

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ»**

**В.А. Федоров, А.А. Комиссаренков**

**РАСЧЕТ И ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ  
ТИТРОВАНИЯ В ОБЪЕМНОМ МЕТОДЕ НАЛИЗА**

**Методическое пособие**

**Санкт-Петербург**

**2012**

УДК 543(076.1)  
Ф 333  
ББК 24.4я7

ФЕДОРОВ В.А., КОМИССАРЕНКОВ А.А. РАСЧЕТ И ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ В ОБЪЕМНОМ МЕТОДЕ АНАЛИЗА: методическое пособие/ СПб ГТУ РП.- СПб., 2012. – 62 с.

В методическом пособии представлены расчеты кривых титрования во всех типах химических реакций: кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования и окисления-восстановления. Представлены также константы диссоциации, константы устойчивости комплексных соединений, произведения растворимости ряда малорастворимых соединений, стандартные окислительно-восстановительные потенциалы ряда окислительно-восстановительных пар. Предназначено для студентов всех форм обучения химико-технологического и инженерно-экологического факультетов по всем направлениям и специальностям.

Рецензент: доцент кафедры неорганической химии, канд. хим. наук И.С.Михайлова.

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой аналитической химии Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров (протокол № 4 от 6.03.2012 г.).

Утверждено к изданию методической комиссией химико-технологического факультета СПб ГТУРП (протокол № 5 от 13.03 2012 г.).

---

© Федоров В.А., Комиссаренков А.А., 2012 г.  
© Санкт-Петербургский  
государственный технологический  
университет растительных полимеров, 2012 г.

## ВВЕДЕНИЕ

Количественные определения, основанные на измерении объема раствора реагента точной концентрации, объединяются под общим названием титриметрический или объемный анализ (сокращенно – титриметрия). Титрование – это постепенное (небольшими порциями) добавление раствора реагента точной концентрации, называемого титрантом, к раствору, содержащему аликвотную долю или все количество определяемого вещества.

Титрование должно быть закончено, когда количество добавленного реагента эквивалентно количеству определяемого вещества (точка эквивалентности или стехиометричности). Однако титрование проводится конечными объемами титранта (каплями), и поэтому возможно отклонение конца титрования от точной стехиометричности в пределах объема капли, влияющего на погрешности метода титрования.

Одним из приемов определения конца титрования является использование индикаторов – веществ, способных изменять окраску при изменении концентраций реагирующих веществ вблизи точки эквивалентности в пределах погрешности определения. Для правильного выбора индикатора необходимо знать концентрации реагирующих веществ в точке эквивалентности и вблизи ее.

Равновесные концентрации определяемого вещества, реагентов и продуктов реакции меняются в ходе титрования. Графическое изображение изменения этих концентраций называют кривыми титрования.

При построении кривых титрования на оси ординат откладывают, как правило, отрицательный логарифм равновесной концентрации веществ, участвующих в реакции, чаще определяемого иона, обозначаемый индексом  $p$ , например:  $pH$ ,  $pCl$ ,  $pAg$ ,  $pCa$  и т.д.

На оси абсцисс откладывают или объем добавленного раствора  $V_T$ , выраженный в  $см^3$ , или величину, называемую степенью оттитрованности (%),

а также титровальной долей  $f$ , равной отношению объема добавленного титранта  $V_T$  к объему титранта, содержащему стехиометрическое количество реагента ( $V_{ст}$ ):

$$f = \frac{V_T}{V_{ст}} = \frac{n_T}{n_{T.ст}} = \frac{n_{опр}}{n_{опр.ст}}$$

где  $n_T$  – добавляемое количество реагента, ммоль<sub>экв</sub>;

$n_{опр}$  – прореагировавшее количество титруемого вещества, ммоль<sub>экв</sub>;

$n_{T.ст}$  – количество реагента, необходимое для достижения точки стехиометричности, ммоль<sub>экв</sub>;

$n_{опр.ст}$  – количество определяемого вещества, содержащееся в титруемом растворе ммоль<sub>экв</sub>.

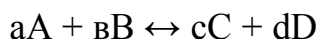
Наблюдается резкое изменение хода кривой титрования вблизи точки эквивалентности, называемое скачком титрования. Оно объясняется переходом преимущественного нахождения в растворе в свободном состоянии до точки эквивалентности определяемого вещества, к избыточному содержанию в растворе второго реагирующего вещества – титранта – после точки эквивалентности.

Чем прочнее образующееся в ходе реакции соединение и чем выше исходные концентрации взаимодействующих веществ, тем заметнее этот переход, и тем больше величина скачка титрования. Рассчитывают величину скачка в пределах погрешности применяемого объемного метода, равной, как правило,  $\pm 0,1$  % (относительных).

Величина погрешности объемного метода анализа определяется объемом используемой для титрования бюретки, ценой ее деления и объемом капли титранта.

Рассчитывают равновесные концентрации реагирующих веществ, используя основной закон химии о химическом равновесии, который гласит, что вступающие во взаимодействие вещества практически никогда не выводятся полностью из сферы реакции. Оставшиеся равновесные концентрации

исходных продуктов находятся в количественной зависимости с концентрациями продуктов реакции, описываемой для реакции



законом действующих масс

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

(точнее активности, если речь идет об ионах).

Чем полнее сдвинуто равновесие реакции вправо, тем больше величина константы  $K$ , и тем меньше равновесные остаточные концентрации исходных веществ, вступивших во взаимодействие.

Пользуясь величиной константы, характеризующей состояние равновесия химической реакции, используемой в объемном анализе, можно рассчитать концентрацию любого из веществ, участвующих в данном взаимодействии.

В объемном анализе используют химические реакции, в результате которых образуются прочные химические соединения, что обуславливает резкое смещение равновесия вправо. Диссоциация этих соединений определяет равновесные концентрации исходных в точке эквивалентности и вблизи ее. Количественно диссоциация характеризуется константами диссоциации образующихся соединений, такими как:  $K_w$  – константа ионного произведения воды в методе нейтрализации;  $PP$  – произведение растворимости в методе осаждения;  $\beta$  – константа устойчивости комплексных соединений в методе комплексообразования. В методе окисления-восстановления расчет ведут по величине редокс-потенциала, зависящего от соотношения концентраций реагирующих веществ.

Общим в методе расчета кривых титрования для всех реакций в объемном методе анализа является вычисление концентраций реагирующих веществ (или параметров, связанных с концентрацией) до точки эквивалентности по определяемому веществу, а после достижения точки эквивалентности – по избытку добавляемого реагента.

Каждый метод, однако, характеризуется определенными особенностями расчета кривых титрования, которые и указаны в данном методическом пособии.

## 1. МЕТОД КИСЛОТНО – ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

При титровании кислоты основанием реакция сводится к взаимодействию ионов гидроксония и гидроксила



или в упрощенном виде



Применяя закон действующих масс (см. с.5) к диссоциации воды, имеем

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \text{ или } K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]. \quad (1.3)$$

$[\text{H}_2\text{O}]$  концентрация недиссоциированных молекул воды в водном растворе практически постоянна, поэтому

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w \text{ и } K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]. \quad (1.4)$$

Эта величина показывает значение произведения концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов в воде, поэтому называется ионным произведением воды.

Установлено, что при 25 °С ионное произведение воды  $K_w = 10^{-14}$ . Тогда  $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ ;  $-\lg[\text{H}^+] + (-\lg[\text{OH}^-]) = -\lg 10^{-14}$ ;

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (1.5)$$

Таким образом, зная концентрацию одного из ионов, можно определить концентрацию другого.

## 1.1. Индикаторы в методе кислотно-основного титрования

Реакции нейтрализации протекают без видимого изменения окраски раствора. Поэтому для фиксирования точки эквивалентности в раствор вводят индикатор – вещество, окраска которого изменяется в зависимости от значения рН раствора. Окраска каждого из индикаторов должна изменяться в узком интервале значений рН, причем этот интервал зависит только от свойств самого кислотно-основного индикатора и не зависит от природы реагирующих между собой кислоты и основания.

Основным правилом выбора индикатора для конкретной кислотно-основной реакции является хотя бы частичное совпадение значений рН области скачка титрования с интервалом значений рН изменения окраски индикатора, т.е. индикатор должен изменять свою окраску в зоне скачка титрования, определяя, таким образом, условие окончания реакции нейтрализации. Индикаторы, применяемые в кислотно-основном методе титрования, представляют собой слабые органические кислоты или основания (табл.1), молекулярная и ионизованная формы которых имеют различную окраску, например:



При изменении значений рН среды, в которой находится индикатор, происходит смещение равновесия между имеющимися формами индикатора (ионные и таутомерные равновесия). Так, при постепенном переходе от кислых растворов, где преимущественно находится молекулярная – синяя форма индикатора, к щелочным будет увеличиваться постепенно и содержание в растворе красной – ионизованной формы индикатора, вплоть до преимущественного ее содержания. Однако, фиксируемый человеческим глазом переход окраски из синей в красную наблюдается лишь при соотношениях концентраций различно окрашенных форм индикатора, не превышающих 10 : 1.

Так, при отношениях

$\frac{[HJnd]}{[Jnd^-]} \geq \frac{10}{1}$  наблюдается синяя окраска раствора;

при  $\frac{[HJnd]}{[Jnd^-]} \leq \frac{1}{10}$  наблюдается красная окраска раствора;

при  $\frac{[HJnd]}{[Jnd^-]} = 1$  фиолетовая окраска раствора.

Таблица 1

Интервалы перехода важнейших кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Характер индикатора	Окраска		Интервал перехода рН
		кислотная форма	щелочная форма	
Ализариновый желтый	кисл.	желтая	фиолетовая	10,1 – 12,1
Тимолфталейн	кисл.	бесцветная	синяя	9,4 – 10,6
Фенолфталейн	кисл.	бесцветная	красная	8,2 – 10,0
Крезоловый пурпурный	кисл.	желтая	пурпурная	7,4 – 9,0
Нейтральный красный	основ.	красная	желтокоричневая	6,8 – 8,0
Феноловый красный	кисл.	желтая	синяя	6,0 – 7,6
Лакмус	кисл.	красная	синяя	5,0 – 8,0
Метилловый красный	основ.	красная	желтая	4,4 – 6,2

Область рН изменения окраски индикатора зависит от силы органической кислоты или основания, т.е. константы диссоциации этих веществ. В общем виде эта зависимость записывается уравнением

$$pH = pK - \lg \frac{C_{\text{КИСЛ.ФОРМА}}}{C_{\text{ЩЕЛ.ФОРМА}}}$$



При соотношении  $C_{\text{кисл.форма}} / C_{\text{щел.форма}} = 1 : 10$  или  $10 : 1$  (при обратных переходах) уравнение принимает вид

$$\text{pH} = \text{pK} \pm 1$$

и называется интервалом перехода окраски индикатора.

## 1.2. Расчет кривой титрования сильной кислоты

### сильным основанием

Кривые титрования в методе кислотного-основного титрования являются графическим изображением изменения pH раствора при постепенном приливании рабочего раствора к раствору определяемого вещества.

В табл. 2 приведены примеры расчета отдельных точек кривой титрования и величины pH в этих точках и кривая титрования (см. рис.1) 50 см<sup>3</sup> 0,2 м раствора HCl 0,25 м раствором NaOH, как один из вариантов расчета кривой титрования растворов разной концентрации. (Для практических расчетов можно принимать объемы исходного раствора титранта, равные 100 см<sup>3</sup> при равной их концентрации).

А. При вычислении значений pH в растворах сильных кислот и оснований, являющихся сильными электролитами, концентрацию ионов H<sup>+</sup> или OH<sup>-</sup> принимают равной общей концентрации кислоты или основания (при степени диссоциации  $\alpha = 1$ ).

Тогда значение pH в исходном растворе определяется

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,02 = 0,70$$

$$\text{при } [\text{H}^+] = C_{\text{к-ты}}.$$

(Для более точных расчетов используют выражение  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg([\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+})$ ).

Б. Концентрацию остаточной кислоты, а, следовательно, и концентрацию ионов водорода в промежуточных точках титрования (до точки эквивалентности) рассчитывают по формуле

$$[H^+] = \frac{C_{K-ТЫ} \cdot V_{K-ТЫ} - C_{ОСН} \cdot V_{ОСН}}{V_{K-ТЫ} \cdot V_{ОСН}} = \frac{C_{K-ТЫ} \cdot V_{K-ТЫ} - C_{ОСН} \cdot V_{ОСН}}{V_{ОБЩ}} \quad (1.6)$$

или, при  $C_{K-ТЫ} = C_{ОСН}$ ,

$$[H^+] = \frac{C_{K-ТЫ} \cdot (V_{K-ТЫ} - V_{ОСН})}{V_{ОБЩ}} \quad (1.7)$$

(Без учета разбавления раствора в 2 раза, при титровании растворов одинаковой концентрации, вблизи точки эквивалентности рН меняется на 0,3 рН, так как  $\lg 2 = 0,30$ ).

Концентрация кислоты в промежуточных точках титрования меняется в соответствии с изменением степени оттитрованности, которая зависит от объема прилитого рабочего раствора и его концентрации. Задавая степень оттитрованности  $f$ , рассчитываем значение рН в промежуточных точках титрования.

