных растворов:

– как первичный стандарт – по точной навеске  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (с учетом содержания в нем 0,3% влаги) или из фиксанала;

– как вторичный стандарт – из кристаллического  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или из более концентрированного раствора с последующим установлением точной концентрации по металлическому Zn (растворяют в HCl), ZnO (растворяют в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $\text{CaCO}_3$ , соли  $\text{Mg}^{2+}$  и т. д.

Обычно готовят растворы ЭДТА с концентрацией 0,01–0,05 моль/л, иногда – 0,1 моль/л.

В комплексонометрии применяются различные вспомогательные растворы:

– буферные растворы – для поддержания нужного значения pH;  
– комплексонат магния и некоторые другие растворы – для титрования заместителя.

В качестве индикаторов метода используются металлоиндикаторы (металлохромные индикаторы).

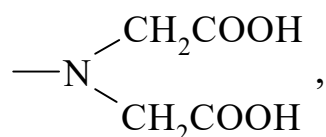
Преимущества метода:

- 1) высокая чувствительность (до  $10^{-3}$  моль/л);
- 2) высокая избирательность и точность;
- 3) реакции идут быстро и стехиометрично;
- 4) со всеми ионами образуются комплексы состава 1 : 1;
- 5) метод пригоден для определения большинства ионов металлов.

### 7.3.2. Комплексоны, их строение и свойства

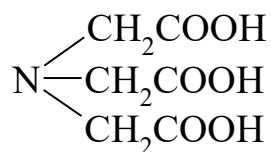
**Комплексоны** – это полиаминополикарбоновые кислоты и их соли. Важнейшее свойство комплексонов – способность образовывать прочные хелатные комплексы с ионами металлов (*комплексонаты*).

У всех комплексонов есть один или несколько фрагментов (иминодиацетатных групп):



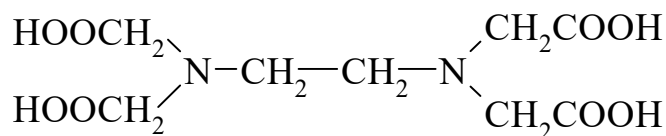
связанных с различными ароматическими или алифатическими радикалами.

НТУ – нитрилотриуксусная кислота (комплексон I, трилон А):



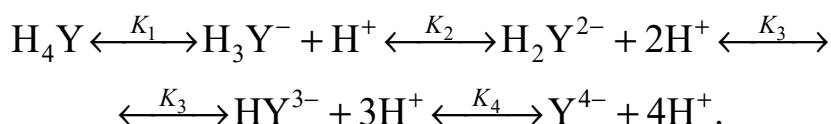
Для удобства записи уравнений реакций молекулу НТУ часто условно обозначают как  $\text{H}_3\text{X}$ , а ее анион –  $\text{X}^{3-}$ .

ЭДТУ – этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон II):



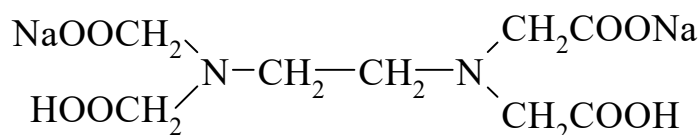
Условное обозначение молекулы ЭДТУ –  $\text{H}_4\text{Y}$ , аниона –  $\text{Y}^{4-}$ .

В растворе ЭДТУ диссоциирует в соответствии со схемой:



При диссоциации по первой и второй ступеням ЭДТУ выступает как достаточно сильная кислота.

ЭДТА – этилендиаминтетраацетат натрия (комплексон III, трилон Б, в современной фармакологии – эдетат натрия). Это динатриевая соль ЭДТУ:



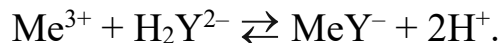
Условное обозначение молекулы ЭДТА –  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , аниона –  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ .

Молекула ЭДТА содержит 10 донорных атомов (2 – азота, 8 – кислорода), но обычно ЭДТА ведет себя как 6-дентатный лиганд.

В 95% случаев комплексонометрического титрования используют именно ЭДТА, а не другие комплексоны, поскольку ЭДТА хорошо растворим в воде, в отличие от ЭДТУ. Так, из ЭДТА можно приготовить раствор с максимальной концентрацией 108 г/л ( $\approx 0,3 \text{ M}$ ), а из ЭДТУ – с максимальной концентрацией 2 г/л ( $\approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ), поэтому ЭДТУ не подходит для приготовления рабочего раствора. Кроме того, ЭДТА можно получить в чистом виде как дигидрат  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который можно использовать в качестве первичного стандарта, поскольку он отвечает всем требованиям к стандартным веществам.

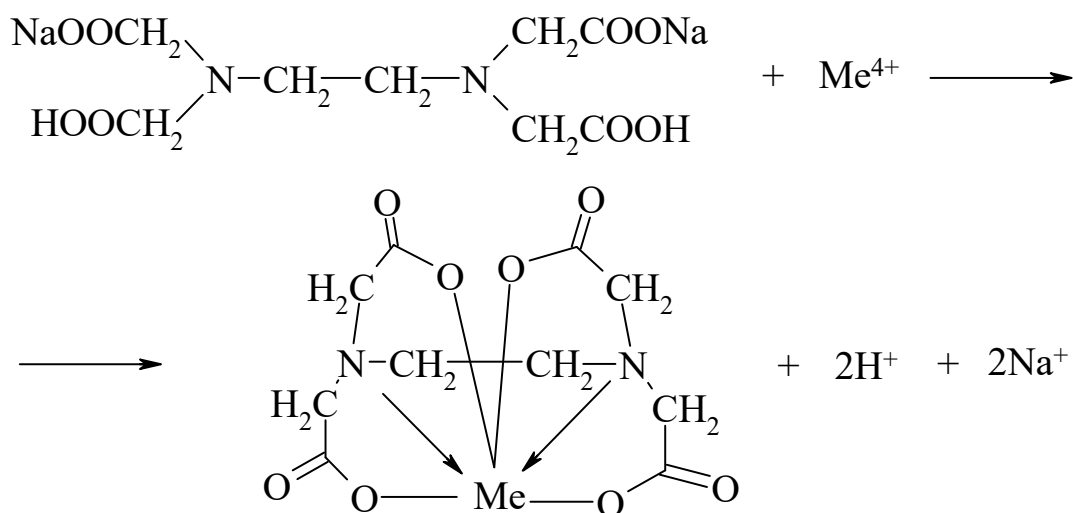


или

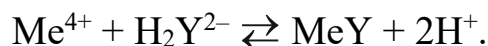


В комплексонате три ковалентные полярные связи образуются по обменному механизму (ион металла замещает ионы  $\text{H}^+$  и ион  $\text{Na}^+$  в карбоксильных группах) и еще две связи с атомами азота – по донорно-акцепторному механизму. Образуются четыре цикла, в состав которых входит ион металла.

#### Реакция $\text{Me}^{4+}$ с ЭДТА



или



В комплексонате четыре ковалентные полярные связи образуются по обменному механизму (ион металла замещает ионы  $\text{H}^+$  и ионы  $\text{Na}^+$  в карбоксильных группах) и еще две связи с атомами азота – по донорно-акцепторному механизму. Образуются пять циклов, в состав которых входит ион металла.

#### Особенности реакций $\text{Me}^{n+}$ с ЭДТА

Независимо от заряда иона металла всегда образуется один комплекс состава 1 : 1 и выделяются 2 иона  $\text{H}^+$ , поэтому во всех указанных выше реакциях  $f_{\text{экв}}(\text{ЭДТА}) = 1/2$  и  $f_{\text{экв}}(\text{Me}^{n+}) = 1/2$ .

Поскольку факторы эквивалентности участников реакции равны, то в записи закона эквивалентов можно использовать как молярные концентрации эквивалента, так и молярные концентрации:

$$C\left(\frac{1}{2}\text{Me}^{n+}\right) \cdot V(\text{Me}^{n+}) = C\left(\frac{1}{2}\text{ЭДТА}\right) \cdot V(\text{ЭДТА});$$

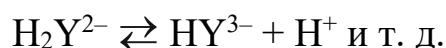
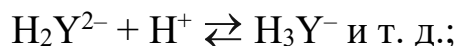
$$C(\text{Me}^{n+}) \cdot V(\text{Me}^{n+}) = C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}).$$

Чем больше заряд иона металла, тем больше хелатных циклов содержит комплекс, следовательно, тем больше его устойчивость. Прочность комплексов настолько велика, что не требуется избыток лиганда. Причиной повышенной устойчивости комплексонов металлов является хелатный эффект.

### ***Побочные реакции, влияющие на равновесие образования комплексонов***

Поскольку комплексоны образуются в результате взаимодействия ионов металлов и этилендиаминтетраацетата, то все побочные реакции с их участием влияют на протекание основной реакции. К таким побочным реакциям относятся следующие взаимодействия.

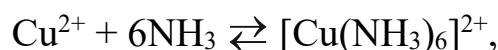
1. Протонирование и депротонирование лиганда. Поскольку ион  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  является амфолитом, то при изменении значения pH раствора он может либо присоединять, либо отдавать протоны:



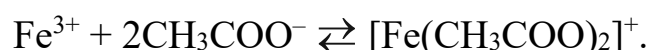
2. Гидролиз ионов металлов с образованием гидроксокомплексов:



3. Побочные реакции комплексообразования иона металла с другими лигандами, если они также присутствуют в растворе. Это могут быть, например, компоненты буфера: аммиак, ацетат-ионы и др. Так, при титровании ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в аммиачном буферном растворе протекает побочная реакция комплексообразования:



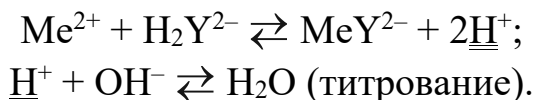
а при титровании  $\text{Fe}^{3+}$  в среде ацетатного буфера:



### **7.3.4. Способы фиксирования конечной точки титрования**

В комплексонометрическом титровании конечную точку титрования фиксируют, применяя индикаторы следующих групп.

