

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Смирнов Сергей Николаевич
Должность: врио ректора
Дата подписания: 26.09.2023 18:20:12
Уникальный программный ключ:
69e375c64f7e975d4e8830e7b4fcc2ad1bf35f08

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет»**

**Химико-технологический факультет
Кафедра неорганической и аналитической химии**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Часть I

**для студентов II и III курсов:
ООП «Фундаментальная и прикладная химия»**

ТВЕРЬ 2023

Составители: канд. хим. наук. М.В. Минина

канд. хим. наук, доцент Н.В. Баранова

канд. хим. наук, доцент М.А. Феофанова

Учебно-методические материалы предназначены для студентов химико-технологического факультета для более глубокого самостоятельного изучения физико-химических методов анализа при подготовке к лабораторным работам, семинарам, коллоквиумам.

Представлены теоретические аспекты раздела «Электрохимические методы анализа», предложен ряд лабораторных работ, контрольные вопросы и список литературы.

Издание второе, переработанное.

Печатается по решению Ученого совета химико-технологического факультета (протокол №10 от 26.04.2023 г.).

Оглавление

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	4
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	4
2. АППАРАТУРА В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ	8
3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	14
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	24
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	24
2. АППАРАТУРА В КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ.....	26
3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	33
ЛИТЕРАТУРА	40

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Потенциометрический метод анализа основан на измерении электродного потенциала и нахождения зависимости между его величиной и концентрацией (вернее, активностью) потенциалопределяющего компонента в растворе.

Потенциал электрода, погруженного в раствор, содержащий окислительно-восстановительную (ред-окс) систему, связан с концентрациями (активностями) веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E_{\text{равн}} = E_{\text{ок/вос}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{вос}}} \quad (1)$$

где $E_{\text{ок/вос}}^0$ – стандартный потенциал ред-окс системы, равный $E_{\text{равн}}$ при

$$a_{\text{ок}} = a_{\text{вос}} = 1,$$

n – число электронов, участвующих в данной электрохимической реакции.

Переходя от натуральных логарифмов к десятичным и объединяя все постоянные величины, получаем:

$$E_{\text{равн}} = E_{\text{ок/вос}}^0 + \frac{\theta}{n} \log \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{вос}}} \quad (2)$$

где $\theta = 0,0591 \pm 0,0002$ при 25°C .

Для более сложных систем в уравнение Нернста входят все компоненты, участвующие в окислительно-восстановительном взаимодействии, за исключением тех компонентов, активность которых постоянна или равна 1. К ним относятся твердая фаза, газообразное вещество, если им насыщен раствор при давлении 1 атм, и растворитель, изменение активности которого во время реакции практически незаметно.

$E_{\text{ок/вос}}^0$ – величина термодинамическая. В реальных условиях постоянной величиной, характеризующей ред-окс систему, будет формальный или реальный потенциал $E_{\text{ф}}$. Учитывая, что $a_{\text{ок}} = f[\text{ок}]$ и $a_{\text{вос}} = f[\text{вос}]$ и $[\text{ок}] = \gamma C_{\text{ок}}$ и $[\text{вос}] = \gamma C_{\text{вос}}$,

где $f_{\text{ок}}$ и $f_{\text{вос}}$ – коэффициенты активности, зависящие от ионной силы раствора;

$\gamma_{\text{ок}}$ и $\gamma_{\text{вос}}$ – коэффициенты побочных реакций;

$[\text{ок}]$ и $[\text{вос}]$ – равновесные концентрации потенциалопределяющих компонентов;

$C_{\text{ок}}$ и $C_{\text{вос}}$ – их общие (аналитические) концентрации.