Для точки 3 (см. табл.2)  $f = 0,75$ , при заданной концентрации щелочи ( $C = 0,25$ ) ее объем составит:

$$V(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot f}{C(\text{NaOH})} = \frac{0,2 \cdot 50 \cdot 0,75}{0,25} = 30 \text{ см}^3,$$

поскольку

$$f = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})} = 0,75,$$

тогда

$$[H^+] = \frac{0,2 \cdot 50 - 0,25 \cdot 30}{50 + 30} = 0,03125;$$

$$\text{pH} = -\lg 0,03125 = 1,51.$$

**В.** В точке эквивалентности  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ ,  $\text{pH} = 7$ .

**Г.** После достижения точки эквивалентности проводят расчет концентрации избытка реагента (щелочи):

$$[OH^-] = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{HCl}) + V(\text{NaOH})} \quad (1.8)$$

$$\text{pOH} = -\lg 1,1 \cdot 10^{-4} = 3,95;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,95 = 10,05.$$

Таблица 2

Титрование 50 см<sup>3</sup> 0,2 м раствора HCl 0,25 м раствором NaOH

№ точки	Степень оттитрованности	Количество свободной кислоты			Количество прибавленной щелочи			Общий объем раствора, см <sup>3</sup>	Концентрация H <sup>+</sup> - ионов, моль/дм <sup>3</sup>	-lgC <sub>H<sup>+</sup></sub>	pH
		см <sup>3</sup>	ммоль	%	см <sup>3</sup>	ммоль	%				
0	0	50,0	10	100	0	0	0	50,0	$0,2 = 2 \cdot 10^{-1}$	1,30	0,70
1	0,25	37,5	7,5	75	10	2,5	25	60,0	$\frac{0,2 \cdot 50 - 0,25 \cdot 10}{60} = 1,25 \cdot 10^{-1}$	1,097	0,903
2	0,50	25,0	5,0	50	20	5,0	50	70,0	$\frac{0,2 \cdot 50 - 0,25 \cdot 20}{70} = 7,14 \cdot 10^{-2}$	2,85	1,15
3	0,75	12,5	2,5	25	30	7,5	75	80,0	$\frac{0,2 \cdot 50 - 0,25 \cdot 30}{80} = 3,12 \cdot 10^{-2}$	2,49	1,51
4	0,99	2,5	0,5	1	39,6	9,9	99	89,6	$\frac{0,2 \cdot 50 - 0,25 \cdot 39,6}{89,6} = 1,11 \cdot 10^{-3}$	3,045	2,95
5	0,999	0,25	0,05	0,1	39,9	9,99	99,9	89,9	$\frac{0,2 \cdot 50 - 0,25 \cdot 39,9}{89,9} = 1,11 \cdot 10^{-4}$	4,045	3,95
6	1,0	0	0	0	50,0	10,0	100	90,0	$C_{H^+} = C_{OH^-} = 1 \cdot 10^{-7}$	7,00	7,00
									Концентрация OH <sup>-</sup> -ионов		pH=14 - pOH
7	1,001	0,04	0,01	0,1	50,04	10,01	100,1	90,04	$\frac{40,04 \cdot 0,25 - 0,2 \cdot 50}{90,04} = 1,11 \cdot 10^{-4}$	4,045	10,05
8	1,01	0,4	0,1	1,0	50,4	10,1	101	90,4	$\frac{40,4 \cdot 0,25 - 0,2 \cdot 50}{90,4} = 1,11 \cdot 10^{-3}$	3,045	11,05

Аналогично проводят расчет кривой титрования сильного основания сильной кислотой, строя зависимость  $pOH = F(f)$  или  $pH = 14 - pOH = F(f)$  ( $f$  – степень оттитрованности).

При титровании сильной кислоты сильным основанием скачок титрования определяется в 6 единиц pH от 3,95 до 10,05. В этих границах pH свою окраску изменяют многие индикаторы (см. рис.1), наиболее употребляемым индикатором для указанного случая титрования является метиловый оранжевый.

Для сильных кислот наблюдается уменьшение величины скачка при разбавлении кислоты (см. рис.1). Допускаемый предел разбавления составляет  $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. При концентрации растворов менее  $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> ошибка титрования превышает 100 % и делает титрование невозможным (табл.3).

Таблица 3

Ошибки титрования в зависимости от исходной концентрации кислоты

Начальная концентрация кислоты, моль/дм <sup>3</sup>	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$
Ошибка титрования в присутствии метилового красного, %	0,01	0,1	1,0	10	20	100

### 1.3. Расчет кривой титрования слабой одноосновной кислоты сильным основанием

При вычислении значений pH растворов слабых кислот (или оснований) исходят из уравнения константы диссоциации соответствующей слабой кислоты (или слабого основания), равной для кислоты  $HAn \leftrightarrow H^+ + An^-$

$$K = \frac{[H^+] \cdot [An^-]}{[HAn]} \quad (1.9)$$

**А.** До начала титрования, т.е. в чистом растворе одноосновной слабой кислоты концентрации  $[H^+]$  и  $[An^-]$  равны между собой, а концентрация  $[HAn]$  практически равна концентрации исходной кислоты при условии, что степень диссоциации достаточно мала.

В соответствии с этим константа диссоциации может быть представлена в виде

$$K_{K-ТЫ} = \frac{[H^+]^2}{C_{K-ТЫ}}, \tag{1.10}$$

откуда  $[H^+] = \sqrt{K_{K-ТЫ} \cdot C_{K-ТЫ}}$

или  $pH = \frac{1}{2} pK_{K-ТЫ} - \frac{1}{2} \lg C_{K-ТЫ}.$  (1.11)

Например, значение pH 0,1 м раствора уксусной кислоты ( $K_{K-ТЫ} = 1,85 \cdot 10^{-5}$ ) составляет 2,88 (см. табл. 4).

**Б.** В промежуточных точках титрования слабой кислоты сильным основанием образуется так называемые «буферные» растворы, содержащие одновременно свободную слабую кислоту и соль этой кислоты. (Буферные растворы обладают сопротивляемостью к изменениям величины pH растворов при добавлении к ним небольших количеств сильной кислоты или сильного основания). Аналогичные буферные системы образуются в растворах, содержащих свободное слабое основание и соль этого основания.

Расчет величины pH в этом случае также производится исходя из константы диссоциации кислоты, которая в присутствии соли может быть представлена в виде

$$K = \frac{[H^+] \cdot [An_{K-ТЫ} + An_{СОЛИ}]}{[HAn]}, \tag{1.12}$$

где  $[An_{СОЛИ}]$  – концентрация аниона слабой кислоты, образующегося при полной диссоциации соли.

Поскольку соль является сильным электролитом, а кислота – слабым, то  $[An_{K-ТЫ}] \ll [An_{СОЛИ}]$ , а  $[An_{СОЛИ}] = C_{СОЛИ}$ , образующейся в ходе титрования, в силу чего выражение константы приобретает вид

$$K = \frac{[H^+] \cdot C_{\text{СОЛИ}}}{C_{\text{К-ТЫ}}}, \quad (1.13)$$

откуда 
$$[H^+] = K_{\text{К-ТЫ}} \cdot \frac{C_{\text{К-ТЫ}}}{C_{\text{СОЛИ}}}$$

и 
$$pH = pK_{\text{К-ТЫ}} - \lg \frac{C_{\text{К-ТЫ}}}{C_{\text{СОЛИ}}}. \quad (1.14)$$

При расчете значений рН в этих случаях, как правило, не требуется вычислять концентрации кислоты и соли, поскольку в расчете используется их

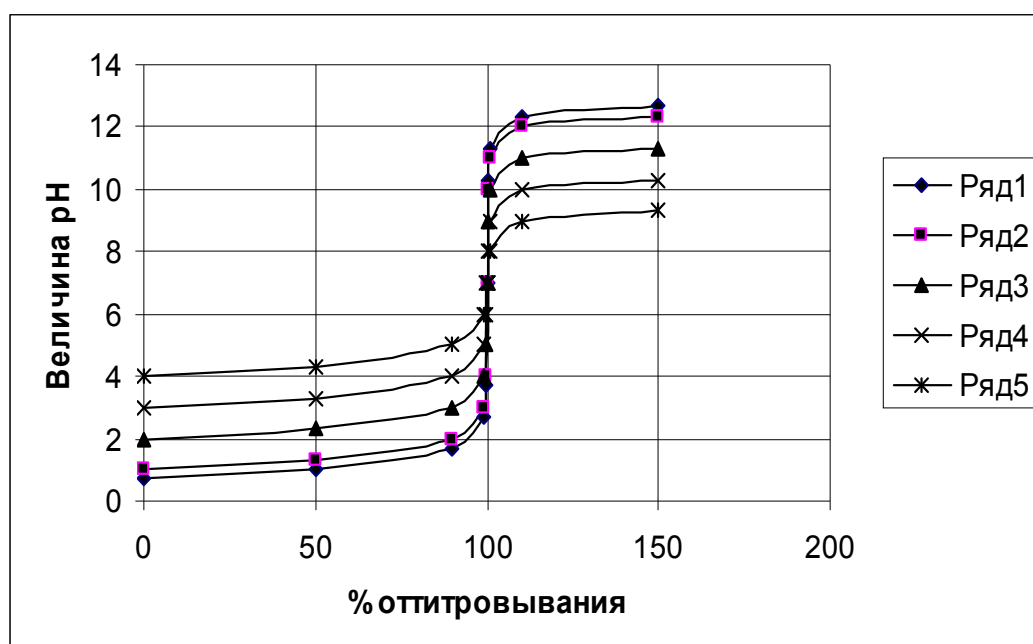


Рис.1. Кривые титрования:

- 1 – 50 см<sup>3</sup> 0,2 м раствора HCl 0,25 м раствором NaOH;
- 2 – 100 см<sup>3</sup> 0,1 м раствора HCl 0,1 м раствором NaOH;
- 3 – 100 см<sup>3</sup> 0,01 м раствора HCl 0,01 м раствором NaOH ;
- 4 – 100 см<sup>3</sup> 0,001 м раствором HCl 0,001 м раствором NaOH ;
- 5 – 100 см<sup>3</sup> 0,0001 м раствором HCl 0,0001 м раствором NaOH

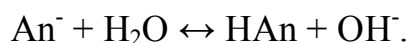
отношение, которое может быть представлено в виде отношения процентов неоттитрованной кислоты и образовавшейся соли.

Так, например, при  $f = 0,9$  (90 %) (точка 6, табл. 4)

$$\lg \frac{C_{K-ТЫ}}{C_{СОЛИ}} = \lg \frac{10}{90} = 1,046,$$

$$pH = 4,76 - (1,046) = 5,71.$$

**В.** В точке эквивалентности образуется соль, гидролиз которой обуславливает щелочную реакцию среды



Константа этой реакции:

$$K = \frac{[HAn] \cdot [OH^-]}{[An^-] \cdot [H_2O]} \quad \text{или} \quad K \cdot [H_2O] = K_{\Gamma} \cdot \frac{[HAn] \cdot [OH^-]}{[An^-]}.$$

Если  $[OH^-] \cdot [H^+] = K_w$ , то  $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$ .

Подставив последнее равенство в уравнение константы гидролиза  $K_{\Gamma}$ , получим

$$K_w = \frac{[HAn]}{[An^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_w}{K_{K-ТЫ}} = K_{\Gamma}. \quad (1.15)$$

Таким образом,

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{K-ТЫ}} = \frac{[HAn] \cdot [OH^-]}{[An^-]}. \quad (1.16)$$

По уравнению реакции гидролиза видно, что  $[OH^-] = [HAn]$ , и по аналогии с п. Б.  $[An^-] \approx C_{СОЛИ}$ .

Тогда  $\frac{[OH^-]^2}{C_{СОЛИ}} = \frac{K_w}{K_{K-ТЫ}}$  и  $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{СОЛИ}}{K_{K-ТЫ}}}$ , (1.17)

$$pOH = 7 - \frac{1}{2} pK_{K-ТЫ} - \frac{1}{2} \lg C_{СОЛИ} \quad (1.18)$$

или  $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{K-ТЫ} + \frac{1}{2} \lg C_{СОЛИ}$ . (1.19)

При расчете значений pH в точке эквивалентности концентрацию соли определяют по исходной концентрации кислоты, прореагировавшей с образо-

ванием эквивалентного количества соли. Учет разбавления растворов в точке эквивалентности при одинаковой концентрации реагирующих веществ корректирует значение рН на 0,15 единицы (точка 9, табл. 4).

Г. После точки эквивалентности концентрацию избытка рабочего раствора (щелочи) рассчитывают аналогично расчету точек при  $f > 1$  для титрования сильной кислоты сильным основанием, так как присутствие сильного основания подавляет гидролиз соли, что определяет величину рН в этом случае присутствием в растворе свободной щелочи.

Результаты вычислений значений рН при титровании  $5 \text{ см}^3$  0,1 м раствора уксусной кислоты 0,1 м раствором едкого натра приведены в табл. 4 и на рис.2.