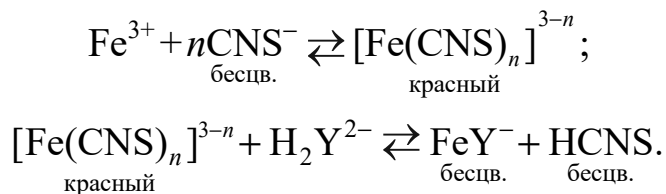
1. *Кисотно-основные индикаторы.* Если к нейтральному раствору соли металла добавить избыток ЭДТА, то выделившиеся ионы  $H^+$  можно оттитровать щелочью с этими индикаторами:



2. *Окислительно-восстановительные индикаторы.* Их можно использовать, если удастся создать в растворе окислительно-восстановительную пару с участием титруемого иона. Например, надо оттитровать ионы  $Fe^{3+}$  раствором ЭДТА. До титрования в раствор добавляют небольшое количество  $Fe^{2+}$  для создания пары. При титровании комплексоном меняется  $[Fe^{3+}]$ , следовательно, меняется отношение  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ , поэтому потенциал системы будет изменяться, и можно применить окислительно-восстановительный индикатор.

3. *Специфические индикаторы.* Они реагируют только с определяемым металлом, образуя комплексные соединения. Сами они бесцветны, а комплексы с металлами – окрашены. Следовательно, до точки эквивалентности, пока в растворе есть неоттитрованные ионы металла, раствор окрашен, а при достижении точки эквивалентности, когда все ионы металла оттитрованы, окраска исчезает.

Например, тиоцианат  $CNS^-$  и сульфосалициловая кислота являются специфическими индикаторами на ионы  $Fe^{3+}$ :



4. *Металлоиндикаторы.* Это соединения, которые меняют свою окраску в зависимости от концентрации иона металла (мурексид, эриохром черный Т и др.).

Первым металлоиндикатором был мурексид – аммонийная соль пурпуровой кислоты. Его открытие было основано на случайном наблюдении в лаборатории Г. Шварценбаха. Было замечено, что если после работы с урамилдиуксусной кислотой колбу мыли водопроводной водой, происходило резкое изменение окраски. Оказалось, что это вызвано реакцией ионов кальция, содержащихся в водопроводной воде, с мурексидом, который образовывался при окислении урамилдиуксусной кислоты кислородом воздуха.

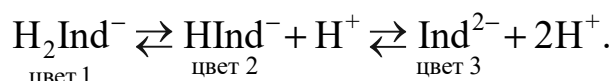
Другим широко применяемым в комплексометрии индикатором является эриохром черный Т, относящийся к группе азокрасителей и имеющий в молекуле хелатообразующие ОН-группы.

Для титрования в кислой среде используют индикаторы из числа некоторых трифенилметановых красителей – ксиленоловый оранжевый, пирокатехиновый фиолетовый и др.

### *Свойства металлоиндикаторов*

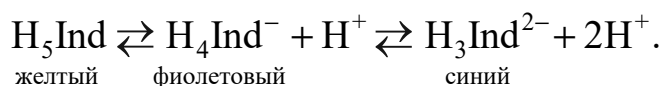
1. Металлоиндикаторы являются органическими соединениями, чаще всего – многоосновными кислотами. Например, мурексид является пятиосновной кислотой  $H_5Ind$ , а эриохром черный Т – трехосновной кислотой  $H_3Ind$ .

В растворе металлоиндикаторы ступенчато диссоциируют:



При этом разные формы индикатора имеют различную окраску.

Так, диссоциация мурексида сопровождается изменением окраски от желтой к синей:



В случае эриохрома черного Т окраска различных форм индикатора изменяется от красной (формы  $H_3Ind$  и  $H_2Ind$ ) через синюю ( $HInd$ ) до оранжевой (форма  $Ind$ ).

Таким образом, металлоиндикаторы ведут себя как кислотно-основные индикаторы, т. е. меняют окраску в зависимости от значения рН. Поэтому для поддержания их в нужной форме необходимо сохранять определенное значение рН с помощью буфера.

2. Металлоиндикаторы образуют с ионами металлов окрашенные хелатные комплексы, при этом комплекс металла с металлоиндикатором окрашен иначе, чем свободный индикатор.

К металлоиндикаторам предъявляется ряд требований:

– металлоиндикатор должен образовывать с ионом металла достаточно устойчивый комплекс состава 1 : 1;

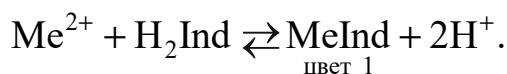
– устойчивость комплекса металла с металлоиндикатором должна быть меньше, чем устойчивость комплекса металла с ЭДТА, в  $10-10^4$  раз;

– комплекс металла с металлоиндикатором должен быстро разрушаться при действии ЭДТА, иначе происходит так называемая *блокировка индикатора*;

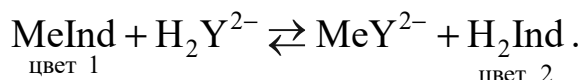
– изменение окраски в конечной точке титрования должно быть контрастным.

### ***Механизм действия металлоиндикаторов***

При добавлении металлоиндикатора к раствору соли металла происходит реакция комплексообразования:



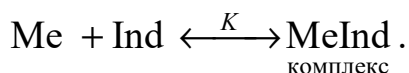
Если полученный раствор начать титровать раствором ЭДТА, то ион металла из менее устойчивого комплекса с металлоиндикатором будет переходить в более устойчивый комплекс с ЭДТА:



При этом раствор приобретает окраску свободного индикатора.

### ***Интервал перехода металлоиндикаторов***

Запишем в общем виде реакцию взаимодействия иона металла Me с металлоиндикатором Ind с образованием комплекса MeInd (заряды для краткости опущены):



Запишем выражение для константы устойчивости комплекса металла с индикатором:

$$K = \frac{[\text{MeInd}]}{[\text{Me}] \cdot [\text{Ind}]}.$$

Выразим равновесную концентрацию металла:

$$[\text{Me}] = \frac{[\text{MeInd}]}{K \cdot [\text{Ind}]}.$$

Рассчитаем отрицательный логарифм:

$$\lg[\text{Me}] = -\lg K + \lg \frac{[\text{MeInd}]}{[\text{Ind}]};$$

$$pMe = \lg K - \lg \frac{[MeInd]}{[Ind]},$$

где  $pMe = -\lg[Me]$ .

Подставим в последнее выражение

$$\frac{[MeInd]}{[Ind]} = \frac{1}{10} \quad \text{или} \quad \frac{10}{1}$$

и получим выражение для *интервала перехода металлоиндикатора* ( $\Delta pMe$ ):

$$\Delta pMe = \lg K \pm 1.$$

**Правило выбора металлоиндикатора:** интервал перехода индикатора должен укладываться в скачок на кривой титрования.

### 7.3.5. Условия проведения комплексометрических определений

До начала любого комплексометрического титрования необходимо обеспечить соответствующие условия проведения реакции:

- создать в титруемом растворе *оптимальное значение pH*;
- ввести *буферный раствор* для поддержания необходимого значения pH при титровании.

*Нижняя граница* оптимального для титрования значения pH определяется тем значением pH, при котором комплексонат еще достаточно устойчив. *Верхняя граница* этого интервала зависит от значения pH, при котором начинают образовываться гидроксокомплексы или осадок гидроксида. Для предотвращения образования осадка в титруемый раствор иногда добавляют комплексообразующие вещества (аммиак, тартраты и т. п.).

Общая закономерность такова: чем больше заряд иона металла, тем более прочные комплексонаты он образует и тем более склонен к гидролизу, поэтому тем меньшим оказывается оптимальное для титрования значение pH (рис. 7.1).

Например, ионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  образуют самые малоустойчивые комплексонаты и практически не подвергаются гидролизу, поэтому их титруют в щелочной среде. Комплексонат  $FeY^-$  является очень устойчивым соединением, но для предотвращения гидролиза ионов  $Fe^{3+}$  с образованием гидроксокомплексов либо осадка гидроксида железа  $Fe^{3+}$  титруют только в кислой среде.

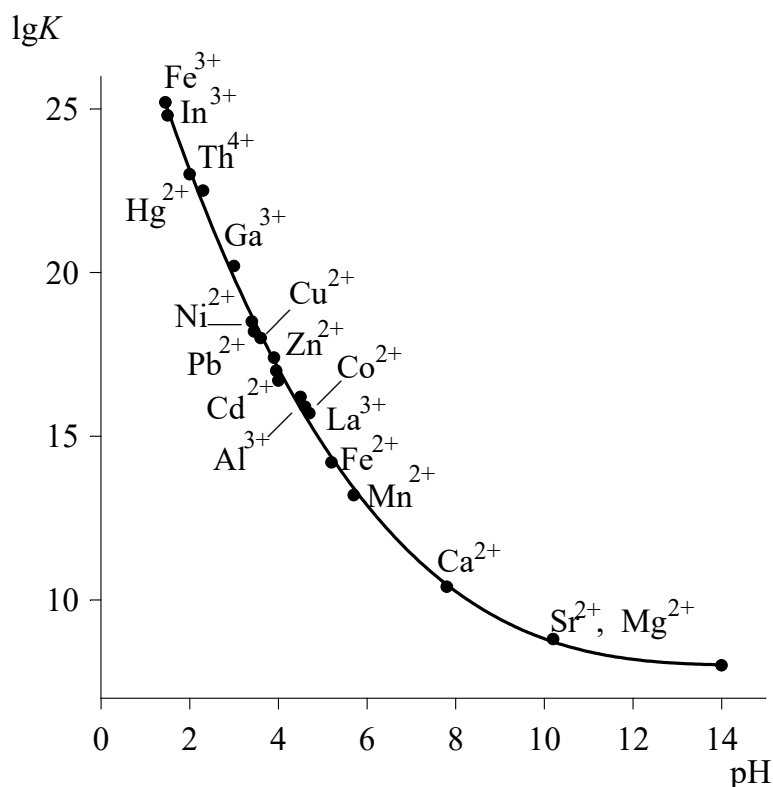
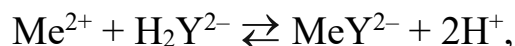