Уравнение (2) можно записать:

$$E_{\text{равн}} = E_{\text{ок/вос}}^0 + \frac{\theta}{n} \log \frac{f_{\text{ок}}}{f_{\text{вос}}} + \frac{\theta}{n} \log \frac{\gamma_{\text{ок}}}{\gamma_{\text{вос}}} + \frac{\theta}{n} \log \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{вос}}} = E_{\text{ф}} + \frac{\theta}{n} \log \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{вос}}} \quad (3)$$

где $E_{\text{ф}}$ – реальный, или формальный потенциал, измеренный при $C_{\text{ок}} = C_{\text{вос}} = 1$ и являющийся постоянной величиной только в данных условиях.

Таким образом, каждая ред-окс система имеет один стандартный потенциал и множество формальных, или реальных потенциалов.

Потенциал системы представляет собой ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартного электрода (или электрода сравнения) и индикаторного, обратимого относительно определяемого компонента. Стандартные потенциалы любых ред-окс пар, $E_{\text{ок/вос}}^0$, выражают относительно стандартного водородного электрода, для которого принято $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$, при условии, что направление данной полуреакции ($\text{ок} + ne \leftrightarrow \text{вос}$) в гальваническом самопроизвольно действующем элементе представляют собой восстановление окисленного компонента ред-окс пары. Именно поэтому $E_{\text{ок/вос}}^0$ ред-окс пар могут быть либо положительными, либо отрицательными в зависимости от того, больше или меньше $E_{\text{ок/вос}}^0$ по сравнению с $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$.

Использование в качестве электрода сравнения нормального водородного электрода (НВЭ) сложно, не всегда возможно и доступно, поэтому используются другие электроды, потенциал которых постоянен и известен с высокой точностью, например, насыщенный каломельный и хлорсеребряный электроды.

Прямая потенциометрия основана на измерении точной величины равновесного потенциала $E_{\text{равн}}$ индикаторного электрода. В аналитических целях она, в основном, применяется для определения рН растворов.

В настоящее время для этого широко используется стеклянный электрод, который по механизму возникновения потенциала относится к мембранным ионселективным электродам. Электроды такого типа стали создаваться для определения активности (концентрации) самых различных ионов, что привело к возникновению нового, очень перспективного раздела прямой потенциометрии – ионометрии. Наиболее изучены и успешно применяются такие мембранные электроды, как стеклянный, функционирующий как H^+ , Na^+ , K^+ - селективный электрод, галогенид-селективные осадочные электроды, Ca^{2+} - электрод на основе жидкой мембраны и др.

Потенциометрическое титрование – наиболее широко используемый в аналитической практике раздел потенциометрии. Это обычный титриметрический метод, в котором следят за изменением потенциала во время титрования. Поэтому согласно рекомендациям ИЮПАК (Международная ассоциация теоретической и прикладной химии) правильным будет название «Титриметрия с потенциометрическим обнаружением конечной точки титрования (ПО к.т.т.)».

В потенциометрическом титровании индикаторной является соответствующая электрохимическая реакция, потенциал которой является функцией концентрации определяемого компонента.

Для успешного проведения потенциометрического титрования необходимо, чтобы на индикаторном электроде происходила замена одной индикаторной реакции, протекающей до точки эквивалентности (т.э.), на другую реакцию после достижения т.э. Эта замена должна обеспечить заметный скачок потенциала вблизи т.э. Подсчитано, что титрование возможно, если разность формальных потенциалов этих двух реакций будет не менее 360 мВ.

Практически ко всем потенциометрическим реакциям может быть применено потенциометрическое обнаружение к.т.т. (кислотно-основное титрование, окислительно-восстановительное, осадительное и комплексонометрическое). В каждом из этих методов имеются свои индикаторные электроды, потенциал которых зависит от концентрации определяемого компонента. Применяемые электроды указаны в методике проведения работы.