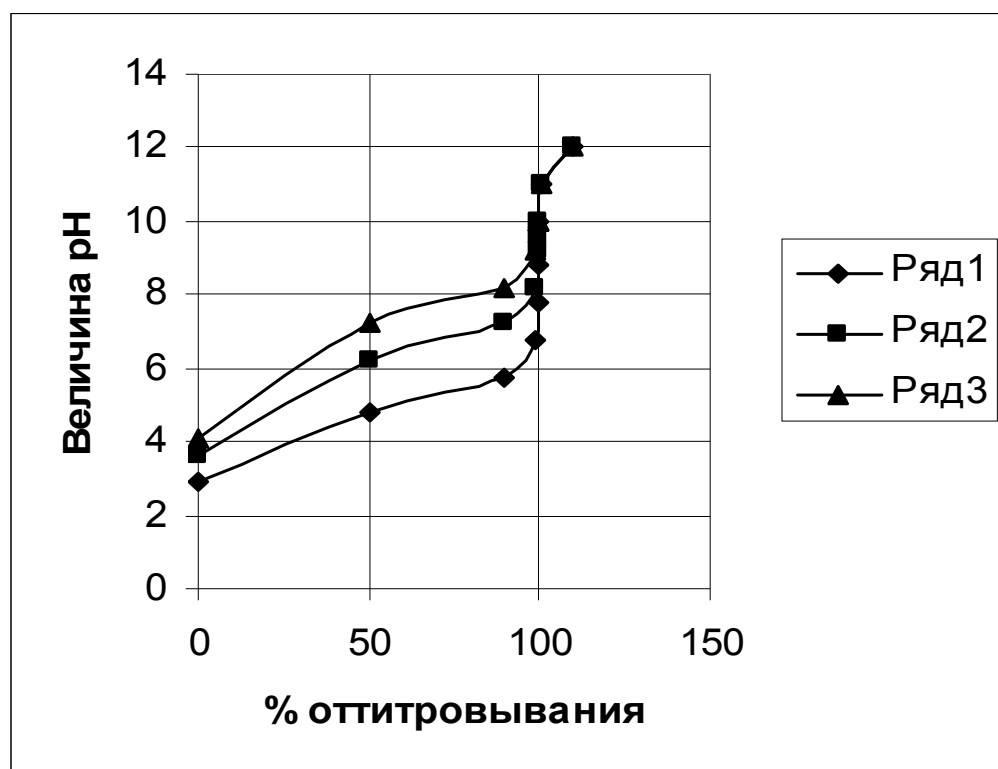


Рис.2. Кривые титрования 0,1 м раствором NaOH:

- 1 – 0,1 м раствора уксусной кислоты ( $K_d = 1,85 \cdot 10^{-5}$ );
- 2 – 0,1 м раствора малеиновой кислоты ( $K_d = 5,9 \cdot 10^{-7}$ );
- 3 – 0,1 м раствора сернистой кислоты ( $K_d = 6,2 \cdot 10^{-8}$ )



Таблица 4

Титрование 5 см<sup>3</sup> 0,1 м раствора СН<sub>3</sub>СООН 0,1 м раствором NaOH  
( $K_D = 1,85 \cdot 10^{-5}$ ;  $pK = 4,76$ ;  $\alpha(\text{NaOH}) = 1$ ;  $K_W = 1 \cdot 10^{-14}$ )

№ точки	Степень оттитрованности f	Прибавлено щелочи, см <sup>3</sup>	Избыток, см <sup>3</sup>		Общий объем раствора, см <sup>3</sup>	$\frac{C_{K-ТЫ}}{C_{СОЛИ}}$	Концентрация Н <sup>+</sup> -ионов моль/дм <sup>3</sup>	рН
			к-та	осн.				
1	0	0	5	–	5	–	$pH = \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \lg 0,1$	2,88
2	20	1	4	–	6	80/20=4,0	$pH = 4,76 - \lg 4,0$	4,15
3	31	1,55	3,45	–	6,55	6/31=2,22	$pH = 4,76 - \lg 2,22$	4,41
4	50	2,50	2,50	–	7,50	50/50=1,0	$pH = 4,76 - \lg 1,00$	4,76
5	80	4,00	1,00	–	9,00	20/80=0,25	$pH = 4,76 - \lg 0,25$	5,36
6	90	4,50	0,50	–	9,50	10/90=0,11	$pH = 4,76 - \lg 0,11$	5,71
7	99	4,95	0,05	–	9,95	1/99=0,01	$pH = 4,76 - \lg 0,01$	6,76
8	99,9	4,995	0,005	–	9,995	0,1/99,9 = 0,001	$pH = 4,76 - \lg 0,001$	7,76
9	100	5,00	–	–	10	–	$pH = 7 + \frac{4,76}{2} + \frac{1}{2} \lg \frac{0,1 \cdot 5}{10}$	8,73
10	100,1	5,005	0	0,005	10,005	–	$[OH^-] = \frac{0,1 \cdot 0,005}{10,005} = 5 \cdot 10^{-5}$	9,70
11	101	5,05	0	0,05	10,05	–	$[OH^-] = \frac{0,1 \cdot 0,05}{10,05} = 5 \cdot 10^{-4}$	10,70

Скачок титрования определяется значениями рН в пределах от 7,76 до 9,70, т.е. двух единиц рН, и составляет 1/3 части скачка титрования сильной кислоты сильным основанием (см. рис.2, кр.1).

Из наиболее употребляемых индикаторов пригоден только фенолфталеин, изменение окраски которого происходит в пределах скачка титрования и включает прохождение точки стехиометричности, значение рН в которой составляет 8,73.

Аналогично рассчитывают кривые титрования для других слабых кислот. Однако при уменьшении силы кислоты, т.е. константы диссоциации ( $K_d$ ), в растворе уменьшается концентрация ионов водорода, и скачок титрования уменьшается. При титровании очень слабых кислот наблюдается сглаживание скачка титрования или его полное исчезновение. Иначе говоря, очень слабые кислоты невозможно определить методом кислотно-основного титрования. Условием определения слабых кислот с погрешностью  $\pm 0,1\%$  является  $K_d \geq 10^{-7}$ . При меньших значениях константы диссоциации ошибка определения резко увеличивается (см. рис.2). Все это относится и к слабым основаниям.

#### 1.4. Расчет кривой титрования многоосновных кислот

Многоосновные кислоты, вследствие ступенчатой ионизации, можно рассматривать как смесь слабых кислот. В этом случае имеется несколько точек эквивалентности, соответствующих образованию кислых и средних солей.

Так, например, при титровании глутаминовой кислоты ( $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ) нейтрализация ее происходит по уравнениям:



В соответствии с этим на кривой титрования должны находиться две точки эквивалентности. Одна из них должна соответствовать образованию  $\text{NaHГлут}$  другая  $\text{Na}_2\text{Глут}$ .

Однако непосредственно титровать глутаминовую кислоту как кислоту двухосновную нельзя из-за очень маленькой величины  $K_2$  и связанного с этим отсутствия скачка титрования.

**А.** Значение  $\text{pH}$  до начала титрования рассчитывают по формуле

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{1\text{К-Ты}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{К-Ты}}$$

с учетом только первой константы диссоциации двухосновной кислоты.

**Б.** Промежуточные точки титрования при заданной степени оттитрованности рассчитывают по формуле для буферных растворов также с учетом первой константы диссоциации кислоты  $K_1$  и накопления в растворе кислой соли ( $C_{1\text{соли}}$ ):

$$\text{pH} = \text{p}K_{1\text{К-Ты}} - \lg \frac{C_{\text{К-Ты}}}{C_{1\text{соли}}}.$$

**В.** Значение  $\text{pH}$  в первой точке эквивалентности рассчитывают по формуле

$$\text{pH}_{1\text{ЭКВ}} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} \quad (1.20)$$

**Г.** После достижения точки эквивалентности расчет промежуточных точек титрования также рассчитывают по формуле для расчета значений  $\text{pH}$  буферных растворов, но с использованием константы диссоциации по второй ступени ионизации кислоты ( $C_{2\text{К-Ты}}$  соответствует  $C_{\text{кисл.соли}}$ , так как наличие  $\text{H}^+$ -ионов в кислой соли определяет ее кислотные свойства, т. е. способность к дальнейшей диссоциации по второй ступени с учетом  $K_{2\text{К-Ты}}$ ), так как в этом случае также образуются буферные растворы, состоящие из кислоты, диссоциированной по первой ступени ( $C_{2\text{К-Ты}}$ ) и средней соли ( $C_{\text{ср.соли}}$ ):

$$\text{pH} = \text{p}K_{2\text{К-Ты}} - \lg \frac{C_{2\text{К-Ты}}}{C_{\text{ср.соли}}} = \text{p}K_{2\text{К-Ты}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.соли}}}{C_{\text{ср.соли}}}.$$

Таблица 5

Титрование слабой двухосновной глутаминовой кислоты  
(10 см<sup>3</sup> 0,1 м раствора) 0,1 м раствором NaOH  
K<sub>1</sub> = 4,7 · 10<sup>-5</sup>; K<sub>2</sub> = 1,2 · 10<sup>-10</sup>

Степень оттитрованности, f	$\frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$	Концентрация ионов H <sup>+</sup>	pH
0	–	$[H^+] = \sqrt{KC}; [H^+] = \sqrt{4,7 \cdot 10^{-5}} = 2,16 \cdot 10^{-2}$	2,67
0,5	$\frac{0,5}{0,5} = 1$	pH = 4,33 – lg 1	4,33
0,75	$\frac{0,25}{0,75} = 0,33$	pH = 4,33 – lg 0,33	4,81
0,90	$\frac{0,10}{0,90} = 0,111$	pH = 4,33 – lg 0,111	5,28
0,99	$\frac{0,01}{0,99} = 0,0101$	pH = 4,33 – lg 0,0101	6,32
1,0	–	pH = 1/2(4,33 + 9,92)	7,13
1,01	$\frac{0,99}{0,01} = 9,9$	pH = 9,92 – lg 9,9	7,93
1,1	$\frac{0,9}{0,1} = 9,0$	pH = 9,92 – lg 9,0	8,96
1,5	$\frac{0,5}{0,5} = 1,0$	pH = 9,92 – lg 1,0	9,92
1,75	$\frac{0,25}{0,75} = 0,33$	pH = 9,92 – lg 0,33	10,40
1,90	$\frac{0,10}{0,90} = 0,111$	pH = 9,92 – lg 0,111	10,87
2,0	–	pH = 7,0 + 1/2 · 9,92 + 1/2 lg 0,1	11,46
2,10	–	$[OH] = \frac{1,1 - 1,0}{10}; pOH = 2$	12,0

Д. При достижении второй точки эквивалентности расчет значений производят по уравнению для гидролизующихся солей, но с учетом константы диссоциации кислоты по второй ступени ( $K_2$ ) и известной концентрации средней соли:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{2K-ты} + \frac{1}{2} \lg C_{CP,СОЛИ} .$$

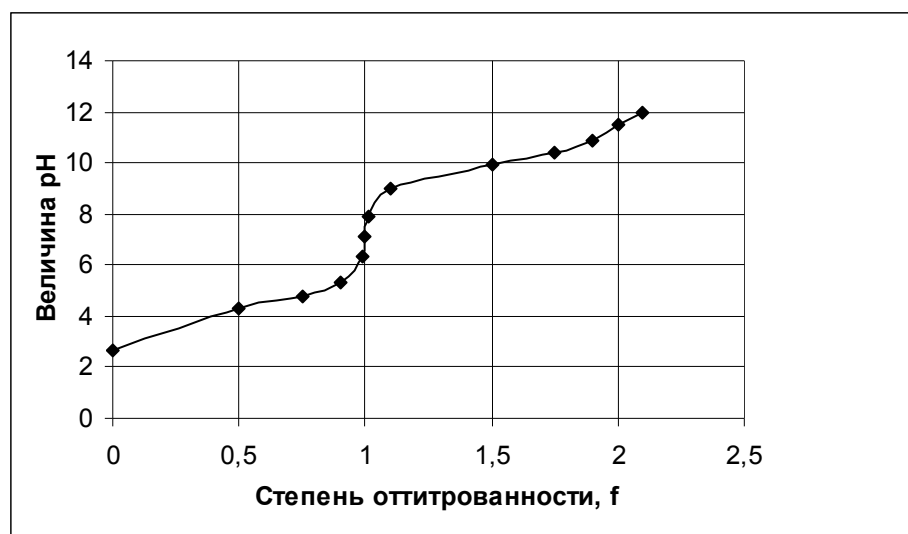


Рис. 3. Кривая титрования глутаминовой кислоты

Е. Значение pH растворов после достижения второй точки эквивалентности рассчитывают по содержанию избытка сильного основания, которое подавляет гидролиз и обуславливает значение pH в этом случае.

Расчет кривой для глутаминовой кислоты раствором сильного основания приведен в табл. 5.

Скачок титрования по первой ступени ионизации при погрешности опыта  $\pm 1\%$  (с погрешностью  $\pm 0,1\%$  из-за малой константы диссоциации провести невозможно) находится в пределах значений pH, равных 6,32 – 7,93, а значение pH в точке эквивалентности составляет 7,13 единиц pH. Скачок титрования находится в области pH изменения окраски индикатора нейтрального красного, фиолетового красного, бромтимолового синего и

лакмуса, которые можно использовать в этом случае. В присутствии этих индикаторов глутаминовая кислота титруется как одноосновная.

По второй ступени диссоциации скачок титрования не проявляется из-за очень низкой константы диссоциации по второй ступени, равной  $1,2 \cdot 10^{-10}$  (см. рис.3).

В табл. 6 приведены обобщенные формулы расчета значений pH для различных случаев титрования кислот и оснований.

### 1.5. Индикаторные ошибки титрования

Величина pH индикатора, соответствующая конечной точке титрования, как правило, не совпадает с pH раствора в точке эквивалентности. Вследствие несовпадения, в точке эквивалентности раствор либо перетитрован, либо недотитрован, т. е. раствор содержит некоторое количество титранта или определяемого вещества. При титровании слабых кислот могут таким образом появиться либо кислотная ошибка – ΔHA, либо гидроксидная – ΔOH ошибка. При титровании слабых оснований – щелочная ошибка – ΔMOH или водородная – ΔH. При титровании сильных кислот сильными основаниями (или наоборот) могут, таким образом, получаться либо водородная ошибка, либо гидроксидная.

Кислотная ошибка рассчитывается следующим образом:

$$\Delta HA = 10^{pK - pH} \cdot 100.$$

Из этой формулы можно вывести другую, которая позволит определить какие индикаторы могут быть пригодны для титрования растворов слабых кислот:  $pH \geq pK + 3$ .

Гидроксидная ошибка рассчитывается по формуле

$$\Delta OH = \frac{2 \cdot 10^{-14 + pH}}{C} \cdot 100.$$

Щелочная ошибка рассчитывается формуле

$$\Delta \text{МОН} = 10^{pT + pK - 14} \cdot 100.$$

Из этой формулы можно вывести другую, которая позволит определить, какие индикаторы могут быть пригодны для титрования растворов слабых оснований:  $pT \leq 11 - pK$ .