Рис. 7.1. Минимальное значение pH, необходимое для удовлетворительного титрования ионов металлов

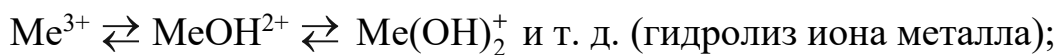
*Роль буферных растворов в комплексонометрии:*

1) буфер связывает ионы  $H^+$ , которые выделяются при реакции:



поэтому равновесие смещается в сторону образования комплексоната;

2) буфер удерживает ион металла, металлоиндикатор и лиганд в определенной форме, поскольку они могут вступать в реакции с участием ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , например:

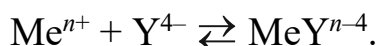


### 7.3.6. Кривые комплексонометрического титрования

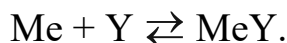
Поскольку при титровании раствора соли металла комплексом изменяется концентрация свободных ионов металла, то кривые титрования метода строятся в системе координат «pMe – объем титранта (степень оттитрованности)», где  $pMe = -\lg[Me^{n+}]$ . Они имеют

*S*-образный вид и всегда являются восходящими, так как по мере добавления титранта концентрация свободных ионов металла уменьшается за счет связывания в комплексопат.

Основная реакция, протекающая при титровании:



Для удобства записи опустим заряды:



Состав раствора на различных этапах титрования представлен в табл. 7.1.

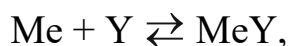
Таблица 7.1

**Изменение состава раствора в процессе титрования**

| Этап титрования      | Состав раствора                                                 |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------|
| До начала титрования | $\text{Me}^{n+}$ в начальной концентрации                       |
| До т. эк.            | $\text{Me}^{n+}$ в остаточной концентрации и $\text{MeY}^{n-4}$ |
| Т. эк.               | $\text{MeY}^{n-4}$                                              |
| После т. эк.         | $\text{MeY}^{n-4}$ и избыток $\text{Y}^{4-}$                    |

***Расчет кривых комплексометрического титрования в отсутствие побочных реакций***

При расчете кривых комплексометрического титрования принимают ряд допущений. При титровании протекает только основная реакция:



если соблюдается ряд условий:

- $\text{pH} \gg 10$ , т. е. лиганд не вступает в побочные реакции;
- ион металла не подвергается гидролизу ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ );
- ион металла не вступает в побочные реакции комплексообразования с другими лигандами.

В этом случае расчет кривой титрования проводят следующим образом.

1. До начала титрования в растворе есть ионы  $\text{Me}^{n+}$  в начальной концентрации, поэтому расчет  $\text{pMe}$  ведут по формуле

$$\text{pMe} = -\lg[\text{Me}^{n+}]_{\text{нач.}}$$

2. До точки эквивалентности величина  $\text{pMe}$  определяется только концентрацией неоттитрованных ионов  $\text{Me}^{n+}$ , поскольку в их при-

сутствии диссоциация комплекса  $\text{MeY}$  подавляется. Расчет проводят по формуле

$$\text{pMe} = -\lg[\text{Me}^{n+}]_{\text{ост.}}$$

Остаточную концентрацию ионов  $\text{Me}^{n+}$  рассчитывают по общим формулам.

3. В точке эквивалентности в растворе содержится только продукт реакции – комплекс  $\text{MeY}$ , поэтому  $\text{pMe}$  рассчитывают через константу устойчивости комплексоната:

$$K = \frac{[\text{MeY}]}{[\text{Me}] \cdot [\text{Y}]}$$

Поскольку равновесная концентрация продукта реакции – комплексоната металла  $\text{MeY}$  – равна начальной концентрации металла, а равновесные концентрации металла и лиганда равны:

$$[\text{MeY}] = C_{\text{Me}}^{\circ} \text{ и } [\text{Me}] = [\text{Y}],$$

то получим:

$$\begin{aligned} K &= \frac{C_{\text{Me}}^{\circ}}{[\text{Me}]^2}; \\ [\text{Me}] &= \sqrt{\frac{C_{\text{Me}}^{\circ}}{K}}; \\ \text{pMe} &= \frac{1}{2} \lg K - \frac{1}{2} \lg C_{\text{Me}}^{\circ}. \end{aligned}$$

4. После точки эквивалентности при дальнейшем добавлении титранта концентрация продукта остается постоянной:

$$[\text{MeY}] = C_{\text{Me}}^{\circ},$$

а избыточная концентрация титранта  $[\text{Y}_{\text{изб}}]$  увеличивается. С учетом этого выведем расчетную формулу на основании выражения для константы устойчивости комплексоната:

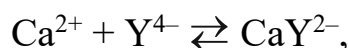
$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{MeY}]}{[\text{Me}] \cdot [\text{Y}]}; \\ [\text{Me}] &= \frac{[\text{MeY}]}{K \cdot [\text{Y}]} = \frac{C_{\text{Me}}^{\circ}}{K \cdot [\text{Y}_{\text{изб}}]}; \\ \text{pMe} &= \lg K + \lg [\text{Y}_{\text{изб}}] - \lg C_{\text{Me}}^{\circ}. \end{aligned}$$

Избыточная концентрация титранта  $[Y_{\text{изб}}]$  рассчитывается по общим формулам.

**Пример расчета кривой комплексонометрического титрования**

**Пример 7.1.** Рассчитать и построить кривую титрования раствора соли  $\text{Ca}^{2+}$  с  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,025$  моль/л раствором ЭДТА с  $C(Y^{4-}) = 0,025$  моль/л при  $\text{pH} = 11$ . Объем раствора соли  $\text{Ca}^{2+}$  равен 100 мл.

**Решение.** При титровании протекает реакция



в которой  $\text{Ca}^{2+}$  – титруемое вещество;  $Y^{4-}$  – титрант.

Расчет проведем с учетом разбавления раствора при титровании. Справочное значение  $\lg K_{\text{CaY}} = 10,59$ .

Определим состав раствора на различных этапах титрования (табл. 7.2).

Таблица 7.2

**Изменение состава раствора в процессе титрования  $\text{Ca}^{2+}$  раствором ЭДТА**

| Этап титрования      | Состав раствора                                                |
|----------------------|----------------------------------------------------------------|
| До начала титрования | $\text{Ca}^{2+}$ в начальной концентрации                      |
| До т. э.             | $\text{Ca}^{2+}$ в остаточной концентрации и $\text{CaY}^{2-}$ |
| Т. э.                | $\text{CaY}^{2-}$                                              |
| После т. э.          | $\text{CaY}^{2-}$ и избыток $Y^{4-}$                           |

Рассчитаем эквивалентный объем титранта.

Поскольку

$$C^\circ(\text{Ca}^{2+}) = C(Y^{4-}) = 0,025 \text{ моль/л, то } V(Y^{4-})_{\text{т. э.}} = V(\text{Ca}^{2+}) = 100 \text{ мл.}$$

1. До начала титрования в растворе есть только титруемое вещество  $\text{Ca}^{2+}$  в начальной концентрации, поэтому при  $V(Y^{4-}) = 0$  мл

$$\text{pCa} = -\lg 0,025 = 1,60.$$

2. До точки эквивалентности в растворе есть неоттитрованные ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и продукт реакции  $\text{CaY}^{2-}$ . Значение  $\text{pCa}$  определяется остаточной концентрацией  $\text{Ca}^{2+}$ . Так, при добавлении 99,9 мл  $Y^{4-}$  (т. н. с.)

$$\text{pCa} = -\lg \frac{0,025 \cdot (100 - 99,9)}{100 + 99,9} = 4,90.$$

3. В точке эквивалентности при  $V(Y^{4-}) = 100$  мл титруемый раствор оказался разбавленным в 2 раза, поэтому

$$[CaY] = \frac{1}{2} C^{\circ}_{Ca}.$$

Тогда

$$pCa = \frac{1}{2} \cdot 10,59 - \frac{1}{2} \lg \frac{0,025}{2} = 6,25.$$

4. После точки эквивалентности при  $V(Y^{4-}) = 100,1$  мл (т. к. с.)

$$pCa = 10,59 + \lg \frac{0,025 \cdot (100,1 - 100)}{100 + 100,1} - \lg \frac{0,025}{2} = 7,59.$$

Сведем полученные данные в табл. 7.3.

Таблица 7.3

**Изменение  $pCa$  при добавлении 0,025 моль/л ЭДТА  
к 100 мл 0,025 моль/л  $Ca^{2+}$**

| $V(Y^{4-})$ , мл | $pCa$ |
|------------------|-------|
| 0                | 1,60  |
| 99,9             | 4,90  |
| 100              | 6,25  |
| 100,1            | 7,59  |

Построим кривую титрования (рис. 7.2).