Кривые потенциометрического титрования имеют следующий вид:

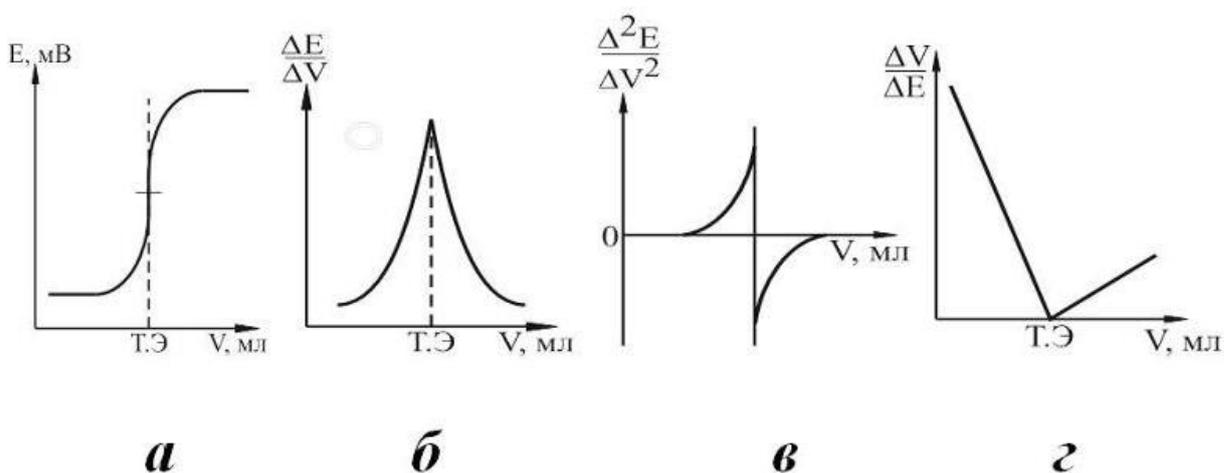


Рис.1. Кривые потенциометрического титрования:

- а) интегральная кривая; б) дифференциальная кривая по первой производной; в) дифференциальная кривая по второй производной; г) по методу Грана.

Нахождение конечной точки титрования (к.т.т.) на кривой первого типа(а) осуществляется следующим способом. Строят две параллельные

касательные к пологим частям кривой и соединяют их прямой таким образом, чтобы середина этой прямой проходила через кривую. Это и есть к.т.т. Объем титранта в к.т.т. находим, опустив перпендикуляр на ось абсцисс. Нахождение к.т.т. более удобно проводить по дифференциальной кривой (б), а также по методу Грана (г) особенно в том случае, когда не наблюдается симметричность кривых титрования. На кривой третьего типа (в) к.т.т. находится путем соединения концов обеих ветвей второй производной прямой линией, пересечение которой с осью абсцисс даст объем титранта, отвечающего к.т.т.

2. АППАРАТУРА В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Иономер лабораторный И-160МИ

Назначение и устройство прибора Лабораторный иономер И-160МИ применяется для потенциометрического измерения (прямого и косвенного) активности ионов водорода (рН), активности и концентрации других одновалентных и двухвалентных анионов и катионов (рХ), измерения окислительно-восстановительных потенциалов (Е) и температуры в водных растворах. Иономер имеет возможность анализа и обработки данных на ПК, выполняет автоматическую обработку результатов измерений и индикацию в различных единицах.

При измерении рХ (рН) или Е растворов используется электродная система, состоящая из измерительного электрода и электрода сравнения. Потенциал измерительного электрода зависит от содержания в растворе ионов определенного вида, называемых потенциалобразующими. Потенциал электрода сравнения от состава раствора не зависит и служит опорным при измерении электродвижущей силы (ЭДС), развиваемой электродной системой. При погружении в анализируемый раствор электродная система развивает ЭДС, зависящую от значения показателя активности ионов в растворе и его температуры. Конструктивно измерительный преобразователь представляет собой корпус, внутри которого расположена измерительная плата. На лицевой панели расположены цифровой дисплей, на котором

отображаются результаты измерений и другая информация, и органы управления (клавиатура), имеющие соответствующую маркировку. Внешний вид и задняя панель иономера представлены на рис. 2 и 3.