Водородная ошибка рассчитывается следующим образом:

$$\Delta H = \frac{2 \cdot 10^{-pT}}{C} \cdot 100.$$

## 2. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (СЕДИМЕТРИЯ)

При осадительном титровании в результате реакции образуются мало-растворимые соединения, прочность которых обуславливает остаточное содержание в точке эквивалентности веществ, вступающих во взаимодействие.

Их диссоциация по уравнению



описывается по закону действующих масс соответствующей константой – произведением растворимости, вида

$$ПР = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n. \quad (2.2)$$

Расчет кривой титрования проводится с использованием данной константы, которую предварительно переводят в логарифмический вид:

$$\lg ПР = -\lg [A^{n+}] - \lg [B^{m-}],$$

где  $n = 1, 2, 3$  или  $pПР = pA + pB. \quad (2.3)$

Количество единиц на шкале ординат, где откладывается величина  $pA$  или  $pB$ , обуславливает величина  $pПР$ , а на оси абсцисс откладывается объемом добавленного раствора титранта.

РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ

Титруемое вещество	Состав титриметрической	
	до титрования	после титрования
Сильная кислота HA	$C_{HA} = [H^+]$ $pH = -\lg [H^+]$	$H^+, A^+$ $pH = -\lg[H^+] (1 - f)$
Сильное основание B	$[B] = [OH^-]$ $pH = 14 + \lg C_B$	$B, BH^+$ $pH = 14 + \lg[C_B (1 - f)]$
Слабая кислота HA	HA, $H^+$ – ионизация $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \lg C_A)$	HA, $A^-$ буферная смесь $pH = pK_A - \lg \frac{C_A(1-f)}{C_A \cdot f}$
Слабое основание B	B, $BH^+$ – ионизация $pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_B - \lg C_B)$	B, $BH^+$ – буферная смесь $pH = 14 - pK_B + \lg \frac{C_B(1-f)}{C_B \cdot f}$
Политропная кислота  1 т.э.  2 т.э.	$H_2A, H^+$ – ионизация  $pH = \frac{1}{2}(pK_{1A} - \lg C_A)$	$H_2A, HA^-$ – буферная смесь $pH = pK_{1A} - \lg \frac{C_A(1-f)}{C_A \cdot f}$  $A^{2-}, HA^-$ – буферная смесь  $pH = pK_{2A} - \lg \frac{C_A(1-f)}{C_A \cdot f}$
Политропное основание  1 т.э.  2 т.э.	B, $BH^+$ – ионизация  $pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_{1B} - \lg C_B)$	$BH^+, B$ – буферная смесь  $pH = 14 - pK_{1B} + \lg \frac{C_B(1-f)}{C_B \cdot f}$  $pH = 14 - pK_{2B} + \lg \frac{C_B(1-f)}{C_B \cdot f}$



Таблица 6

## ПОСТРОЕНИЯ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

смеси и формулы расчета рН

в точке эквивалентности	после точки эквивалентности
$A^-$ , $[H^+]$ , $[OH^-]$  $pH = 7$	$A^-$ , $OH^-$  $pH = 14 - pOH = 14 + \lg[C_B(f - 1)]$
$BH^+$  $pH = 7$	$BH^+$ , $H^+$  $pH = -\lg[C_A(f - 1)]$
$A^-$ - гидролиз  $pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_{A'} + \lg C_A)$	$A^-$ , $OH^-$  $pH = 14 + \lg[C_B(f - 1)]$
$BH^+$ - гидролиз  $pH = 7 - \frac{1}{2}(pK_{B'} - \lg C_B)$	$BH^+$ , $H^+$  $H = -\lg[C_A(f - 1)]$
$HA^-$ - гидролиз, ионизация  $pH = \frac{1}{2}(pK_{1,A} + pK_{2,A})$  $A^{2-}$ - гидролиз  $pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_{2,A} + \lg C_{соли})$	$A^{2-}$ , $HA^-$ – буферная смесь  $pH = pK_{2,A} - \lg \frac{C_A(1 - f^1)}{C_A \cdot f^1}$  $A^{2-}$ , $OH^-$  $pH = 14 + \lg[C_B(f^1 - 1)]$
$BH^+$ - гидролиз, ионизация  $pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_{1,B} + pK_{2,B})$  $BH_2^{2+}$ - гидролиз  $pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_{2,B} + \lg C_{соли})$	$BH^+$ , $BH_2^{2+}$ – буферная смесь  $pH = 14 - pK_{2,B} + \lg \frac{C_B(f^1 - 1)}{C_B \cdot f^1}$  $BH_2^{2+}$ , $H^+$  $H = -\lg[C_A(f^1 - 1)]$

Кривые титрования хлорида, бромида и йодида солью серебра приведены на рис. 4. Каждую из кривых, приведенных на рисунке, можно рассчитать, исходя из значений произведения растворимости соответствующего галогенида серебра.

Рассмотрим пример расчета кривой титрования при осаждении хлорид-ионов раствором азотнокислого серебра.

Пример. Рассчитать и построить кривую титрования 100 см<sup>3</sup> 0,1 м раствора NaCl 0,1 м раствором AgNO<sub>3</sub>. Расчеты произвести для точек, когда оттитровано 0; 25; 50; 99; 99,9; 100; 100,1; 101,0 и 110 % от количества хлорид-ионов в пробе. Произведение растворимости AgCl равно  $1 \cdot 10^{-10}$ .

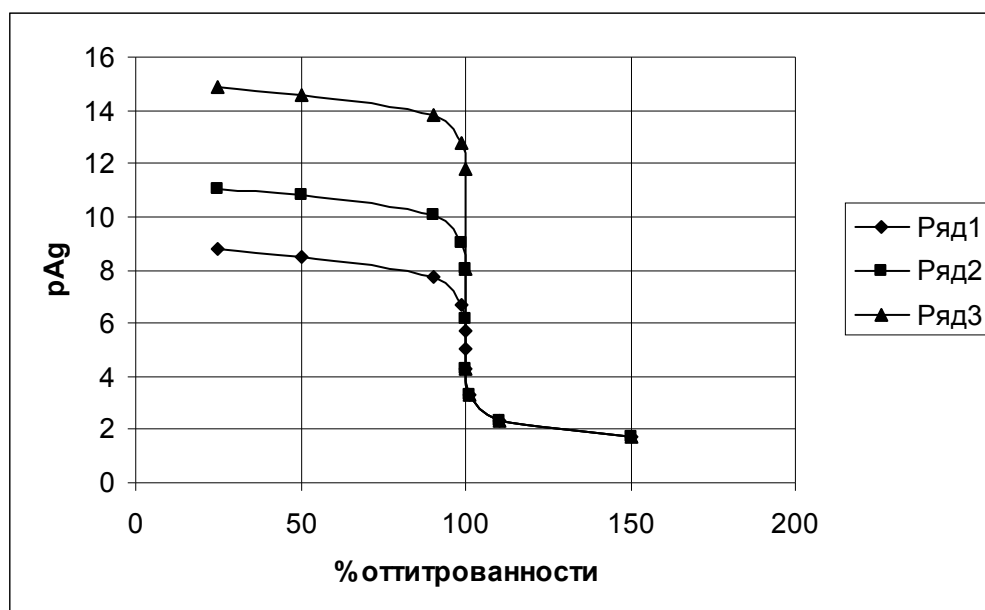


Рис. 4. Кривые титрования 0,01 м растворов галогенидов 0,01 м раствором нитрата серебра (1 – хлорида; 2 – бромида; 3 – йодида)

Концентрацию  $[Cl^-]$  в каждый момент времени до достижения точки эквивалентности при титровании можно представить в виде суммы

$$[Cl^-] = [Cl^-]_{н} + [Cl^-]_{ос}$$

где  $[Cl^-]$  - концентрация хлорид - иона в начальный момент титрования  
 $[Cl^-] = C_{NaCl}$ ;

$[Cl^-]_H$  – концентрация неосажденного хлорида, моль/дм<sup>3</sup>;

$[Cl^-]_{oc}$  – концентрация хлорид-ионов, созданная в результате растворения, хотя и незначительного, осадка в этих условиях. Она соизмерима с  $[Cl^-]_H$  только вблизи точки эквивалентности, поэтому на других участках кривой ею пренебрегают.

Значение  $[Cl^-]_H$  определяется по формуле, аналогичной (1.6);

$$[Cl^-] = \frac{V_x \cdot C_x - V_t \cdot C_t}{V_x + V_t}, \quad (2.4)$$

где  $V_x$  и  $C_x$  – объем и молярная концентрация эквивалента титруемого раствора хлорида;

$V_t$  и  $C_t$  – объем и молярная концентрация эквивалента раствора титранта –  $AgNO_3$ .

Концентрацию  $[Ag^+]$  в каждый момент времени или данной расчетной точке кривой титрования рассчитывают, исходя из  $[Cl^-]_H$ , величины  $PP_{AgCl}$  и выражения (2.3) –  $pAg = pPP - pCl$ .

Например, рассчитаем  $[Cl^-]_H$  и  $[Ag^+]$ , когда оттитровано 25 % от количества хлорид - ионов в исходном (начальном) растворе:

$$[Cl^-]_H = \frac{100 \cdot 0,1 - 25 \cdot 0,1}{100 + 25} = \frac{7,5}{125} = 0,06 \text{ моль/дм}^3;$$

$$pCl = -\lg [Cl^-]_H = -\lg 0,06 = 1,22;$$

$$[Ag^+] = \frac{PP}{[Cl^-]_H} = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{6 \cdot 10^{-2}} = 1,66 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3;$$

$$pAg = -\lg [1,66 \cdot 10^{-9}]$$

или

$$pAg = pPP - pCl = 10 - 1,22 = 8,78.$$

Концентрация  $[Cl^-]$  в точке эквивалентности определяется выражением (2.2). Так как в точке эквивалентности  $[Ag^+] = [Cl^-]$ , то

$$[Cl^-]^2 = [Ag^+]^2 = PP_{AgCl}$$

и 
$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{PP_{AgCl}}$$

или в логарифмическом виде

$$pCl = pAg = 1/2 pPP.$$

После прохождения точки эквивалентности, когда в растворе появляется избыток ионов серебра, его концентрация определяется выражением

$$[Ag^+] = \frac{V_t \cdot C_t - V_x \cdot C_x}{V_t + V_x}. \tag{2.5}$$

Концентрацию хлорид-ионов рассчитывают исходя из  $[Ag^+]$ , величины  $PP_{AgCl}$  и выражения (2.3):

$$pCl = pPP_{AgCl} - pAg.$$

Например, рассчитаем  $[Cl^-]$  и  $[Ag^+]$ , когда оттитровано 101 % от эквивалентного количества хлорид-ионов в исходном растворе:

$$[Ag^+] = \frac{101 \cdot 0,1 - 100 \cdot 0,1}{101 + 100} = \frac{0,1}{201} = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$pAg = -\lg [4,9 \cdot 10^{-4}] = 3,31;$$

$$[Cl^-] = \frac{PP}{[Ag^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{4,9 \cdot 10^{-4}} = 2,04 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3;$$

$$pCl = -\lg [2,04 \cdot 10^{-7}]$$

или 
$$pCl = pPP - pAg = 10 - 3,31 = 6,69.$$

Данные о титровании 100 см<sup>3</sup> 0,1 м раствора NaCl 0,1 м раствором AgNO<sub>3</sub> представлены в табл.7.

Подобно анализу по методу нейтрализации, и в этом случае взаимодействие более концентрированных растворов расширяет область скачка на

кривой титрования (иногда скачок титрования называют областью эквивалентности). Увеличение скачка титрования наблюдается также при получении осадка с более низким значением произведения растворимости (см. рис .4).

В табл. 8 представлены произведения растворимости (ПР) некоторых соединений, для которых возможен расчет кривых осадительного титрования. Оно применяется при условии, что существует удобный способ установления точки эквивалентности. Для этого используют индикаторы.

Таблица 7

Результаты титрования 100 см<sup>3</sup> 0,1 м раствора NaCl 0,1 м раствором AgNO<sub>3</sub>

%	V <sub>t</sub>	V <sub>t</sub> C <sub>t</sub>	V <sub>x</sub> + V <sub>t</sub>	[Cl <sup>-</sup> ] <sub>н</sub>	pCl	pAg
0	0		100	0,1	1	–
25	25	2,5	125	$6 \cdot 10^{-2}$	1,22	8,78
50	50	5,0	150	$3,3 \cdot 10^{-2}$	1,48	8,52
90	90	9,0	190	$5,26 \cdot 10^{-3}$	2,28	7,72
99,9	99,9	9,99	199,9	$5,03 \cdot 10^{-4}$	3,29	6,71
100	100	10,0	200	$1,0 \cdot 10^{-5}$	5,0	5,0
				Ag <sup>+</sup> ]		
100,1	100,1	10,01	200,1	$5,2 \cdot 10^{-5}$	5,72	4,28
101,0	101,0	10,1	201,0	$4,95 \cdot 10^{-7}$	6,69	3,31
110,0	110,0	11,0	210,0	$4,75 \cdot 10^{-3}$	7,67	2,33

## 2.1. Индикаторы осадительного титрования

В осадительном титровании применяются три типа индикаторов – осадительные, металлохромные (комплексобразующие) и адсорбционные.