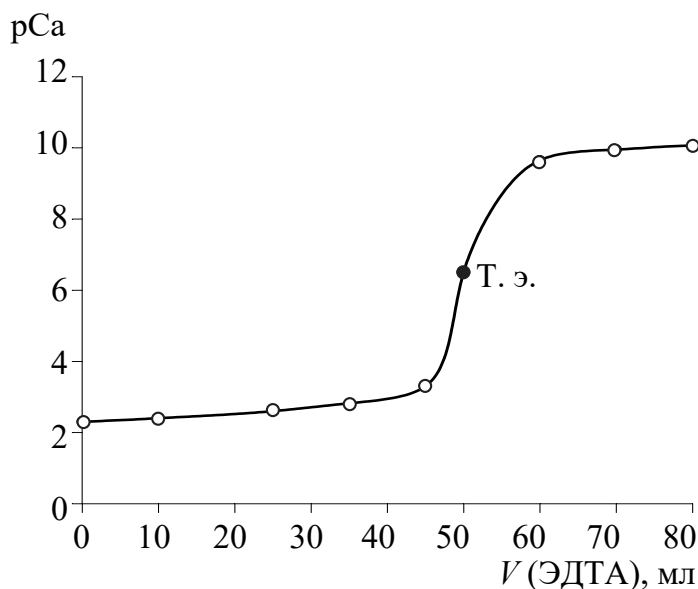
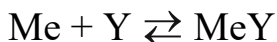


Рис. 7.2. Кривая титрования 0,025 моль/л раствора  $Ca^{2+}$   
0,025 моль/л раствором  $Y^{4-}$  при  $pH = 11$   
(построена с учетом разбавления раствора при титровании)

***Расчет кривых комплексонометрического титрования с учетом протекания побочных реакций***

Если в ходе титрования помимо основной реакции



протекают какие-либо побочные реакции по иону металла или по лиганду, то расчет кривых титрования усложняется. Рассмотрим возможные случаи расчета.

1. *Протекают побочные реакции с участием металла.* В результате протекания этих реакций ионы металла существуют в растворе в виде ионов  $\text{Me}^{n+}$ , гидроксокомплексов или комплексов с другими лигандами. Например, ионы  $\text{Zn}^{2+}$  в присутствии аммиачного буфера существуют в виде  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{ZnOH}^+$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  и др.

В этом случае рассчитывают молярную долю ионов  $\text{Me}^{n+}$ :

$$\alpha_{\text{Me}} = \frac{[\text{Me}^{n+}]}{C_{\text{Me}}},$$

где  $[\text{Me}^{n+}]$  – равновесная концентрация формы  $\text{Me}^{n+}$ ;  $C_{\text{Me}}$  – общая концентрация всех форм металла в растворе.

Если побочные реакции с участием иона металла не протекают, то  $\alpha_{\text{Me}} = 1$ , а если эти реакции идут, то  $\alpha_{\text{Me}} < 1$ .

Для расчета кривой титрования вместо справочного значения константы устойчивости  $K$  используют *условную константу устойчивости  $K'$* :

$$K' = K \cdot \alpha_{\text{Me}}.$$

Молярную долю ионов  $\text{Me}^{n+}$  ( $\alpha_{\text{Me}}$ ) рассчитывают через константы устойчивости комплексов и уравнение материального баланса.

Условная константа устойчивости зависит от значения pH раствора и состава раствора, т. е. от конкретных условий.

2. *Протекают побочные реакции протонирования лиганда  $\text{Y}^{4-}$ .* При значении  $\text{pH} < 10$  этилендиаминтетраацетат существует в растворе в виде ионов  $\text{Y}^{4-}$ ,  $\text{HY}^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  и т. д.

В этом случае рассчитывают молярную долю ионов  $\text{Y}^{4-}$ :

$$\alpha_{\text{Y}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{C_{\text{Y}}},$$

где  $[\text{Y}^{4-}]$  – равновесная концентрация формы  $\text{Y}^{4-}$ ;  $C_{\text{Y}}$  – общая концентрация всех форм лиганда в растворе.

Если побочные реакции с участием иона  $\text{Y}^{4-}$  не протекают, то  $\alpha_{\text{Y}} = 1$ , а если эти реакции идут, то  $\alpha_{\text{Y}} < 1$ .

Для расчета кривой титрования при  $\text{pH} < 10$  вместо табличного значения константы устойчивости  $K$  используют условную константу устойчивости  $K'$ :

$$K' = K \cdot \alpha_Y.$$

Молярная доля ионов  $Y^{4-}$  ( $\alpha_Y$ ) для конкретного значения  $\text{pH}$  приведена в табл. 7.4.

Таблица 7.4

Молярная доля  $Y^{4-}$  ( $\alpha_Y$ ) при разных значениях  $\text{pH}$ 

| $\text{pH}$ | $\alpha_Y$           | $-\lg \alpha_Y$ | $\text{pH}$ | $\alpha_Y$          | $-\lg \alpha_Y$ |
|-------------|----------------------|-----------------|-------------|---------------------|-----------------|
| 1,0         | $1,1 \cdot 10^{-18}$ | 17,95           | 7,0         | $4,8 \cdot 10^{-4}$ | 3,31            |
| 2,0         | $3,7 \cdot 10^{-14}$ | 13,5            | 8,0         | $5,4 \cdot 10^{-3}$ | 2,27            |
| 3,0         | $2,5 \cdot 10^{-11}$ | 10,6            | 9,0         | $5,2 \cdot 10^{-2}$ | 1,28            |
| 4,0         | $3,6 \cdot 10^{-9}$  | 8,44            | 10,0        | $3,5 \cdot 10^{-1}$ | 0,46            |
| 5,0         | $3,5 \cdot 10^{-7}$  | 6,45            | 11,0        | $8,5 \cdot 10^{-1}$ | 0,07            |
| 6,0         | $2,2 \cdot 10^{-5}$  | 4,65            | 12,0        | $9,8 \cdot 10^{-1}$ | 1,00            |

Условная константа устойчивости  $K'$  зависит от значения  $\text{pH}$  раствора: чем ниже  $\text{pH}$ , тем меньше  $\alpha_Y$  и меньше  $K'$ .

**Пример 7.2.** Рассчитать условную константу устойчивости комплексоната  $\text{Ca}^{2+}$  при  $\text{pH} = 7$ .

**Решение.** Константа устойчивости комплексоната  $\text{Ca}^{2+}$  равна  $3,9 \cdot 10^9$ , или  $\text{p}K(\text{CaY}) = 10,59$  (справ.). Значение молярной доли  $\alpha_Y$  при  $\text{pH} = 7$  составляет  $4,8 \cdot 10^{-4}$  (табл. 7.4). Тогда

$$K' = K \cdot \alpha_Y = 3,9 \cdot 10^9 \cdot 4,8 \cdot 10^{-4} = 1,87 \cdot 10^6.$$

3. Протекают побочные реакции с участием металла и лиганда. В этом случае для расчета используют условную константу устойчивости  $K'$ :

$$K' = K \cdot \alpha_{\text{Me}} \cdot \alpha_Y,$$

где  $K$  – константа устойчивости комплексоната металла (табличная величина);  $\alpha_{\text{Me}}$  – молярная доля ионов  $\text{Me}^{n+}$  (влияет на левую ветвь кривой титрования);  $\alpha_Y$  – молярная доля ионов  $Y^{4-}$  (влияет на правую ветвь кривой титрования).

#### **Факторы, влияющие на величину скачка**

1. Концентрации металла и лиганда  $C_{\text{Me}}$  и  $C_Y$ : чем больше концентрации реагентов, тем больше скачок.

2. Условная константа устойчивости комплексоната  $K'$ : чем больше константа, тем больше скачок (рис. 7.3).

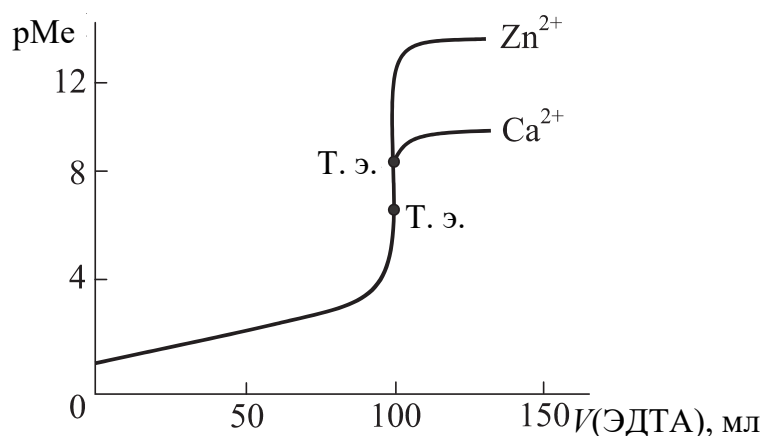


Рис. 7.3. Влияние константы устойчивости комплексоната на величину скачка: для  $\text{Ca}^{2+}$   $\lg K = 10,59$ ; для  $\text{Zn}^{2+}$   $\lg K = 16,26$

Для титрования с погрешностью  $\leq 0,1\%$  надо, чтобы выполнялось следующее условие:

$$K' \geq 10^7 - 10^8, \text{ или } \lg K' \geq 7 - 8.$$

3. Побочные реакции с участием иона металла приводят к тому, что скачок начинается выше и получается меньшим.

4. Побочные реакции с участием лиганда приводят к тому, что скачок заканчивается ниже. Чем ниже значение pH титруемого раствора, тем ниже лежит вторая ветвь кривой (рис. 7.4) и тем меньшим получается скачок.