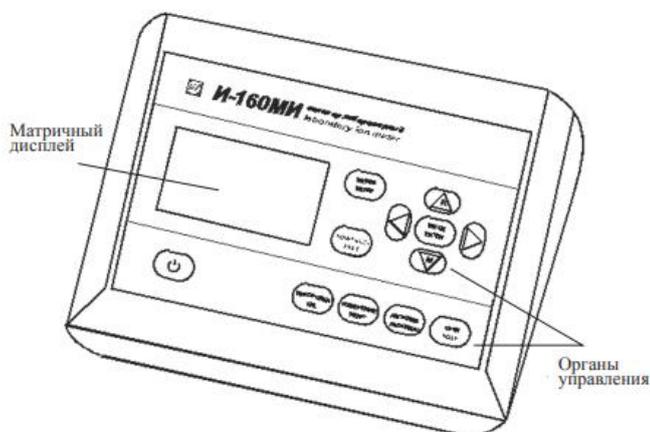


Рис. 2. Внешний вид иономера И-160МИ

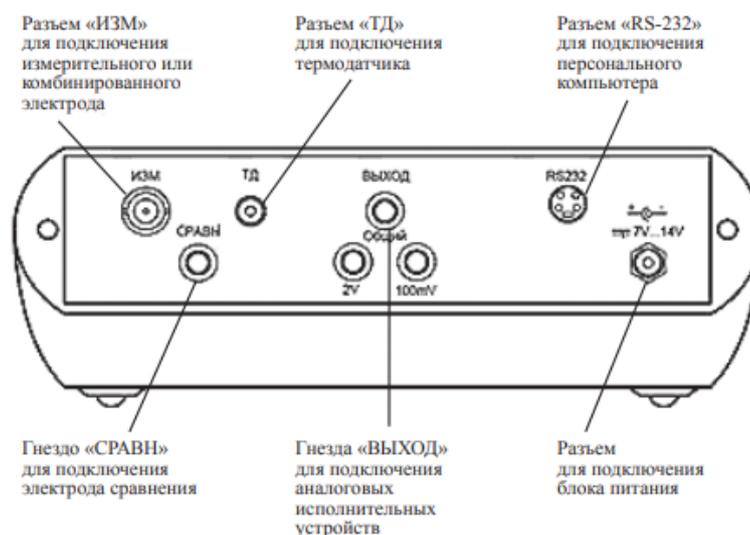


Рис. 3. Задняя панель иономера

Для управления прибором используются следующие кнопки:

⏻ — включение и выключение прибора;

«Размерность» — выбор единиц измерений;

«Меню» — вызов главного меню прибора, в котором производится выбор алгоритма работы прибора, а также осуществляется контроль параметров электродной системы;

«Настройка» — перевод прибора в режим измерений из любого другого режима;

«Автоизм» — запуск процесса измерений с автоматическим определением окончания;

«Стоп» — временная остановка процесса измерений в режиме измерений с удержанием на дисплее текущего результата;

«Ввод» — подтверждение выбранных установок, символов, установленных численных значений (при нажатии этой кнопки прибор запоминает заданный алгоритм, символ или числовое значение);

▶ и ◀ — перемещение курсора (рамки) влево и вправо;

▲ — перемещение курсора (рамки) вверх;

▼ — перемещение курсора (рамки) вниз.

Перед эксплуатацией прибор необходимо включить и прогреть в течение 15 мин. Для того, чтобы включить прибор, надо нажать кнопку включения и удерживать ее в течение 1–2 с. Для проведения измерений используется электродная пара, состоящая из измерительного электрода и электрода сравнения. Для измерений допускается применять комбинированные электроды, в которых измерительный электрод и электрод сравнения совмещены в одном корпусе.

Прибор имеет следующие режимы работы:

– градуировка;

– измерения;

– контроль (предназначен для просмотра установленных и измеренных значений параметров в ходе предыдущей градуировки прибора).

Градуировка электрода для измерений рН (рХ)

Градуировка любого ионоселективного электрода производится периодически, а также при замене электродов, в случае длительного хранения прибора, при возникновении сомнений в достоверности результатов измерений. При выборе единиц измерений «мВ» градуировка невозможна.