## Произведения растворимости

Соединение	ПР ( $\mu=0$ )	Соединение	ПР( $\mu=0$ )
AgBr	$4,9 \cdot 10^{-13}$	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-26}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaSO <sub>4</sub>	$2,4 \cdot 10^{-5}$
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1 \cdot 10^{-11}$	CdS	$8 \cdot 10^{-27}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$2,5 \cdot 10^{-39}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-13}$
AgCN	$7,0 \cdot 10^{-15}$	PbBr <sub>2</sub>	$3,9 \cdot 10^{-5}$
AgOH	$1,96 \cdot 10^{-8}$	PbCl <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	PbCrO <sub>4</sub>	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$4,6 \cdot 10^{-33}$	PbF <sub>2</sub>	$2,7 \cdot 10^{-8}$
BaCO <sub>3</sub>	$4,9 \cdot 10^{-9}$	PbI <sub>2</sub>	$1,66 \cdot 10^{-8}$
Ba(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$1,2 \cdot 10^{-10}$	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$5,6 \cdot 10^{-8}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,3 \cdot 10^{-9}$	SrSO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-7}$
CaF <sub>2</sub>	$3,4 \cdot 10^{-11}$		

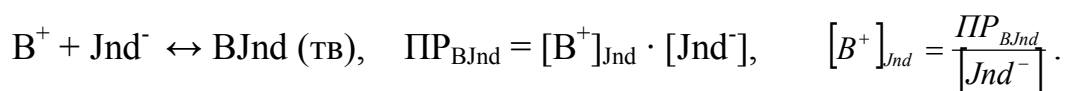
1) Осадительные индикаторы образуют с титрантом цветные осадки, при появлении которых титрование заканчивают. При этом необходимо, чтобы были выполнены два условия:

а) осадок титранта (В) с индикатором Jnd должен быть более растворим, чем осадок титранта с определяемым веществом (А);

б) осадок с индикатором должен образовываться в пределах скачка титрования.

При соблюдении второго условия нужно рассчитать концентрацию титранта (В), необходимую для срабатывания индикатора (индикаторная

концентрация –  $B_{Jnd}$ ). Ее находят из произведения растворимости осадка  $B_{Jnd}$ :



Рассчитанная концентрация  $[B^+]_{Jnd}$  должна быть больше его концентрации в точке эквивалентности  $[B]_{эКВ}$  и меньше концентрации предела скачка титрования  $[B]_{СК}$ .

$$[B^+]_{эКВ} < [B^+]_{Jnd} < [B^+]_{СК}.$$

Из осадительных индикаторов в аргентометрии используют хромат калия.

2) Металлохромные индикаторы дают с титрантом цветной комплекс, образующийся вблизи точки эквивалентности. При появлении окраски титрование заканчивают. Здесь также должны соблюдаться два условия:

а) устойчивость комплекса должна быть меньше устойчивости осадка

$$PP_{AB} > \beta_{BJnd};$$

( $\beta_{BJnd}$  – константа устойчивости металла с индикатором).

б) цветной комплекс должен образовываться при концентрациях титранта в области скачка титрования.

Индикаторную концентрацию титранта рассчитывают по константе нестойкости его комплекса:

$$[B^+] = \frac{K_{BJnd} \cdot [BJnd]}{[Jnd^-]}.$$

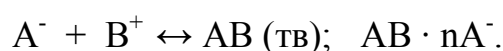
$-\lg[B^+]$  должен находиться в пределах скачка титрования.

Из металлохромных индикаторов нашли применение: в тиоцианатометрическом титровании – соли железа Fe(III), в меркурометрическом – тиоцианат железа (III), в сульфатометрическом – нитрохромазо, органиловый А.

3) Адсорбционные индикаторы в растворах ионизируют, образуя легко поляризующие ионы, которые окрашены или меняют цвет под действием заряженных частиц – поляризаторов:



Частицы осадка, получающегося в ходе титрования, адсорбируют на своей поверхности до точки эквивалентности, вследствие химического сродства (правило Фаянса - Панета), находящиеся в избытке ионы определяемого вещества (в случае прямого титрования) и приобретают отрицательный (или положительный) заряд:



Вблизи точки эквивалентности осадок меняет заряд. Индикатор десорбируется или адсорбируется, и осадок меняет свою окраску.

Из адсорбционных индикаторов применяют флуоресцин и эозин – в аргентометрии и дифенилкарбазол – в меркурометрии.

### **3. КОМПЛЕКСО - И КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ**

Комплексометрическим титрованием или комплексометрией называют титриметрические методы, основанные на реакциях образования растворимых комплексов ионов металлов с некоторыми ионами или молекулами. Соединение, которое образует комплекс с ионом металла, называется лигандом. Ион металла, взаимодействуя с лигандом, образует ковалентные связи, электроны для которых предоставляются лигандами – донорами; ион металла – акцептор.

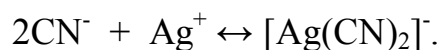
К типичным лигандам относятся галогенид-ионы ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), азото-содержащие соединения (аммиак, пиридин), гидроксид-ионы и др.



Титрованием с использованием подходящих комплексообразующих реагентов (лигандов) можно определять большинство элементов, за исключением катионов щелочных металлов.

Но реакцию комплексообразования можно использовать лишь тогда, когда константа образования комплекса (константа устойчивости –  $\beta_{уст}$ ) достаточно велика, чтобы реакция протекала стехиометрически и количественно.

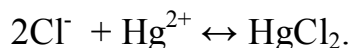
Принцип комплексометрии используется давно, но до недавнего времени он имел ограниченное применение, так как использовались неорганические лиганды, например, определение цианидов раствором соли серебра:



Конечная точка титрования определяется по появлению мути осадка  $\text{AgCN}$ , который образуется по достижению точки эквивалентности:



Другой пример – титрование хлорид-ионов при помощи раствора  $\text{Hg}^{2+}$ :



По этой реакции могут образовываться четыре комплексных соединения

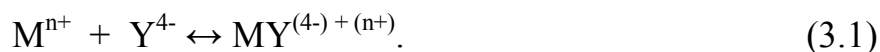
$\text{HgCl}^+$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_3^-$  и  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , однако различия в константах устойчивости по второй и третьей ступени настолько велики, что при титровании образуется практически только комплекс  $\text{HgCl}_2$ , который является очень устойчивым и связывает практически все ионы хлора.

Некоторые лиганды образуют с различными ионами металлов устойчивые комплексы состава 1 : 1. Эти комплексы образуются в одну стадию. При титровании в точке эквивалентности происходит резкое изменение концентрации ионов металла. Примером таких лигандов служит ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) и ее аналоги. Ион этилендиаминтетрауксус-

ной кислоты обычно обозначают через  $Y^{4-}$  и формулу этого комплексообразователя сокращенно пишут  $H_4Y$ . Двунатриевая соль этой кислоты записывается как  $Na_2H_2Y$  и называется комплексоном III или Трилоном Б.

Устойчивость комплексов, образуемых ионами металлов, различна и характеризуется константой устойчивости. Константы устойчивости комплексов некоторых металлов с ЭДТА представлены в табл. 9.

Реакция образования комплекса металл—ЭДТА описывается уравнением



В выражении константы устойчивости реакционноспособной формой ЭДТА считается  $Y^{4-}$ , а не  $H_2Y^{2-}$

$$\beta_{MY} = \frac{[MY^{(4-n)-}]}{[M^{n+}] \cdot [Y^{4-}]} \quad (3.2)$$

Для определения точки эквивалентности, области скачка титрования, правильного выбора индикатора при титровании с использованием ЭДТА рассчитывают кривую титрования на основании констант устойчивости.

Кривая титрования обычно представляет собой зависимость  $pM$  (отрицательного логарифма концентрации иона металла) от объема добавленного титранта или от процента титрования. Количество единиц на шкале значений  $pM$  зависит от величины константы устойчивости комплекса  $MY^{(4-n)-}$ . На рис.5 показаны кривые титрования ионов металлов, образующих с ЭДТА комплексы

различной устойчивости. Как видно на рисунке, чем больше константа устойчивости, тем резче скачок на кривой титрования в области точки эквивалентности

Таблица 9

## Константы устойчивости комплексов некоторых металлов с ЭДТА

Ме- талл	$\beta_{MY}$	$\lg\beta_{MY}$	Ме- талл	$\beta_{MY}$	$\lg\beta_{MY}$	Ме- талл	$\beta_{MY}$	$\lg\beta_{MY}$
Fe <sup>3+</sup>	$1,3 \cdot 10^{25}$	25,1	Ni <sup>2+</sup>	$4,2 \cdot 10^{18}$	18,6	Ce <sup>3+</sup>	$1,0 \cdot 10^{16}$	16,0
Th <sup>4+</sup>	$1,6 \cdot 10^{23}$	23,2	Pb <sup>2+</sup>	$1,1 \cdot 10^{18}$	18,0	La <sup>3+</sup>	$2,5 \cdot 10^{15}$	15,4
Cr <sup>3+</sup>	$2,0 \cdot 10^{23}$	23,0	Cd <sup>2+</sup>	$2,9 \cdot 10^{16}$	16,45	Mn <sup>2+</sup>	$1,0 \cdot 10^{14}$	14,0
Bi <sup>3+</sup>	$6,3 \cdot 10^{22}$	22,8	Zn <sup>2+</sup>	$3,2 \cdot 10^{16}$	16,5	Ca <sup>2+</sup>	$5,0 \cdot 10^{10}$	10,7
VO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	$6,3 \cdot 10^{18}$	18,8	Co <sup>2+</sup>	$2,0 \cdot 10^{16}$	16,3	Mg <sup>2+</sup>	$4,9 \cdot 10^8$	8,7
Cu <sup>2+</sup>	$6,3 \cdot 10^{18}$	18,8	Al <sup>3+</sup>	$1,3 \cdot 10^{16}$	16,1	Sr <sup>2+</sup>	$4,3 \cdot 10^8$	8,6
Hg <sup>2+</sup>	$6,3 \cdot 10^{21}$	21,8	Ag <sup>+</sup>	$2,1 \cdot 10^7$	7,3	Ba <sup>2+</sup>	$5,8 \cdot 10^7$	7,8

зависит от величины константы устойчивости комплекса  $MY^{(4-n)-}$ . На рис.5 показаны кривые титрования ионов металлов, образующих с ЭДТА комплексы

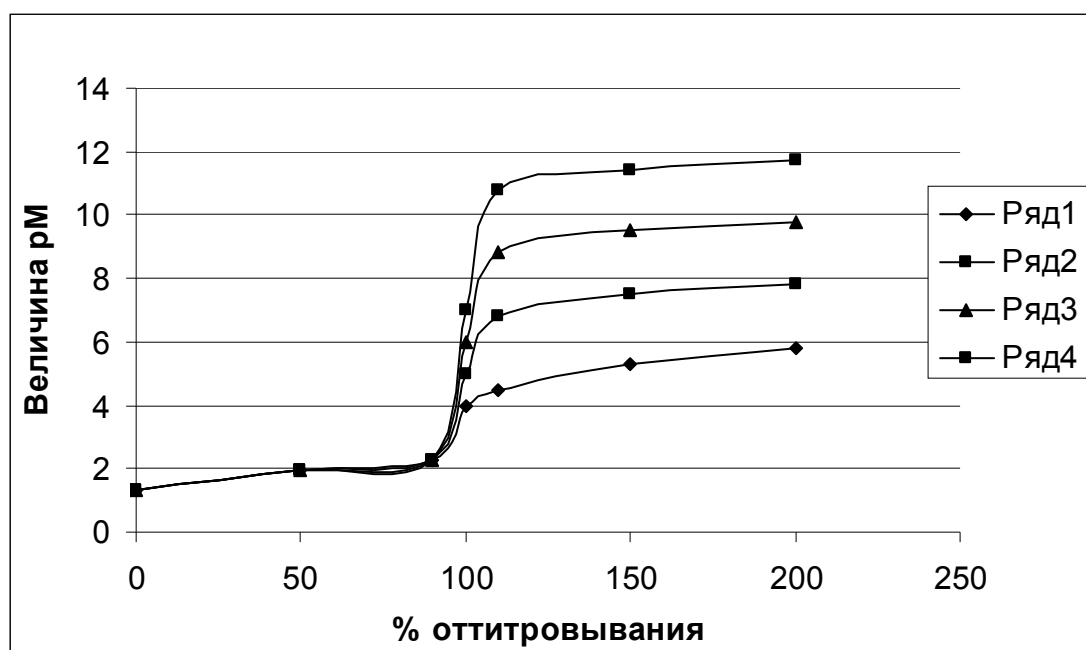


Рис. 5. Теоретические кривые титрования металла (М) раствором ЭДТА в зависимости от значения константы устойчивости

$$(1 - K = 10^6; 2 - K = 10^8; 3 - K = 10^{10}; 4 - K = 10^{12})$$

Общий подход к построению кривой титрования для реакций взаимодействия ионов металлов с ЭДТА существенно не отличается от использованного ранее в методах осадительного или кислотно-основного титрования. Однако в данном случае обычно необходимо рассматривать более чем одно равновесие, и поэтому вычисления становятся несколько более сложными, чем в ранее рассмотренных примерах.

Рассмотрение равновесия в растворе, содержащем ион металла и ЭДТА, показывает, что степень комплексообразования зависит от величины рН раствора.

Учитывая зависимость от рН, титрование раствором ЭДТА обычно проводят в буферных растворах с постоянным подходящим значением рН.

Для построения кривой титрования иона металла с помощью ЭДТА в буферном растворе удобно пользоваться значением  $\alpha_4$  – мольной долей полностью ионизированного комплексона  $[Y^{4-}]$ , равной

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C}, \quad (3.3)$$

где  $C$  – общая концентрация незакомплексованной ЭДТА;

$$C = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

$\alpha_4$  – доля свободных незакомплексованных ионов ЭДТА, существующих в виде  $Y^{4-}$ , которая зависит только от величины рН и констант диссоциации ЭДТА  $K_1, K_2, K_3$  и  $K_4$ . Рассчитывается  $\alpha_4$  по формуле:

$$\alpha_4 = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{[H^+]^4 + K_1 \cdot [H^+]^3 + K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 [H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} \quad (3.4)$$

Величины  $\alpha_4$  для некоторых значений рН, рассчитанные по уравнению (3.4), представлены в табл. 10. Подставляя  $\alpha_4 \cdot C$  из (3.3) вместо  $[Y^{4-}]$  в выражение для константы устойчивости (3.2) и делая соответствующие преобразования, получаем выражение:

$$K'_{MY} = \alpha_4 \cdot \beta_{MY} = \frac{[MY^{(4-n)-}]}{[M^{n+}] \cdot C}, \quad (3.5)$$

где  $K'_{MY}$  – условная (кажущаяся) константа устойчивости, описывающая равновесие только при значении рН, для которого рассчитана величина  $\alpha_4$ .