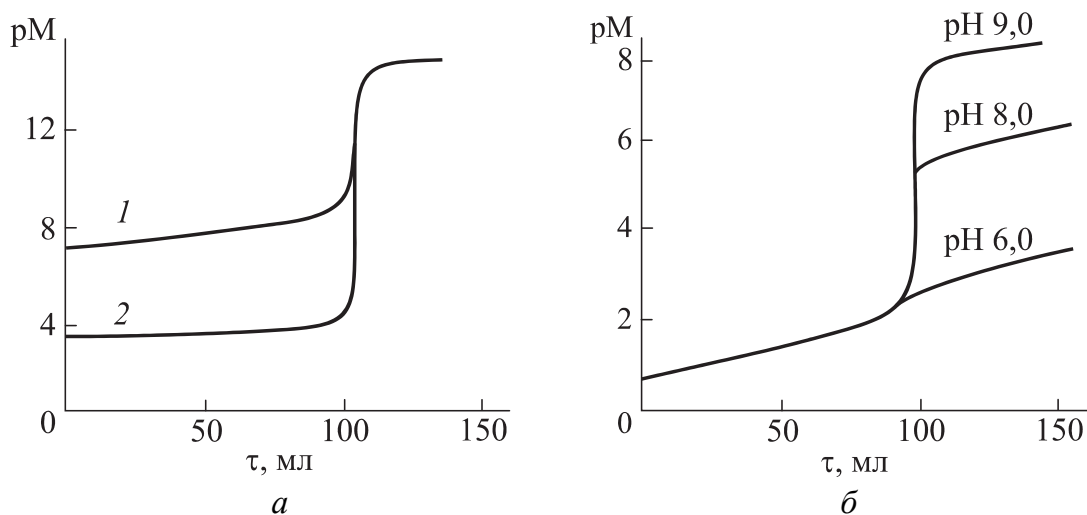


Рис. 7.4. Влияние побочных реакций по металлу (а) и по лиганду (б) на величину скачка:

1 – кривая титрования  $\text{Zn}^{2+}$  в присутствии аммиачного буфера (протекает побочная реакция комплексообразования с  $\text{NH}_3$ );  
2 – кривая титрования  $\text{Zn}^{2+}$  в отсутствие побочных реакций

**Пример 7.3.** Рассмотреть возможность комплексонометрического титрования ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  при  $\text{pH} = 2$ .

*Решение.* Выпишем из справочника значения логарифмов констант устойчивости и молярной доли  $\text{Y}^{4-}$  при заданном значении  $\text{pH}$ :

$$\lg K_{\text{FeY}} = 25,2;$$

$$\lg K_{\text{AlY}} = 16,3;$$

$$\lg \alpha_{\text{Y}} = -13,5.$$

Логарифмы условных констант устойчивости комплексонов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  при  $\text{pH} = 2$  равны:

$$\lg K'_{\text{FeY}} = 25,2 - 13,5 = 11,7;$$

$$\lg K'_{\text{AlY}} = 16,3 - 13,5 = 2,8.$$

Следовательно, количественное определение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  при  $\text{pH} = 2$  возможно, а ионов  $\text{Al}^{3+}$  – нет.

### 7.3.7. Аналитические возможности метода

Комплексонометрически можно проводить определение многих веществ:

- ионов металлов с зарядом +2, +3, +4;
- ионов щелочных металлов;
- анионов, которые образуют осадки с ионами  $\text{Me}^{n+}$ ;
- анионов-окислителей, в состав которых входит металл в высокой степени окисления;
- жесткости воды;
- органических веществ, которые образуют осадки с ионами  $\text{Me}^{n+}$ .

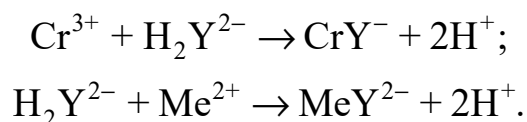
Определение веществ, принадлежащих к разным группам, проводится по разным схемам.

Метод применяется также в фармацевтическом анализе для контроля качества препаратов, которые содержат ионы металлов: алюмаг ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ); сульфат магния; глюконат, хлорид и лактат кальция; оксид и сульфат цинка; основной нитрат висмута и др.

#### **Определение ионов $\text{Me}^{n+}$ ( $n = 2-4$ ).**

*Прямое титрование* раствором ЭДТА используют, если реакция идет быстро, есть подходящий индикатор и константа устойчивости комплексоната не меньше, чем  $10^7-10^8$ .

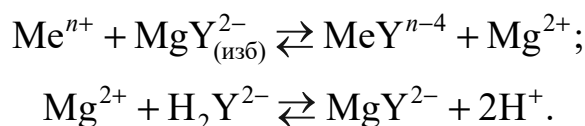
*Обратное титрование* применяют, если реакция идет медленно, нет подходящего индикатора, а также в тех случаях, когда протекает гидролиз иона металла при оптимальном значении pH образования комплексоната. Например, ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  определяют по следующей схеме:



В качестве второго рабочего раствора ( $\text{Me}^{2+}$ ) используют раствор соли  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  или другого металла, комплексонат которого менее устойчив, чем комплексонат определяемого металла. Так, для приведенного примера должно соблюдаться условие

$$\frac{K_{\text{CrY}^-}}{K_{\text{MeY}^{2-}}} \geq 10^7.$$

*Титрование заместителя* применяют в тех же случаях, что и обратное титрование. В качестве вспомогательного раствора используют раствор комплексоната магния  $\text{MgY}^{2-}$ , так как он является наименее устойчивым комплексонатом и ион любого другого металла вытесняет магний из комплексоната:



### **Определение щелочных металлов**

Поскольку ионы щелочных металлов не образуют комплексов с ЭДТА, то их сначала осаждают в виде осадков с анионами сложного состава, включающими хорошо титруемые катионы.

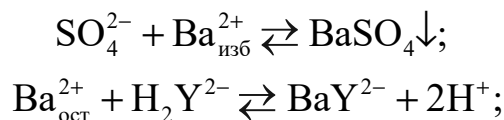
Например, ионы  $\text{K}^+$  осаждают в виде  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , ионы  $\text{Na}^+$  – в виде  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Затем осадки растворяют в кислоте и титруют  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$  из осадка раствором ЭДТА.

### **Определение анионов, которые образуют осадки с ионами металлов**

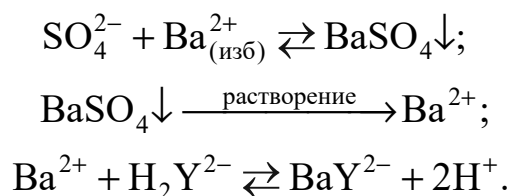
Комплексонометрически можно определить многие анионы, которые образуют осадки с многовалентными металлами:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  и др.

Схемы анализа (на примере определения  $\text{SO}_4^{2-}$ ):

– *обратное титрование*:

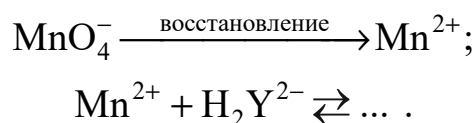


– *титрование заместителя*:



### **Определение анионов-окислителей**

Для определения анионов-окислителей  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  и др. используют метод замещения: сначала восстанавливают металл до более низкой степени окисления, а затем титруют полученный катион раствором ЭДТА:



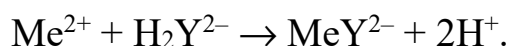
### **Определение жесткости воды**

Определение жесткости воды стало первым практически важным применением ЭДТА в аналитической химии, поскольку на всех производствах, где используется вода, такой анализ должен непременно проводиться.

**Жесткость воды** – это суммарный показатель качества воды. Она обусловлена наличием ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

**Общая жесткость воды** показывает, сколько миллимоль эквивалентов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в сумме находится в 1 л воды.

Для ее определения пробу воды титруют стандартным раствором ЭДТА в аммиачном буфере с индикатором эриохромом черным Т:



Расчет результатов анализа проводят по формуле

$$C\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}\right) = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}{V(\text{H}_2\text{O})};$$

$$Ж(H_2O) = C \left( \frac{1}{2} Ca^{2+}, Mg^{2+} \right) \cdot 1000,$$

где  $Ж(H_2O)$  – жесткость воды, ммоль экв/л.

В Западной Европе жесткость воды выражают в *немецких градусах жесткости* ( $^{\circ}d$ ).  $1^{\circ}d$  соответствует 10 мг СаО в 1 л воды. Переход к [ммоль экв/л]:

$$\frac{10 \text{ мг}}{M \left( \frac{1}{2} CaO \right)} = \frac{10 \text{ мг}}{\frac{56,077}{2}} = 0,3567 \text{ ммоль экв. (в 1 л)} \Rightarrow$$

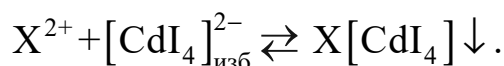
$$\Rightarrow 1^{\circ}d = 0,3567 \text{ ммоль экв/л.}$$

***Определение органических веществ, которые образуют осадки с ионами металлов***

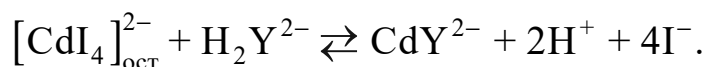
Комплексонометрически можно определять те органические соединения, которые образуют осадки с многовалентными металлами либо с комплексными анионами  $[CdI_4]^{2-}$ ,  $[Zn(SCN)_4]^{2-}$  и др.

Рассмотрим схему анализа на примере определения лекарственного вещества суксаметония (*бис*-холинового эфира янтарной кислоты дихлоридадигидрата). Обозначим дикатион суксаметония  $X^{2+}$ .

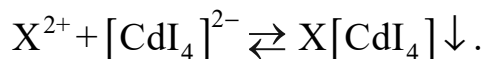
*Обратное титрование.* К навеске препарата, растворенной в воде, добавляют точно отмеренный объем стандартного раствора  $K_2[CdI_4]$ :



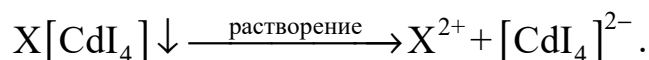
Осадок отфильтровывают и титруют фильтрат стандартным раствором ЭДТА:



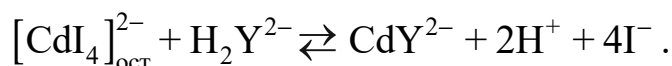
*Титрование заместителя.* К навеске препарата, растворенной в воде, добавляют избыток вспомогательного раствора  $K_2[CdI_4]$ :



Осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в соответствующих условиях:



Затем оттитровывают  $[CdI_4]^{2-}$  из осадка стандартным раствором ЭДТА:



## ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Методы осадительного титрования основаны на использовании реакций осаждения (теоретические основы методов даны в разделе 3 «Гравиметрический метод анализа»).