Для градуировки стеклянного рН-чувствительного электрода наиболее часто используются два раствора. Однако возможна и многоточечная градуировка. В качестве растворов для градуировки рекомендуется применять стандартные буферные смеси. Перед градуировкой стеклянный электрод должен быть выдержан в течение суток в 0,1 моль/дм³ растворе хлороводородной кислоты. Для градуировки прибора по двум растворам промывают электродную систему и термодатчик дистиллированной водой той же температуры, что и градуировочные растворы, и (желательно) отобранной частью градуировочного раствора, осторожно удаляют капли фильтровальной бумагой и помещают электроды в первый раствор. Нажимают и удерживают в течение 2–3 с кнопку «Настройка». На дисплее появится надпись «Поместите электрод в первый раствор и нажмите ввод». Нажимают кнопку «Ввод». На дисплее отображается измеренное значение ЭДС электродной системы и температура раствора. При установлении стабильных показаний ЭДС раздается звуковой сигнал. На основании введенных и измеренных данных прибор автоматически определит ближайший буферный раствор и выведет на дисплей значение его рН для температуры 25 °С. Если необходимо редактирование значения рН первого градуировочного раствора, вводят необходимое значение и нажимают кнопку «Ввод». Процедура градуировки по второму раствору аналогична градуировке по первому раствору. После градуировки по второму раствору при двухточечной градуировке прибор выводит на дисплей сохраненное в памяти значение крутизны электродной функции и автоматически переходит в режим измерений. При этом на дисплее прибора высвечивается один из знаков, условно показывающих состояние электродной системы (рис. 4).

Последние два знака говорят о том, что электродная система неисправна или были допущены ошибки при градуировке. Знак погаснет через 3 с после появления, каждый из двух других горит до проведения следующей градуировки.

	ЗНАК	S ₂₅ (мВ/рН)
КАНАЛ 1 Тр 20 °С		-60,5 ...-58
 6.871 рН		-58 ...-56 или -61 ...-60,5
H ⁺		Менее-56 или более-61
22.06.06 16-03		

Рис. 4. Расшифровка знаков, показывающих состояние электродной системы

Измерение значений E, рН и рХ

Режим измерений автоматически устанавливается после включения прибора. Переход в режим измерений из любого другого режима производится нажатием кнопки «Измерение». Перед измерением промывают электроды и другие применяемые устройства (термодатчик) дистиллированной водой, капли осторожно удаляют фильтровальной бумагой и погружают электроды в анализируемый раствор. После установления стабильных показаний нажимают кнопку «Стоп», записывают результат измерения с дисплея. Аналогично проводят измерение значений E (рН или рХ) для последующих растворов, если это необходимо. По окончании работы электроды тщательно промывают и оставляют погруженными в стакан с дистиллированной водой. Для измерений значений рН или рХ должна быть проведена предварительная градуировка электрода

Контрольные вопросы.

1. В чем сущность метода потенциометрического титрования? Укажите его достоинства и недостатки
2. В каких координатах строят кривые потенциометрического титрования? Какой вид они имеют? От чего зависит вид кривых титрования?
3. Укажите способы нахождения точки эквивалентности при потенциометрическом титровании.

4. Какие титранты используются в методе потенциометрического титрования?
5. Какие требования предъявляются реакциям, используемым в потенциометрическом титровании?
6. Приведите примеры потенциометрического титрования с использованием реакций нейтрализации, осаждения и окисления-восстановления.

3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Работа № 1. Определение хлористоводородной и уксусной кислот при совместном присутствии.

Дифференциальное титрование хлористоводородной и уксусной кислот в водном растворе невозможно провести с достаточной точностью из-за отсутствия заметного скачка потенциала в первой точке эквивалентности, отвечающей содержанию хлористоводородной кислоты. Поэтому титрование осуществляют в двух аликвотных порциях анализируемого раствора: в первой – в водной среде – находится количество мл стандартного раствора щелочи, эквивалентное суммарному содержанию кислот, во второй – в водно-ацетоновой среде – определяют содержание хлористоводородной кислоты.