Условные константы устойчивости позволяют легко рассчитать равновесные концентрации иона металла и комплекса в любой точке кривой титрования.

Пример. Построить кривую титрования 100 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора Ca<sup>2+</sup> 0,1 н. раствором комплексона III в буферном растворе с рН = 10,0.

Таблица 10

Величина  $\alpha_4$  для ЭДТА в растворах с различным значением рН

рН	$\alpha_4$	рН	$\alpha_4$	рН	$\alpha_4$
2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	5,5	$1,5 \cdot 10^{-6}$	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
2,5	$1,3 \cdot 10^{-12}$	6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	9,5	$9,0 \cdot 10^{-2}$
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	6,5	$7,5 \cdot 10^{-5}$	10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$
3,5	$2,8 \cdot 10^{-10}$	7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$	10,5	$7,0 \cdot 10^{-1}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$	7,5	$8,9 \cdot 10^{-4}$	11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$
4,5	$4,0 \cdot 10^{-8}$	8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$	11,5	$9,5 \cdot 10^{-1}$
5,0	$3,5 \cdot 10^{-7}$	8,5	$1,0 \cdot 10^{-2}$	12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$

Расчет условной константы устойчивости. Величину условной константы устойчивости комплекса комплексона III с ионами кальция при рН = 10 можно получить по константе устойчивости (см. табл. 9) и величине  $\alpha_4$  для ЭДТА при рН = 10 (табл. 10):

$$K'_{CaY^{2-}} = \alpha_4 \cdot \beta_{CaY^{2-}} = 3,5 \cdot 10^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{10} = 1,75 \cdot 10^{10}.$$

Вычисление рСа до точки эквивалентности. До достижения точки эквивалентности общая концентрация ионов кальция равна сумме концентраций

неоттитрованного избытка ионов  $\text{Ca}^{+2}$  и ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , образующихся за счет диссоциации комплекса. Концентрация комплекса равна общей концентрации ЭДТА, добавленной к титруемому раствору металла. Концентрация металла, получаемая за счет диссоциации комплекса, мала по сравнению с концентрацией незакомплексованного иона кальция, и ею можно пренебречь. Например, после добавления  $25 \text{ см}^3$  раствора титранта

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{V_x \cdot C_x - V_T \cdot C_T}{V_x + V_T} + C = \frac{100 \cdot 0,1 - 25 \cdot 0,1}{100 + 25} + C \approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ моль}_{\text{ЭКВ}}/\text{ДМ}^3,$$

где  $C$  – концентрация  $\text{Ca}^{2+}$ , полученная за счет диссоциации комплекса;

$V_x$ ,  $C_x$ ,  $V_T$  и  $C_T$  объемы и молярные концентрации эквивалента титруемого вещества и титранта (см. с. 9).

Значение  $p\text{Ca}$  в точке эквивалентности. В этот момент концентрация  $\text{CaY}^{2-}$  в растворе равна

$$[\text{CaY}^{2-}] = \frac{V_x \cdot C_x}{V_x + V_T} = \frac{V_T \cdot C_T}{V_x + V_T} = \frac{100 \cdot 0,1}{200} = 0,05 \text{ моль}_{\text{ЭКВ}}/\text{ДМ}^3.$$

Диссоциация комплекса служит единственным источником ионов  $\text{Ca}^{+2}$ . По уравнению диссоциации комплекса видно, что концентрация ионов кальция будет равна концентрации незакомплексованной ЭДТА,  $C_{\text{ЭДТА}}$ :



$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}] = C_{\text{ЭДТА}};$$

$$[\text{CaY}^{2-}] \approx 0,05 \text{ моль}_{\text{ЭКВ}}/\text{ДМ}^3.$$

Величина условной константы устойчивости  $\text{CaY}^{2-}$  при  $p\text{H} = 10$  равна

$$K'_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot C_{\text{ЭДТА}}} = 1,75 \cdot 10^{10}.$$

При подстановке получаем

$$\frac{0,05}{[\text{Ca}^{2+}]^2} = 1,75 \cdot 10^{10};$$

$$[Ca^{2+}]^2 = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{1,75 \cdot 10^{10}} = 2,86 \cdot 10^{-12};$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{2,86 \cdot 10^{-12}} = 1,69 \cdot 10^{-6} \text{ моль}_{\text{ЭКВ}}/\text{дм}^3;$$

$$pCa = 6 - \lg 1,69 = 6 - 0,23 = 5,77; \quad pCa = 5,77.$$

Вычисление  $pCa$  после точки эквивалентности. После точки эквивалентности концентрация ионов кальция понижается за счет влияния на степень диссоциации комплекса избытка ЭДТА. Величину  $pCa$  рассчитывают из выражения для условной константы устойчивости комплекса кальций – ЭДТА (3.5), подставляя в него отношение избытка ЭДТА к концентрации комплекса.

Например, вычислить  $pCa$  при добавлении 5 % избытка титранта – 0,1 н. раствора ЭДТА.

Первые 100 частей ЭДТА реагируют с  $Ca^{2+}$  с образованием  $CaY^{2-}$ . Следующие 5 частей остаются в растворе в виде  $Y^{4-}$ . Подставляя известные величины в выражение условной константы, получим

$$1,75 \cdot 10^{10} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] \cdot [Y^{4-}]} = \frac{100}{[Ca^{2+}] \cdot 5};$$

$$Ca^{2+} = 1,14 \cdot 10^{-9};$$

$$pCa = 8,94.$$

На рис. 6 показаны кривые титрования ионов  $Ca^{2+}$  в буферных растворах с различными значениями  $pH$ . На рисунке видно, что заметное изменение  $pCa$  достигается только при  $pH \geq 8$ .

Результаты титрования 100 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора  $CaCl_2$  0,1 н. раствором ЭДТА при  $pH = 10$  представлены в табл. 11.

### 3.1. Индикаторы, применяемые в комплексонометрии

В большинстве случаев для определения конца титрования в комплексонометрии используются органические красители, которые с ионами металлов образуют комплексы иной, по сравнению с исходной, окраски. Эти вещества называются металлоиндикаторами. Устойчивость этого комплекса

Таблица 11

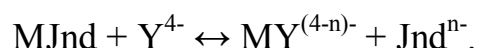
Результаты титрования 100 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора CaCl<sub>2</sub> 0,1 н. раствором ЭДТА при pH = 10

%	V <sub>T</sub>	V <sub>T</sub> ·C <sub>T</sub>	V <sub>T</sub> + V <sub>X</sub>	[Ca <sup>2+</sup> ]	[Y <sup>4-</sup> ]	pCa
0	0		100			
50	50	5,0	150	3,3·10 <sup>-2</sup>		1,48
90	90	9,0	190	5,25·10 <sup>-3</sup>		2,28
99,9	99,9	9,99	199,9	5,0·10 <sup>-5</sup>		4,3
100	100	10	200	1,69·10 <sup>-6</sup>		5,77
100,1	100,1	10,01	200,1	5,72·10 <sup>-8</sup>	5,0·10 <sup>-5</sup>	7,24
101	101	10,1	201	5,72·10 <sup>-9</sup>	1,98·10 <sup>-4</sup>	8,24

должна быть меньше устойчивости комплекса металла с ЭДТА.

Процесс титрования иона металла раствором ЭДТА (рис.7) состоит из двух стадий:

- 1) титрование свободного иона металла ЭДТА;
- 2) разрушение комплекса металл – индикатор и образование более устойчивого комплекса металл – ЭДТА:



Эта реакция может протекать в широком интервале значений pM, зависящем от величины условной константы комплекса металл – индикатор при данном значении pH.



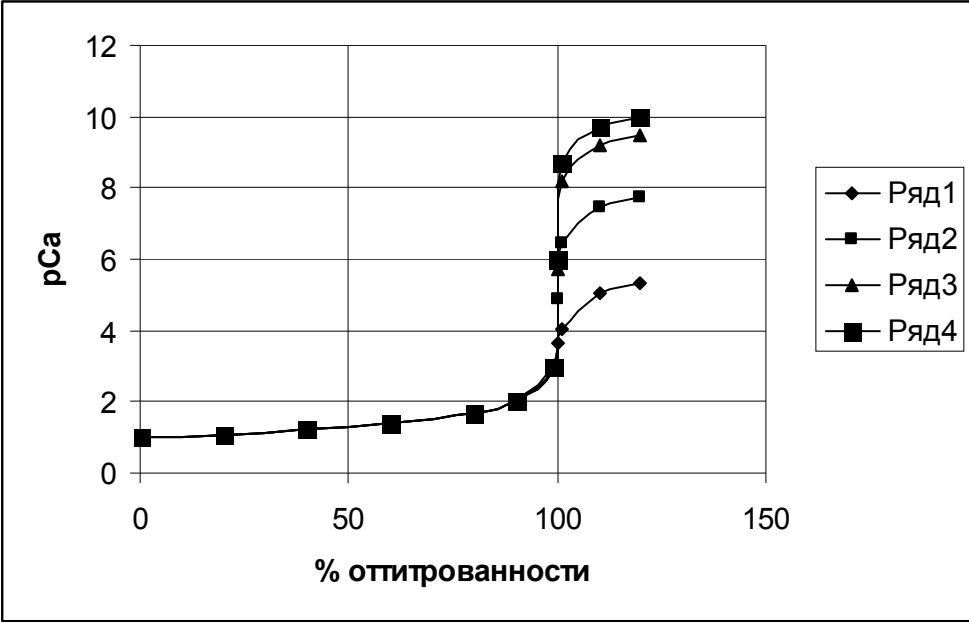


Рис. 6. Теоретические кривые титрования раствора ионов кальция раствором ЭДТА в зависимости от pH раствора (1 – pH = 6; 2 – pH = 8; 3 – pH = 10; 4 – pH = 12)

Интервал pM наблюдаемого перехода окраски индикатора рассчитывается по условной константе устойчивости комплекса металл – индикатор (табл. 12) и устанавливается для изменения соотношения  $[MJnd]/[Jnd]$  от 1/10 до 10/1, т.е. в интервале  $pM = \lg\beta_{MJnd} \pm 1$ .



Рис. 7. Принцип действия металлоиндикатора

#### 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия) основано на использовании реакций окисления-восстановления. Если титрант является окислителем, титрование называется окислительным, если восстановителем – восстановительным. Преимущественно используется окислительное титрование.

Таблица 12

Логарифмы констант устойчивости комплексов некоторых индикаторов с ионами металлов

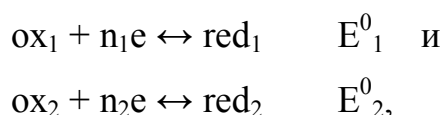
Кислотный хром темносиний		Кислотный хром черный специальный		Ксиленоловый оранжевый		Мурексид		Пирокатехиновый фиолетовый	
M <sup>n+</sup>	lgβ <sub>MJnd</sub>	M <sup>n+</sup>	lgβ <sub>MJnd</sub>	M <sup>n+</sup>	lgβ <sub>MJnd</sub>	M <sup>n+</sup>	lgβ <sub>MJnd</sub>	M <sup>n+</sup>	lgβ <sub>MJnd</sub>
Ca <sup>2+</sup>	9,3	Ca <sup>2+</sup>	5,4	Zn <sup>2+</sup>	6,1	Ca <sup>2+</sup>	5,0	Co <sup>2+</sup>	9,0
Ba <sup>2+</sup>	6,2	Ba <sup>2+</sup>	3,0	Bi <sup>3+</sup>	5,5	Zn <sup>2+</sup>	3,1	Pb <sup>2+</sup>	13,5
Mg <sup>2+</sup>	8,5	Mg <sup>2+</sup>	7,0	Fe <sup>2+</sup>	5,7	Ni <sup>2+</sup>	11,3	Mn <sup>2+</sup>	7,1
Sr <sup>2+</sup>	7,1	Zn <sup>2+</sup>	12,9	Ni <sup>2+</sup>	4,8	Cd <sup>2+</sup>	4,2	Bi <sup>3+</sup>	27,3
Zn <sup>2+</sup>	13,5	Mn <sup>2+</sup>	9,5	Cu <sup>2+</sup>	7,6	Cu <sup>2+</sup>	17,9	Cd <sup>2+</sup>	8,1

В методах окисления-восстановления для определения конечной точки титрования применяют безындикаторные, индикаторные и инструментальные методы. В безындикаторных методах используется интенсивная окраска титранта, которая даже при небольшом избытке реагента вызывает появление в титруемом растворе характерного окрашивания (например, титрование перманганатом калия или церием IV). Иногда специфические реагенты на окисленную или восстановленную форму определяемого вещества или реа-

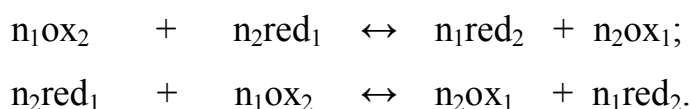
гента (например, при йодометрии индикатор крахмал) используют для определения точки конца титрования.

Кривые титрования строятся и рассчитываются тогда, когда используются окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы), изменяющие свою окраску при изменении окислительно-восстановительного потенциала системы. В этом случае при построении кривой титрования по оси ординат откладывают величину потенциала системы ( $E$  в вольтах), а не  $p$ -функцию реагирующего вещества, как это было в других типах химических реакций.