К реакциям, применяемым в осадительном титровании, предъявляется ряд требований:

1) реакция осаждения должна протекать строго стехиометрично. Побочных реакций и соосаждения реагента либо аналита с образующимся осадком не должно быть;

2) реакция должна протекать практически до конца, т. е. на  $\geq 99,99\%$ . Это требование реализуется, если для осадка типа  $MeAn$ , который при диссоциации дает два иона, значение константы растворимости  $K_S \leq 10^{-8}$ , для осадков типа  $Me_2An$  или  $MeAn_2$  (три иона)  $K_S \leq 10^{-12}$  и т. д.;

3) осадок должен выпадать быстро, при комнатной температуре, без образования пересыщенных растворов;

4) необходимо иметь возможность зафиксировать конечную точку титрования.

### 8.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

*Аналитические возможности методов* позволяют проводить определение катионов или анионов, которые могут образовывать малорастворимые соединения.

*Классификация методов* основана на применяемых рабочих растворах. Так, к методам осадительного титрования относятся следующие методы (табл. 8.1).

Таблица 8.1

Методы осадительного титрования

| Метод                           | Титрант            | Определяемые ионы                                |
|---------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------|
| Аргентометрия                   | $AgNO_3$           | $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ , $CN^-$ , $CNS^-$ и др. |
| Тиоцианатометрия (роданометрия) | $KCNS$ , $NH_4CNS$ | $Ag^+$                                           |

Окончание табл. 8.1

| Метод                   | Титрант                              | Определяемые ионы                                                                                                     |
|-------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Меркурометрия           | $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$         | $\text{Cl}^-$ , $\text{I}^-$                                                                                          |
| Гексацианоферратометрия | $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ и др. |
| Сульфатометрия          | $\text{H}_2\text{SO}_4$              | $\text{Ba}^{2+}$                                                                                                      |
| Бариметрия и др.        | $\text{BaCl}_2$                      | $\text{SO}_4^{2-}$                                                                                                    |

Методы осадительного титрования используются реже, чем комплексонометрия, по следующим причинам:

- меньшая точность и надежность;
- бóльшая длительность анализа;
- многие реакции осаждения не удовлетворяют требованиям к реакциям в титриметрии, так как идут не количественно, не стехиометрично.

Наибольшее значение в настоящее время имеют *аргентометрия* (важнейший метод осадительного титрования, фармакопейный метод) и *меркурометрия*.

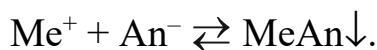
Например, аргентометрию широко используют в анализе объектов окружающей среды для определения одного из групповых параметров – суммы экстрагируемых органических галогенов (ЕОХ) в почвах. Для решения этой аналитической задачи требовался малоселективный метод, в результате самым простым способом ее решения оказалось осадительное титрование галогенид-ионов раствором нитрата серебра.

## 8.2. КРИВЫЕ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Поскольку при титровании с использованием реакции осаждения изменяется концентрация катионов и анионов, то кривые осадительного титрования строятся в системах координат « $p\text{Me}$  – объем титранта (степень оттитрованности)» либо « $p\text{An}$  – объем титранта (степень оттитрованности)», где  $p\text{Me} = -\lg[\text{Me}^{n+}]$  и  $p\text{An} = -\lg[\text{An}^{z-}]$ . Они имеют S-образный вид и всегда являются восходящими, так как по мере добавления титранта концентрация титруемых катионов  $\text{Me}^{n+}$  или анионов  $\text{An}^{z-}$  в растворе уменьшается за счет связывания их в осадок.

**Расчет кривых осадительного титрования**

При титровании протекает реакция (для упрощения вида формул – между однозарядными ионами):



Расчет кривой титрования проводят следующим образом.

Если титруют катион:

1) до начала титрования в растворе есть ионы  $\text{Me}^+$  в начальной концентрации, поэтому расчет  $\text{pMe}$  ведут по формуле

$$\text{pMe} = -\lg[\text{Me}^+]_{\text{нач}};$$

2) до точки эквивалентности величина  $\text{pMe}$  определяется только концентрацией неоттитрованных ионов  $\text{Me}^+$ , поскольку в их присутствии растворимость осадка  $\text{MeAn}$  понижается (действие одноименных ионов). Расчет проводят по формуле

$$\text{pMe} = -\lg[\text{Me}^+]_{\text{ост.}}$$

Остаточную концентрацию ионов  $\text{Me}^+$  рассчитывают по общим формулам;

3) в точке эквивалентности в растворе содержится только продукт реакции – осадок  $\text{MeAn}$ , поэтому  $\text{pMe}$  рассчитывают через константу растворимости этого осадка:

$$K_S = [\text{Me}^+] \cdot [\text{An}^-] = [\text{Me}^+]^2 \Rightarrow [\text{Me}^+] = \sqrt{K_S};$$

$$\text{pMe} = -\frac{1}{2} \lg K_S;$$

4) после точки эквивалентности при дальнейшем добавлении титранта  $\text{An}^-$  растворимость осадка понижается за счет одноименных ионов  $\text{An}^-$ . Ионы  $\text{Me}^+$  появляются в растворе только благодаря растворимости осадка и диссоциации его растворенной части, поэтому  $\text{pMe}$  рассчитывают через константу растворимости этого осадка:

$$K_S = [\text{Me}^+] \cdot [\text{An}^-];$$

$$[\text{An}^-] = [\text{An}^-]_{\text{изб}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Me}^+] = \frac{K_S}{[\text{An}^-]_{\text{изб}}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{pMe} = \lg[\text{An}^-]_{\text{изб}} - \lg K_S.$$

Если титруют анион:

1) до начала титрования в растворе есть анионы  $\text{An}^-$  в начальной концентрации, поэтому расчет  $\text{pAn}$  ведут по формуле

$$\text{pAn} = -\lg[\text{An}^-]_{\text{нач}};$$

2) до точки эквивалентности величина  $\text{pAn}$  определяется только концентрацией неоттитрованных ионов  $\text{An}^-$ , поскольку в их присутствии растворимость осадка  $\text{MeAn}$  понижается (действие одноименных ионов). Расчет проводят по формуле

$$\text{pAn} = -\lg[\text{An}^-]_{\text{ост.}}$$

Остаточную концентрацию ионов  $\text{An}^-$  рассчитывают по общим формулам;

3) в точке эквивалентности в растворе содержится только продукт реакции – осадок  $\text{MeAn}$ , поэтому  $\text{pAn}$  рассчитывают через константу растворимости этого осадка:

$$K_S = [\text{Me}^+] \cdot [\text{An}^-] = [\text{An}^-]^2 \Rightarrow [\text{An}^-] = \sqrt{K_S};$$

$$\text{pAn} = -\frac{1}{2} \lg K_S;$$

4) после точки эквивалентности при дальнейшем добавлении титранта  $\text{Me}^+$  растворимость осадка понижается за счет одноименных ионов  $\text{Me}^+$ . Ионы  $\text{An}^-$  появляются в растворе только благодаря растворимости осадка и диссоциации его растворенной части, поэтому  $\text{pAn}$  рассчитывают через константу растворимости этого осадка:

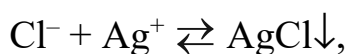
$$K_S = [\text{Me}^+] \cdot [\text{An}^-].$$

$$[\text{Me}^+] = [\text{Me}^+]_{\text{изб}} \Rightarrow [\text{An}^-] = \frac{K_S}{[\text{Me}^+]_{\text{изб}}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{pAn} = \lg[\text{Me}^+]_{\text{изб}} - \lg K_S.$$

### ***Пример расчета кривой осадительного титрования***

Рассмотрим расчет на примере реакции



в которой  $\text{Cl}^-$  – титруемое вещество;  $\text{Ag}^+$  – титрант.

Исходные данные:

$C(\text{Cl}^-) = 0,1$  моль/л;  $C(\text{Ag}^+) = 0,1$  моль/л;  $V(\text{Cl}^-) = 100$  мл.

Расчет проведем без учета разбавления раствора при титровании.

Табличные данные:  $K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$ .

Определим состав раствора на различных этапах титрования (табл. 8.2).

Таблица 8.2

**Изменение состава титруемого раствора  
при титровании хлорид-ионов раствором  $\text{Ag}^+$**

| Этап титрования      | Состав раствора                                                    |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------|
| До начала титрования | $\text{Cl}^-$ в начальной концентрации                             |
| До т. э.             | $\text{Cl}^-$ в остаточной концентрации и $\text{AgCl} \downarrow$ |
| Т. э.                | $\text{AgCl} \downarrow$                                           |
| После т. э.          | $\text{AgCl} \downarrow$ и избыток $\text{Ag}^+$                   |

Рассчитаем эквивалентный объем титранта.

Поскольку

$C(\text{Cl}^-) = C(\text{Ag}^+) = 0,1$  моль/л, то  $V(\text{Ag}^+)_{\text{т. э.}} = V(\text{Cl}^-) = 100$  мл.