Если в окислительно-восстановительной реакции участвуют компоненты следующих окислительно-восстановительных пар:

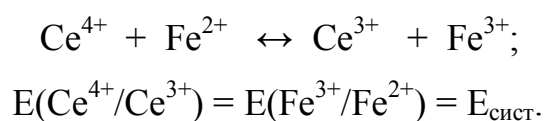


то форма  $\text{ox}_2$  выступает в качестве окислителя, который взаимодействует с восстановителем  $\text{red}_1$ . Как  $\text{ox}_2$ , так и  $\text{red}_1$  могут быть либо определяемым веществом, либо титрантом, но чаще в качестве титрантов используют растворы окислителей, как более устойчивые соединения.



определяемое    титрант  
вещество

При титровании происходит изменение потенциала окислительно-восстановительных пар определяемого вещества и титранта. После каждого добавления титранта количество окисленной и восстановленной форм определяемого вещества и титранта определяется константой равновесия реакции, а при равновесии потенциалы обеих полуреакций равны, т. е. в любой момент титрования, например, в реакции



В процессе титрования соотношение концентраций обоих компонентов непрерывно изменяется, и поэтому  $E_{\text{сист}}$  также изменяется.

Таким образом, кривая титрования выражает графическую зависимость величины потенциала системы от объема добавленного раствора титранта.

Для вычисления потенциала в любой точке кривой титрования используют уравнение Нернста для электродного потенциала:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}. \quad (4. 1)$$

Расчет потенциала можно вести по концентрации компонентов либо первой, либо второй пары. До точки эквивалентности производят расчет по потенциалу редокс-пары титруемого вещества. После точки эквивалентности – по потенциалу редокс-пары титранта.

В точке эквивалентности остаточные концентрации реагирующих веществ неизвестны, и потенциалы системы можно рассчитать только из величины константы равновесия реакции. Для этого находят количественную взаимосвязь между выражением величины потенциала и величиной константы равновесия следующим образом. Потенциал системы в точке эквивалентности определяется уравнениями:

$$E_{T.Э} = E^0(Ce^{4+} / Ce^{3+}) + 0,059 \cdot \lg \left[ \frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}} \right] \quad \text{и} \quad E_{T.Э} = E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) + 0,059 \cdot \lg \left[ \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right]. \quad (4. 2)$$

Сложив эти два уравнения, получим:

$$E_{T.Э} = E^0(Ce^{4+} / Ce^{3+}) + E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) + \frac{0,059}{2} \lg \left[ \frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}} \right] \cdot \left[ \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right]. \quad (4. 3)$$

В точке эквивалентности

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}], \quad \text{а} \quad [Fe^{2+}] = [Ce^{4+}].$$

Подстановка найденных соотношений и преобразование дают:

$$E_{T.Э} = \frac{E^0(Ce^{4+} / Ce^{3+}) + E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+})}{2}.$$

В общем виде

$$E_{T.э} = \frac{n_1 \cdot E_1^0 + n_2 \cdot E_2^0}{n_1 + n_2}. \quad (4.4)$$

Величину скачка на кривой титрования определяет разность стандартных потенциалов. Если  $n_1 = n_2$ , то кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности, если  $n_1 \neq n_2$ , кривая асимметрична.

Как и в других типах реакций, в окислительно-восстановительном титровании при погрешности метода  $\pm 0,1$  % скачок титрования начинается, когда оттитровано 99,9 % определяемого вещества, и заканчивается при добавлении 100,1 % титранта. Значения потенциала системы для этих случаев рассчитывают следующим образом: в уравнении Нернста для электродного потенциала подставляют вместо [ox] и [red] объемы или проценты окисленной и восстановленной форм титруемого вещества, равные 99,9 и 0,1, и до начала скачка титрования получают значения потенциала  $E'$

$$E' = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{99,9}{0,1} \approx E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg 1000 \approx E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \cdot 3 = E_1^0 + \frac{0,177}{n_1}. \quad (4.5)$$

После точки эквивалентности – для пары титранта получим значение потенциала,  $E''$

$$E'' = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{0,1}{100} = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg 0,001 \approx E_2^0 - \frac{0,059}{n_2} \cdot 3 \approx E_2^0 - \frac{0,177}{n_2}. \quad (4.6)$$

Величина скачка  $E$  будет равна разности потенциалов

$$\Delta E = E'' - E' = E_2^0 - \frac{0,177}{n_2} - E_1^0 - \frac{0,177}{n_1} = E_2^0 - E_1^0 - \frac{0,177}{n_1} - \frac{0,177}{n_2}. \quad (4.7)$$

Если обозначить  $E_2^0 - E_1^0 = \Delta E^0$ , то из предыдущих формул (4.6 и 4.7) можно сделать вывод, что окислительно-восстановительное титрование возможно при выполнении следующего условия:

$$\Delta E^0 \geq \frac{0,177}{n_1} + \frac{0,177}{n_2}. \quad (4.8)$$

Правая сторона неравенства имеет наибольшее значение при  $n_1 = n_2 = 1$ . В этом случае получаем

$$\Delta E^0 \geq 0,35 \text{ В.}$$

Следовательно, если разность потенциалов больше 0,35 В, при любых значениях  $n_1$  и  $n_2$  окислительно-восстановительное титрование можно выполнить, не превышая погрешность титрования  $\pm 0,1 \%$ .

В настоящее время разработано свыше 50 методов окислительно-восстановительного титрования. Их называют по типу используемого титранта. Некоторые методы приведены в табл. 13.

Пример. Рассчитать кривую титрования  $100 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора  $\text{FeSO}_4$  0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$ . Для удобства предположим, что оба раствора являются 1,0 н. по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Таблица 13

Некоторые титранты окислительно-восстановительного титрования

Титрант	Название	Полуреакции	$E^0$ , В
$\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$	Перманганатометрия	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$		$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,67
$\text{KMnO}_4(\text{OH}^-)$		$\text{MnO}_4^- + \text{e} \leftrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,61
$\text{KBrO}_3$	Броматометрия	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,44
$\text{Br}_2$	Бромометрия	$\text{Br}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	1,09
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	Цериметрия	$\text{Ce}^{4+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$	1,44
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Бихроматометрия	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{KJO}_4$	Периодатометрия	$\text{JO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{JO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,37
$\text{NaVO}_3$	Ванадатометрия	$\text{VO}_3^- + 4\text{H}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{VO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
$\text{FeCl}_3$	Феррометрия	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{Na}_3\text{AsO}_4$	Арсенатометрия	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,56
$\text{Na}_3\text{AsO}_4$		$\text{AsO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{AsO}_2^- + 4 \text{OH}^-$	-0,67
$\text{J}_2$	Йодометрия	$\text{J}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{J}^-$	0,54
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	Меркурометрия	$\text{Hg}_2^{2+} + 8\text{SCN}^- \leftrightarrow 2[\text{Hg}(\text{SCN})_4] + 2\text{e}$	0,12
$\text{SnCl}_4$	Станнатометрия	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	-0,15

При титровании происходит окислительно-восстановительная реакция  
 $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

или  $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \leftrightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

В любой момент титрования в растворе находятся две редокс-пары:



Потенциалы пар равны

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \left[ \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right];$$

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]},$$

где 0,77 и 1,51 – стандартные редокс-потенциалы пар  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .

Как уже упоминалось выше (4. 1), расчет потенциала до точки эквивалентности производят по формуле для редокс-пары титруемого вещества:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]} = E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + \frac{0,059}{1} \lg \left[ \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right].$$

Принимают, что концентрация окисленной формы ( $\text{Fe}^{3+}$ ) эквивалентна количеству окислителя ( $\text{MnO}_4^-$ ), добавленного к раствору, содержащему  $\text{Fe}^{2+}$ .

Концентрации образующейся окисленной и остаточной восстановленной форм рассчитываются по формулам, соответственно:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{V_T \cdot C_T}{V_X + V_T} \quad \text{и} \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{V_X \cdot C_X - V_T \cdot C_T}{V_X + V_T}.$$

Однако после подстановки и сокращения в итоге получается, что соотношение  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  равно отношению объемов (или процентов) оттитрованного и неоттитрованного количеств определяемого вещества.

Например, рассчитаем потенциалы для 90; 99 и 99,9 %:

$$E(90) = E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0,059 \lg \left[ \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right] = 0,77 + 0,059 \lg \frac{90}{10} = 0,77 + 0,06 = 0,83 \text{ В};$$

$$E(99) = 0,77 + 0,059 \lg \frac{99}{1} \approx 0,77 + 0,12 = 0,89 \text{ В};$$

$$E(99,9) = 0,77 + 0,059 \lg \frac{99,9}{0,1} \approx 0,77 + 0,17 = 0,94 \text{ В.}$$

Потенциал в точке эквивалентности рассчитываем по формуле

$$E_{\text{т.э.}} = \frac{E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 5E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})}{5+1} = \frac{0,77 + 5 \cdot 1,51}{6} = \frac{8,32}{6} = 1,39 \text{ В.}$$

После точки эквивалентности концентрация окисленной формы титранта ( $\text{MnO}_4^-$ ) будет возрастать, а концентрация восстановленной формы ( $\text{Mn}^{2+}$ ), ввиду отсутствия титруемого вещества в растворе ( $\text{Fe}^{2+}$ ), будет оставаться практически постоянной. Если принять концентрацию ионов водорода равной 1 моль/дм<sup>3</sup>, то формула расчета примет вид

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

Используя объемное (или процентное) соотношение реагента, рассчитываем потенциал системы, когда добавлено 100,1 % (100,1 см<sup>3</sup>); 101,0 % (101 см<sup>3</sup>); и 110 % (110 см<sup>3</sup>) 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ :

$$E(100,1) = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,1}{100} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 10^{-3} = 1,51 - 0,036 = 1,47 \text{ В;}$$

$$E(101) = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1}{100} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 10^{-2} = 1,51 - 0,024 = 1,49 \text{ В;}$$

$$E(110) = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{10}{100} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 10^{-1} = 1,51 - 0,012 = 1,50 \text{ В.}$$

По полученным данным (табл. 14) строим график зависимости потенциала  $E$  (в) от объема добавленного титранта – кривую титрования (рис.8).

#### 4.1 Редокс-индикаторы окислительно-восстановительного титрования

Редокс-индикаторы широко применяются в окислительно-восстановительном титровании, так как они реагируют на изменение потенциала системы, а не на появление или исчезновение отдельных веществ в процессе титрования, что имеет место при применении специфических индикаторов.



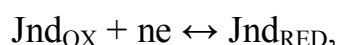
Таблица 14

Расчетные данные для построения кривой титрования 100 см<sup>3</sup> 0,1 н.  
раствора FeSO<sub>4</sub> 0,1 н. раствором KMnO<sub>4</sub>

Оттитровывание, %	Соотношение окисленной и восстановленной форм	E, В
50	50/50	0,77
90	10/90	0,83
99	1/99	0,89
99,9	0,1/99,9	0,94
100	–	1,39
100,1	0,1/100	1,47
101,0	1,0/100	1,49
110	10/100	1,50

Редокс-индикаторы – это органические вещества, способные к реакциям окисления-восстановления. Необходимым условием применения подобных веществ в качестве индикаторов является различная окраска их окисленной и восстановленной форм. При изменении редокс-потенциала системы меняется соотношение окисленной и восстановленной форм индикатора и происходит изменение окраски раствора.

Окислительно-восстановительная пара индикатора может быть представлена общей полуреакцией



потенциал, которой описывается уравнением Нернста для электродного потенциала

$$E = E_{\text{Jnd}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Jnd}_{\text{OX}}]}{[\text{Jnd}_{\text{RED}}]},$$

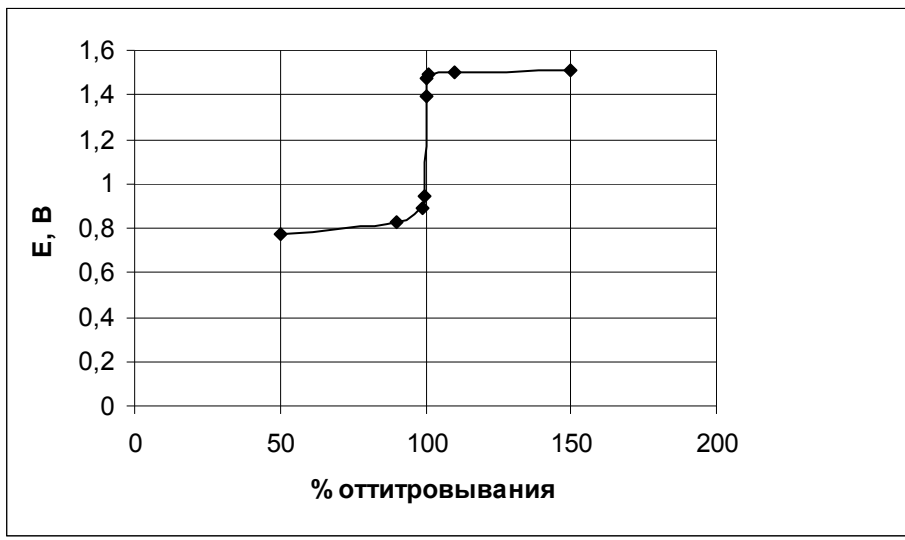


Рис. 8. Кривая титрования 100 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора FeSO<sub>4</sub> 0,1 н. раствором KMnO<sub>4</sub>

где  $E^0_{Jnd}$  – стандартный потенциал индикатора.

Человеческий глаз воспринимает изменение окраски, когда концентрация одной окрашенной формы не более чем в 10 раз превышает концентрацию другой. Поэтому интервал перехода индикатора (ИП), в котором происходит заметное изменение его окраски, лежит в пределах отношений концентраций обеих форм индикатора от 1/10 до 10/1, т.е. в пределах изменения величины потенциалов, равных

$$\text{при } \frac{[Jnd_{OX}]}{[Jnd_{RED}]} = \frac{1}{10} \quad E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg 10^{-1} = E^0 - \frac{0,059}{n};$$

$$\text{при } \frac{[Jnd_{OX}]}{[Jnd_{RED}]} = \frac{10}{1} \quad E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg 10 = E^0 + \frac{0,059}{n};$$

$$\text{ИП} = E^0 \pm \frac{0,059}{n}.$$

При выборе индикатора необходимо, чтобы интервал перехода его окраски захватывал, хотя бы частично, пределы скачка титрования на кривой титрования.