1. До начала титрования в растворе есть ионы  $\text{Cl}^-$  в начальной концентрации, поэтому

$$\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-]_{\text{нач}} = -\lg 0,1 = 1.$$

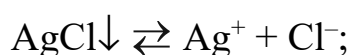
2. До точки эквивалентности в растворе есть неоттитрованные ионы  $\text{Cl}^-$  и осадок  $\text{AgCl}$ . Растворимость осадка в присутствии одноименных ионов  $\text{Cl}^-$  понижается, поэтому  $\text{pCl}$  определяется остаточной концентрацией  $\text{Cl}^-$ :

$$\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-]_{\text{ост.}}$$

Так, при добавлении 99,9 мл титранта  $\text{Ag}^+$  (т. н. с.)

$$\text{pCl} = -\lg \frac{0,1 \cdot 100 - 0,1 \cdot 99,9}{100} = 4.$$

3. В точке эквивалентности в растворе есть только осадок  $\text{AgCl}$ . Именно за счет его частичной растворимости появляются ионы  $\text{Cl}^-$ , поэтому  $\text{pCl}$  считаем через  $K_s(\text{AgCl})$ :



$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]^2 \text{ (так как } [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s} \Rightarrow \text{pCl} = -\frac{1}{2} \lg K_s = -\lg(1,78 \cdot 10^{-10}) = 4,88.$$

4. После точки эквивалентности добавление избытка ионов  $\text{Ag}^+$  приводит к уменьшению растворимости  $\text{AgCl}$ . Значение  $\text{pCl}$  считаем через  $K_S(\text{AgCl})$ :

$$K_S = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \text{ и } [\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_{\text{изб}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Cl}^-] = \frac{K_S}{[\text{Ag}^+]_{\text{изб}}} \Rightarrow \text{pCl} = \lg[\text{Ag}^+]_{\text{изб}} - \lg K_S.$$

Так, при добавлении 100,1 мл титранта  $\text{Ag}^+$  (т. к. с.)

$$\text{pCl} = \lg \frac{0,1 \cdot 100,1 - 0,1 \cdot 100}{100} - \lg(1,78 \cdot 10^{-10}) = 5,75.$$

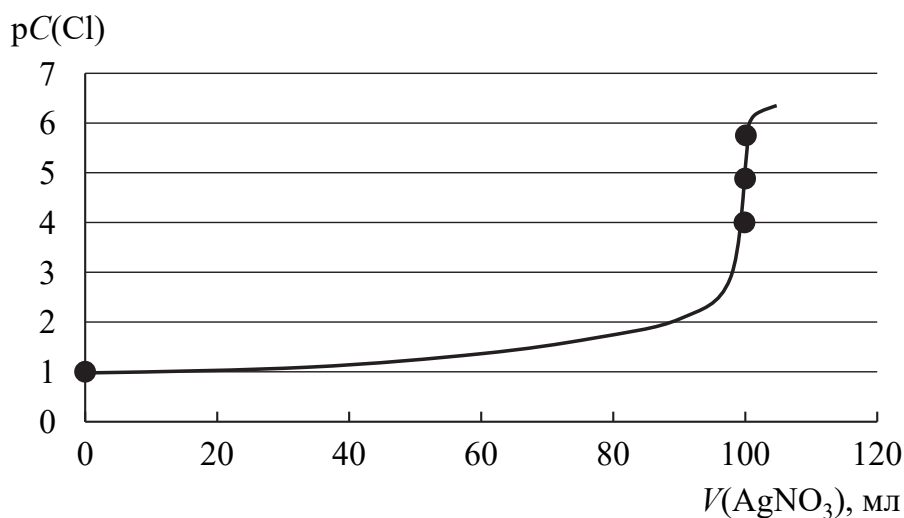
Сведем полученные данные в табл. 8.3.

Таблица 8.3

**Данные для построения кривой титрования 100 мл 0,1 моль/л раствора  $\text{Cl}^-$  0,1 моль/л раствором  $\text{Ag}^+$**

| $V(\text{Ag}^+)$ , мл | $\text{pCl}$ |
|-----------------------|--------------|
| 0                     | 1            |
| 99,9                  | 4            |
| 100                   | 4,88         |
| 100,1                 | 5,75         |

Построим кривую титрования (рисунок).



Кривая титрования 100 мл 0,1 моль/л раствора  $\text{Cl}^-$   
0,1 моль/л раствором  $\text{Ag}^+$   
(построена без учета разбавления раствора при титровании)

**Факторы, влияющие на величину скачка**

В методах осадительного титрования величина скачка кривой титрования определяется следующими факторами:

- 1) концентрация титруемого вещества и титранта: чем больше концентрация, тем больше скачок;
- 2) растворимость образующегося осадка: чем меньше растворимость, тем больше скачок;
- 3) температура: чем больше температура, тем больше растворимость, тем меньше скачок;
- 4) ионная сила раствора: чем больше ионная сила, тем больше растворимость за счет солевого эффекта, тем меньше скачок.

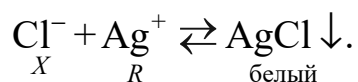
### 8.3. СПОСОБЫ ФИКСИРОВАНИЯ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ ТИТРОВАНИЯ В ОСАДИТЕЛЬНОМ ТИТРОВАНИИ

В методах осадительного титрования используют три типа индикаторов:

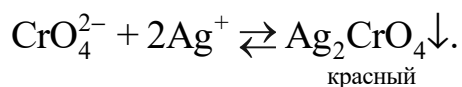
- осадительные;
- металлохромные;
- адсорбционные.

**Осадительные индикаторы** выделяются из раствора в виде осадка в точке эквивалентности или вблизи нее.

Например, в аргентометрии индикатор  $K_2CrO_4$  добавляют в раствор, содержащий ионы  $Cl^-$ , до начала титрования. Затем титруют раствором  $Ag^+$ , который образует МРС и с хлоридами, и с хроматами, при этом осадок  $AgCl$  менее растворим, чем  $Ag_2CrO_4$ . При титровании протекает реакция

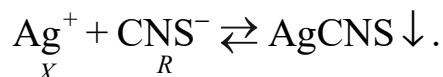


Когда все ионы  $Cl^-$  будут оттитрованы, добавление первой избыточной капли  $AgNO_3$  приводит к выпадению красного осадка  $Ag_2CrO_4$ :

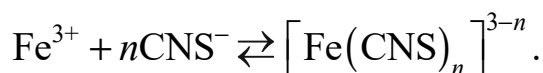


**Металлохромные индикаторы** – это индикаторы, образующие с титрантом окрашенные комплексы вблизи точки эквивалентности.

Например,  $\text{Fe}^{3+}$  используют для тиоцианатометрического определения  $\text{Ag}^+$  и для аргентометрического определения галогенидов методом обратного титрования. К раствору  $\text{Ag}^+$  добавляют индикатор  $\text{Fe}^{3+}$  и титруют раствором  $\text{CNS}^-$ :



После достижения точки эквивалентности первая избыточная капля титранта вызывает появление красной окраски за счет образования окрашенных комплексов:



**Адсорбционные индикаторы** – это индикаторы, адсорбция или десорбция которых осадком сопровождается изменением окраски в точке эквивалентности или вблизи нее. Примеры таких индикаторов приведены в табл. 8.4.

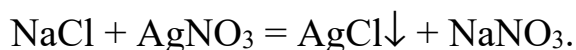
Таблица 8.4

Окраска некоторых адсорбционных индикаторов

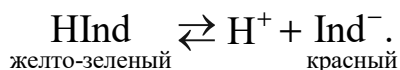
| Индикатор   | Цвет              |                       |
|-------------|-------------------|-----------------------|
|             | В растворе        | На поверхности осадка |
| Флуоресцеин | Желто-зеленый     | Розовый               |
| Эозин       | Желтовато-красный | Красно-фиолетовый     |

Рассмотрим механизм действия адсорбционных индикаторов на примере титрования хлорида натрия нитратом серебра в присутствии флуоресцеина (HInd).

При титровании протекает реакция



Флуоресцеин является слабой кислотой, которая в растворе диссоциирует, при этом его молекулярная и анионная формы окрашены по-разному:

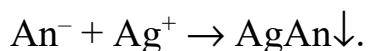


До точки эквивалентности осадок  $\text{AgCl}$  адсорбирует ионы  $\text{Cl}^-$ , имеющиеся в избытке, и имеет отрицательный заряд ( $\text{AgCl} \cdot n\text{Cl}^-$ ). Ионы  $\text{Ind}^-$  при этом не адсорбируются, как одноименные заряды. Раствор имеет желто-зеленую окраску молекулярной формы HInd.

После точки эквивалентности в растворе появляется избыток ионов  $\text{Ag}^+$ , которые адсорбируются на поверхности осадка. В результате осадок приобретает положительный заряд ( $\text{AgCl} \cdot m\text{Ag}^+$ ), на нем адсорбируются анионы индикатора  $\text{Ind}^-$ , которые придают поверхности осадка красную окраску.

## 8.4. АРГЕНТОМЕТРИЯ

Метод основан на осаждении галогенидов и некоторых других анионов ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др.) солями серебра:



Аргентометрия является лучшим методом определения больших количеств галогенидов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ ).

*Рабочими растворами* метода являются:

–  $\text{AgNO}_3$  – основной рабочий раствор, его готовят в концентрации 0,05–0,10 моль/л, стандартизируют по  $\text{NaCl}$ , хранят в склянках из темного стекла;

–  $\text{NaCl}$  – рабочий раствор для обратного титрования, готовят как первичный стандарт;

–  $\text{KCNS}$  или  $\text{NH}_4\text{CNS}$  – рабочие растворы для обратного титрования, готовят как вторичные стандарты, стандартизируют по титрованному раствору  $\text{AgNO}_3$ .

*Условия проведения* титрования – в среде  $\text{HNO}_3$ .

В зависимости от разновидности аргентометрического метода и способа титрования применяют различные *способы фиксации конечной точки титрования*.

**Безиндикаторное титрование** используют при прямом титровании хлоридов стандартным раствором  $\text{AgNO}_3$  (*метод равного помутнения*). Идея метода была предложена Ж. Л. Гей-Люссаком в 1832 г. При титровании хлорида по этому методу вблизи точки эквивалентности отбирают небольшие порции прозрачного раствора и добавляют к одной порции  $\text{AgNO}_3$ , а к другой –  $\text{NaCl}$ . Если достигнута точка эквивалентности, помутнение в обеих порциях будет одинаковым. В недотитрованных растворах помутнение будет происходить только при добавлении  $\text{AgNO}_3$ , а в перетитрованных – при добавлении  $\text{NaCl}$ . В конечной точке титрования раствор в обеих пробирках имеет одинаковое помутнение.

Метод дает очень точные результаты, благодаря чему его применили даже для определения атомных масс галогенов и серебра.

Этот метод не применим для определения иодидов и роданидов, титрование которых сопровождается образованием коллоидных систем и адсорбцией, что затрудняет установление конечной точки титрования.

Бромид- и иодид-ионы определяют безындикаторным *методом просветления*. Суть его состоит в том, что при добавлении к анализируемому раствору из бюретки небольшими порциями стандартного раствора нитрата серебра вначале образуется коллоидный раствор бромида серебра, а в момент эквивалентности происходят коагуляция коллоидных частиц и осаждение их в виде творожистых хлопьев, раствор при этом осветляется. Этот метод достаточно точен, но в настоящее время применяется редко.

*Индикатор  $K_2CrO_4$*  используют при прямом титровании  $Cl^-$  и  $Br^-$  стандартным раствором  $AgNO_3$  (*метод Мора*, 1856 г.). Определять  $I^-$  и  $CNS^-$  этим методом нельзя, поскольку при титровании происходит соосаждение  $K_2CrO_4$  с осадками  $AgI$  и  $AgCNS$ .

*Адсорбционные индикаторы* используют при прямом титровании галогенид-ионов стандартным раствором  $AgNO_3$  (*метод Фаянса – Фишера – Ходакова*, 1923–1927 гг.). Метод позволяет определять  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $CNS^-$ .

Индикатор  $Fe^{3+}$  (обычно в виде железоаммонийных квасцов  $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ) используют при обратном титровании избытка стандартного раствора  $AgNO_3$  раствором  $NH_4CNS$  или  $KCNS$  (*метод Фольгарда*, 1870 г.). Метод позволяет определять галогениды,  $CN^-$ ,  $CNS^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$  и др. Титрование ведут до появления розовой окраски, обусловленной появлением комплекса  $Fe^{3+}$  с  $CNS^-$  в минимальной концентрации при добавлении первой избыточной капли титранта после точки эквивалентности.

## ЛИТЕРАТУРА

---

### *Основная*

1. Васильев, В. П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрический методы анализа / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2002. – 368 с.

2. Васильев, В. П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач / В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Т. Д. Орлова. – М.: Дрофа, 2003. – 320 с.

3. Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 1993. – 400 с.

4. Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 1 / Т. А. Большова [и др.], под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Изд. центр «Академия», 2012. – 384 с.

5. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. школа, 2000. – 351 с.

6. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. школа, 2000. – 494 с.

7. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. школа, 2002. – 412 с.

8. Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – Минск: Новое знание, 2011. – 542 с.

9. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

### *Дополнительная*

10. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 545 с.

11. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2 т. Т. 1 / Р. Кельнер [и др.]. – М.: Мир: АСТ, 2004. – 608 с.

12. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2 кн. Кн. 1 / Ю. Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2003. – 615 с.

13. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2 кн. Кн. 2 / Ю. Я. Харитонов. – М.: Высш. шк., 2003. – 559 с.

14. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. Т. 1 / Ю. М. Глубоков [и др.], под ред. А. А. Ищенко. – М.: Изд. центр «Академия», 2012. – 352 с.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

---

|                                                                                                               |               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>4. Титриметрический метод анализа .....</b>                                                                | <b>3</b>      |
| 4.1. История метода.....                                                                                      | 3             |
| 4.2. Общая характеристика метода .....                                                                        | 4             |
| 4.3. Общая схема титриметрического анализа.....                                                               | 5             |
| 4.4. Расчет результатов титриметрического анализа .....                                                       | 6             |
| 4.5. Реакции, используемые в титриметрии. Требования к ним.....                                               | 10            |
| 4.6. Приемы и способы титрования .....                                                                        | 11            |
| 4.7. Растворы в титриметрии .....                                                                             | 13            |
| 4.8. Примеры выполнения расчетов .....                                                                        | 16            |
| 4.9. Мерная посуда.....                                                                                       | 20            |
| 4.10. Общие сведения о кривых титрования.....                                                                 | 23            |
| 4.11. Расчет концентраций веществ<br>на различных участках кривых титрования.....                             | 24            |
| 4.12. Современное оборудование для титриметрического анализа.....                                             | 26            |
| <br><b>5. Кислотно-основное титрование .....</b>                                                              | <br><b>29</b> |
| 5.1. Кислотно-основное равновесие.....                                                                        | 29            |
| 5.1.1. Равновесия в водных растворах кислот, оснований<br>и амфолитов. Расчет рН протолитических систем ..... | 31            |
| 5.1.2. Буферные растворы .....                                                                                | 40            |
| 5.1.3. Примеры выполнения расчетов.....                                                                       | 46            |
| 5.2. Кривые титрования и индикаторы метода .....                                                              | 50            |
| 5.2.1. Кислотно-основные индикаторы.....                                                                      | 50            |
| 5.2.2. Основные количественные характеристики индикаторов .....                                               | 55            |
| 5.2.3. Универсальные и смешанные индикаторы .....                                                             | 57            |
| 5.2.4. Кривые кислотно-основного титрования .....                                                             | 58            |
| 5.2.5. Расчет кривых титрования кислот.....                                                                   | 60            |
| 5.2.6. Титрование многоосновных кислот .....                                                                  | 67            |
| 5.2.7. Титрование смесей кислот .....                                                                         | 71            |
| 5.2.8. Расчет кривых титрования оснований .....                                                               | 74            |
| 5.2.9. Титрование многокислотных оснований и смесей оснований                                                 | 80            |
| 5.2.10. Титрование солей.....                                                                                 | 81            |
| 5.2.11. Индикаторные ошибки титрования и другие погрешности,<br>связанные с использованием индикаторов.....   | 89            |

|                                                                                                            |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.3. Метод кислотно-основного титрования .....                                                             | 93         |
| 5.3.1. Общая характеристика метода .....                                                                   | 93         |
| 5.3.2. Аналитические возможности метода .....                                                              | 94         |
| <b>6. Окислительно-восстановительное титрование .....</b>                                                  | <b>98</b>  |
| 6.1. Теоретические основы метода.....                                                                      | 98         |
| 6.1.1. Окислительно-восстановительное равновесие .....                                                     | 98         |
| 6.1.2. Направление окислительно-восстановительных реакций.....                                             | 102        |
| 6.1.3. Скорость окислительно-восстановительных реакций.....                                                | 103        |
| 6.1.4. Факторы, влияющие на величину электродного потенциала                                               | 105        |
| 6.1.5. Изменение направления окислительно-восстановительных реакций.....                                   | 107        |
| 6.1.6. Примеры выполнения расчетов.....                                                                    | 108        |
| 6.2. Методы окислительно-восстановительного титрования .....                                               | 112        |
| 6.2.1. Общая характеристика методов .....                                                                  | 112        |
| 6.2.2. Требования к окислительно-восстановительным реакциям                                                | 113        |
| 6.2.3. Расчет факторов эквивалентности веществ, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях..... | 115        |
| 6.2.4. Способы фиксирования конечной точки титрования.....                                                 | 117        |
| 6.2.5. Кривые окислительно-восстановительного титрования .....                                             | 119        |
| 6.3. Перманганатометрия.....                                                                               | 128        |
| 6.3.1. Общая характеристика метода .....                                                                   | 128        |
| 6.3.2. Приготовление и стандартизация рабочего раствора $\text{KMnO}_4$                                    | 129        |
| 6.3.3. Аналитические возможности метода.....                                                               | 130        |
| 6.3.4. Расчет результатов анализа в перманганатометрии .....                                               | 133        |
| 6.4. Иодометрия.....                                                                                       | 134        |
| 6.4.1. Общая характеристика метода .....                                                                   | 134        |
| 6.4.2. Приготовление и стандартизация рабочих растворов метода                                             | 135        |
| 6.4.3. Условия проведения иодометрических определений.....                                                 | 136        |
| 6.4.4. Аналитические возможности метода.....                                                               | 137        |
| 6.4.5. Расчет результатов анализа в иодометрии .....                                                       | 141        |
| <b>7. Комплексометрическое титрование .....</b>                                                            | <b>143</b> |
| 7.1. Теоретические основы метода.....                                                                      | 143        |
| 7.1.1. Комплексообразование. Основные понятия.....                                                         | 143        |
| 7.1.2. Равновесия в растворах комплексных соединений .....                                                 | 146        |
| 7.2. Методы комплексометрического титрования.....                                                          | 148        |
| 7.3. Комплексонометрия .....                                                                               | 149        |
| 7.3.1. Общая характеристика метода .....                                                                   | 149        |

|                                                                                   |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 7.3.2. Комплексоны, их строение и свойства .....                                  | 150        |
| 7.3.3. Реакции ионов металлов с ЭДТА .....                                        | 152        |
| 7.3.4. Способы фиксации конечной точки титрования.....                            | 154        |
| 7.3.5. Условия проведения комплексометрических определений                        | 158        |
| 7.3.6. Кривые комплексометрического титрования.....                               | 159        |
| 7.3.7. Аналитические возможности метода.....                                      | 167        |
| <b>8. Осадительное титрование.....</b>                                            | <b>171</b> |
| 8.1. Общая характеристика методов осадительного титрования .....                  | 171        |
| 8.2. Кривые осадительного титрования.....                                         | 172        |
| 8.3. Способы фиксации конечной точки титрования<br>в осадительном титровании..... | 177        |
| 8.4. Аргентометрия.....                                                           | 179        |
| <b>Литература .....</b>                                                           | <b>181</b> |

Учебное издание

**Коваленко** Наталья Александровна  
**Сакович** Андрей Андреевич  
**Радион** Елена Владимовна

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**В 2-х частях**

**Часть 2**

Учебно-методическое пособие

Редактор *О. П. Приходько*  
Компьютерная верстка *В. А. Маркушевская*  
Дизайн обложки *Д. А. Полешова*  
Корректор *О. П. Приходько*

Подписано в печать 03.05.2024. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.  
Усл. печ. л. 10,8. Уч.-изд. л. 11,1.  
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.