Следует помнить, что введение редокс-индикатора вызывает понижение или повышение потенциала титруемого раствора, поэтому индикатор вводят в небольших количествах.

Некоторые окислительно-восстановительные индикаторы приведены в табл 15.

Таблица 15

Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	$E^0$ , В	Окраска	
		$Jnd_{RED}$ .	$Jnd_{OX}$ .
Нейтральный красный	0,24	красная	бесцветная
Моноссульфоиндиго	0,26	бесцветная	синяя
Метиленовый синий	0,36	бесцветная	сине-зеленая
Метилловый голубой	0,53	бесцветная	синяя
Дифениламин	0,76	бесцветная	фиолетовая
Эриозеленый В	1,00	желтая	оранжевая
Ферроин	1,05	красная	бледно-синяя
п-нитродифениламин	1,06	бесцветная	сине-фиолетовая

## 5. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что называется кривой титрования?
2. Что такое точка эквивалентности? В какой области рН (кислой, нейтральной, щелочной) лежит точка эквивалентности при титровании раствора:
  - а) сильного основания сильной кислотой;
  - б) слабой кислоты сильным основанием;
  - в) слабого основания сильной кислотой?
3. Что называется кривой титрования?

4. Какие факторы (константа диссоциации основания или кислоты, температура, концентрация растворов, объем титруемого раствора, скорость титрования) влияют на:
  - а) положение точки стехиометричности;
  - б) величину и положение скачка титрования?
5. Как практически фиксируется точка эквивалентности?
6. Какие вещества называются кислотно-основными индикаторами?
7. Как объясняется изменение окраски индикатора вблизи точки эквивалентности?
8. Какими способами подбирают индикаторы при титровании по методу нейтрализации?
9. Имеется ли концентрационный предел титрования кислот и оснований?
10. При каком условии можно провести ступенчатое титрование многоосновных кислот или смеси кислот?
11. Какие требования предъявляются к реакциям в методе осаждения?
12. Как зависит величина скачка титрования в методах осаждения от температуры, произведения растворимости, концентрации растворов?
13. Какие способы фиксирования точки эквивалентности применяют в осадительном титровании?
14. Что такое комплексоны? К какому классу соединений они относятся, и каковы их свойства?
15. В чем сущность метода комплексонометрии?
16. Каков механизм действия индикаторов, используемых в комплексонометрии?
17. Почему комплексонометрическое определение солей жесткости ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) проводят в щелочных буферных растворах?
18. Можно ли определить с помощью комплексонометрического титрования ионы в кислой среде? Какие?

19. Какие требования предъявляются к окислительно-восстановительным реакциям, используемым в объемном методе анализа?

20. В каких координатах строятся кривые титрования в методах окисления-восстановления?

21. От каких факторов зависит величина скачка титрования в методах окисления-восстановления?

22. Какие способы фиксирования точки эквивалентности используются в методах окисления-восстановления?

23. Какие индикаторы используются в редоксиметрии?

24. Каков принцип действия редокс-индикаторов?

25. Как подбирают индикаторы в методе окислительно-восстановительного титрования?

## 6. ЗАДАЧИ

1. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$   $0,01 \text{ н.}$  раствора азотной кислоты  $0,01 \text{ н.}$  раствором едкого кали. Расчет выполнить для точек  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

2. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$   $0,2 \text{ н.}$  раствора хлороводородной кислоты  $0,2 \text{ н.}$  раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

3. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$   $0,2 \text{ н.}$  раствора аммиака  $0,2 \text{ н.}$  раствором хлороводородной кислоты. Расчет выполнить для точек  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества.

Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

4. Рассчитать и построить кривую титрования  $50 \text{ см}^3$   $0,2 \text{ н.}$  раствора уксусной кислоты  $0,2 \text{ н.}$  раствором едкого кали. Расчет выполнить для точек  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

5. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$   $0,2 \text{ н.}$  раствора хлороводородной кислоты  $0,2 \text{ н.}$  раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

6. Рассчитать и построить кривую титрования  $50 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора хлороводородной кислоты  $0,1 \text{ н.}$  раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

7. Рассчитать и построить кривую титрования  $50 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора уксусной кислоты  $0,1 \text{ н.}$  раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

8. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора молочной кислоты  $0,1 \text{ н.}$  раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

9. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора азотистой кислоты  $0,1 \text{ н.}$  раствором едкого натра. Расчет выполнить для то-

чек 0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

10. Рассчитать и построить кривую титрования 100 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора акриловой кислоты 0,1 н. раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек 0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

11. Рассчитать и построить кривую титрования 100 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора бензойной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек 0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

12. Рассчитать и построить кривую титрования 100 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора валериановой кислоты 0,1 н. раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек 0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

13. Рассчитать и построить кривую титрования 100 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора галловой кислоты 0,1 н. раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек 0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

14. Рассчитать и построить кривую титрования 100 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора гликолевой кислоты 0,1 н. раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек 0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

15. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора глицериновой кислоты  $0,1 \text{ н.}$  раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

16. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора глюконовой кислоты  $0,1 \text{ н.}$  раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

17. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора каприловой кислоты  $0,1 \text{ н.}$  раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

18. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора капроновой кислоты  $0,1 \text{ н.}$  раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

19. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора коричной (цис-) кислоты  $0,1 \text{ н.}$  раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

20. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора кротоновой кислоты  $0,1 \text{ н.}$  раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества.



Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

21. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора лауриновой кислоты 0,1 н. раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек 0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

22. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора масляной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек 0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

23. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора муравьиной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек 0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

24. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора фтористоводородной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра. Расчет выполнить для точек 0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

25. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора аммиака 0,1 н. раствором хлороводородной кислоты. Расчет выполнить для точек 0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

26. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора бензиламина 0,1 н. раствором хлороводородной кислоты. Расчет выполнить

для точек 0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

27. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора бутиламина 0,1 н. раствором хлороводородной кислоты. Расчет выполнить для точек 0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

28. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора гидразина 0,1 н. раствором хлороводородной кислоты. Расчет выполнить для точек 0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

29. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора диметиламина 0,1 н. раствором хлороводородной кислоты. Расчет выполнить для точек 0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

30. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора метиламина 0,1 н. раствором хлороводородной кислоты. Расчет выполнить для точек 0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

31. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора морфолина 0,1 н. раствором хлороводородной кислоты. Расчет выполнить для точек 0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

32. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора триметиламина  $0,1 \text{ н.}$  раствором хлороводородной кислоты. Расчет выполнить для точек  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

33. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора циклогексиламина  $0,1 \text{ н.}$  раствором хлороводородной кислоты. Расчет выполнить для точек  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

34. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора этиламина  $0,1 \text{ н.}$  раствором хлороводородной кислоты. Расчет выполнить для точек  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Выбрать индикатор и рассчитать индикаторную ошибку для выбранного индикатора.

35. Рассчитать и построить кривую титрования  $50 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора  $\text{KBr}$   $0,1 \text{ н.}$  раствором  $\text{AgNO}_3$ . Расчет  $p\text{Br}$  и  $p\text{Ag}$  выполнить для точек:  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Подобрать индикатор.

36. Рассчитать и построить кривую титрования  $25 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора  $\text{NaCl}$   $0,1 \text{ н.}$  раствором  $\text{AgNO}_3$ . Расчет  $p\text{Cl}$  и  $p\text{Ag}$  выполнить для точек:  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Подобрать индикатор.

37. Рассчитать и построить кривую титрования  $50 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ н.}$  раствором  $\text{NaCl}$ . Расчет  $p\text{Cl}$  и  $p\text{Ag}$  выполнить для точек:  $0; 50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1$  и  $101,0 \%$  от эквивалентного количества. Подобрать индикатор.

38. Рассчитать и построить кривую титрования  $25,0 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ н.}$  раствором  $\text{KBr}$ . Расчет  $p\text{Br}$  и  $p\text{Ag}$  выполнить для точек:  $0;$

50,0; 90,0; 99,9; 100; 100,1 и 101,0 % от эквивалентного количества. Подобрать индикатор.

39. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора  $\text{FeSO}_4$  0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  в сернокислой среде. Концентрацию ионов водорода считать постоянной и равной 1 моль/дм<sup>3</sup>. Расчет выполнить для точек: 1; 50; 90; 99; 99,9; 100,0; 100,1 и 101 % . Написать уравнение реакции. Стандартные значения потенциалов взять из справочника.

40. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора  $\text{SnCl}_2$  0,1 н. раствором  $\text{FeCl}_3$  в сернокислой среде. Концентрацию ионов водорода считать постоянной и равной 1 моль/дм<sup>3</sup>. Расчет выполнить для точек: 1; 50; 90; 99; 99,9; 100,0; 100,1 и 101 % . Написать уравнение реакции. Стандартные значения потенциалов взять из справочника.

41. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора  $\text{FeSO}_4$  0,1 н. раствором  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  в сернокислой среде. Концентрацию ионов водорода считать постоянной и равной 1 моль/дм<sup>3</sup>. Расчет выполнить для точек: 1; 50; 90; 99; 99,9; 100,0; 100,1 и 101 % . Написать уравнение реакции. Стандартные значения потенциалов взять из справочника.

42. Рассчитать и построить кривую титрования  $100 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора  $\text{FeSO}_4$  0,1 н. раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в сернокислой среде. Концентрацию ионов водорода считать постоянной и равной 1 моль/дм<sup>3</sup>. Расчет выполнить для точек: 1; 50; 90; 99; 99,9; 100,0; 100,1 и 101 % . Написать уравнение реакции. Стандартные значения потенциалов взять из справочника.

43. Рассчитать и построить кривые титрования  $50 \text{ см}^3$  0,1 м раствора  $\text{CaCl}_2$  при значениях  $\text{pH} = 6$  и  $\text{pH} = 9$  0,1 м раствором трилона Б. Расчет выполнить для точек: 1; 50; 90; 99; 99,9; 100,0; 100,1 и 101 % . Выбрать индикатор.

44. Рассчитать и построить кривые титрования  $50 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора  $\text{MgCl}_2$  при значениях  $\text{pH} = 6$  и  $\text{pH} = 10$  0,1 н. раствором трилона Б. Расчет

выполнить для точек: 1; 50; 90; 99; 99,9; 100,0; 100,1 и 101 % . Выбрать индикатор.

45. Рассчитать и построить кривые титрования  $50 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ м}$  раствора  $\text{ZnCl}_2$  при значениях  $\text{pH} = 4$  и  $\text{pH} = 7$   $0,1 \text{ н.}$  раствором трилона Б. Расчет выполнить для точек: 1; 50; 90; 99; 99,9; 100,0; 100,1 и 101 % . Выбрать индикатор.

46. Рассчитать и построить кривые титрования  $100 \text{ см}^3$   $0,01 \text{ м}$  раствора  $\text{AlCl}_3$  при значениях  $\text{pH} = 4,5$  и  $\text{pH} = 7$   $0,01 \text{ м}$  раствором трилона Б. Расчет выполнить для точек: 1; 50; 90; 99; 99,9; 100,0; 100,1 и 101 % . Выбрать индикатор.

47. Рассчитать и построить кривые комплексонометрического титрования  $0,01 \text{ м}$  раствора  $\text{MgCl}_2$  при значениях  $\text{pH} = 10$  и  $\text{pH} = 12$   $0,01 \text{ м}$  раствором трилона Б. Расчеты выполнить для точек 90; 99,0; 99,9; 100; 100,1 и 101 % от эквивалентного количества.

48. Рассчитать и построить кривые комплексонометрического титрования  $0,1 \text{ м}$  раствора  $\text{ZnCl}_2$  при значениях  $\text{pH} = 4$  и  $\text{pH} = 6$   $0,1 \text{ м}$  раствором трилона Б. Расчеты выполнить для точек 90; 99,0; 99,9; 100; 100,1 и 101 % от эквивалентного количества.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.:Химия, 2007.

Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии.-М.: Химия, 1984.

Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). – М.: Высш. школа, 2003. Кн.2.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ.....	6
1.1. Индикаторы в методе кислотно – основного титрования.....	7

1.2. Расчет кривой титрования сильной кислоты сильным основанием .....	9
1.3. Расчет кривой титрования слабой одноосновной кислоты сильным основанием.....	12
1.4. Расчет кривой титрования многоосновных кислот .....	18
1.5. Индикаторные ошибки титрования .....	22
2. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (СЕДИМЕТРИЯ).....	23
2.1. Индикаторы осадительного титрования .....	29
3. КОМПЛЕКСО- И КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ.....	32
3.1.Индикаторы, применяемые в комплексонометрии .....	40
4. ОКИСЛИТЕЛЬНО–ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ...	41
4.1 Редокс-индикаторы окислительно–восстановительного титрования .....	48
5. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ .....	51
6. ЗАДАЧИ.....	53
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	61

Редактор и корректор Н.П.Новикова

Технический редактор Л.Я.Титова

Темплан 2012 г., поз. 51.

---

Подп. к печати 20.06.12. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1. Печать офсетная  
Тираж 150 экз. Изд. № 51. Цена «С». Заказ

---

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического  
университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

**В.А. ФЕДОРОВ, А.А. КОМИССАРЕНКОВ**

**РАСЧЕТ И ПОСТРОЕНИЕ  
КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ  
В ОБЪЕМНОМ МЕТОДЕ АНАЛИЗА**

**Методическое пособие**

**Санкт-Петербург**

**2012**