Электроды и реагенты.

1. Стандартный раствор NaOH, 0.1 н.
2. Ацетон
3. Индикаторный электрод стеклянный и хлорсеребряный электрод сравнения.

Методика работы.

1. В стакан для титрования отбирают аликвотную часть испытуемого раствора (10-15 мл), опускают стеклянный и хлорсеребряный электроды и разбавляют раствор 15-20 мл дистиллированной воды так, чтобы электроды покрылись раствором.
2. Проводят ориентировочное титрование, обнаруживая два скачка pH: первый – небольшой в области 3-5 pH и второй в области 8-11 pH.
3. Проводят точное титрование в водной среде. Обнаруживают объем v_1 , пошедший на титрование суммы кислот.
4. Берут аликвотную порцию исследуемого раствора, добавляют двойное количество ацетона и титруют точно вблизи первого скачка титрования. Для проверки титрование проводят до конца. Находят объем раствора NaOH, пошедший на титрование хлористоводородной кислоты v_2 .

5. Содержание HCl в г рассчитывают с учетом объема v_2 , уксусной кислоты - по разности объемов титранта, затраченных на суммарное титрование обеих кислот в водной среде и на титрование хлористоводородной кислоты в водно-ацетоновой среде.

Расчет содержания HCl проводят по формуле:

$$q_{HCl} = \frac{C_{NaOH} \cdot v_2 \cdot \Delta_{HCl}}{1000} \cdot \frac{v_k}{v_a}$$

Расчет содержания CH_3COOH ведут по формуле:

$$q_{CH_3COOH} = \frac{C_{NaOH} \cdot (v_1 - v_2) \cdot \Delta_{CH_3COOH}}{1000} \cdot \frac{v_k}{v_a}$$

где v_k – объем мерной колбы с исследуемым раствором,
 v_a – объем аликвотной части.

6. Строят кривые титрования (четыре типа). Графики и результаты сдают преподавателю.

Работа № 2. Определение фосфорной кислоты в растворе.

Определение фосфорной кислоты основано на ее дифференциальном титровании по двум ступеням:



Титрование фосфорной кислоты по третьей ступени невозможно, так как кислоты очень слабая и ее соль сильно гидролизуеться в эквивалентной точке, что делает невозможным получить скачок титрования.

Электроды и реагенты.

1. Индикаторный - стеклянный электрод, электрод сравнения – хлорсеребряный.
2. Стандартный раствор NaOH, 0,1 н.

Методика работы.

1. В стакан для титрования отбирают аликвотную часть испытуемого раствора (10-15 мл), прибавляют 20-30 мл дистиллированной воды.
2. В раствор помещают индикаторный электрод и электрод сравнения.

3. Измеряют и записывают рН.
4. Проводят ориентировочное титрование, обнаруживая два скачка рН. Это позволяет установить пределы объема раствора титранта, в которых расположены точки эквивалентности фосфорной кислоты.
5. Проводят точное титрование, прибавляя стандартный раствор щелочи равными порциями по 0,2 мл или по 4 капли в области первого скачка и по 8 капель в области второго.
6. Находят точный объем раствора титранта, отвечающей первой v_1 и второй v_2 к.т.т. Количество фосфорной кислоты в граммах в испытуемом растворе рассчитывают с учетом объемов v_1 и v_2 .

Примечание: ввиду большой степени гидролиза соли Na_2HPO_4 по сравнению с NaH_2PO_4 величина второго скачка рН всегда на единицу прибавленного объема титрата ($\Delta\text{pH}/\Delta v$) меньше, чем величина первого скачка рН. По этой же причине объем титрованного раствора, затраченного для достижения второго скачка титрования, не равен точно удвоенному объему, затраченному на титрование для достижения первого скачка.

Расхождение количества H_3PO_4 , вычисленное по двум скачкам, не должно превышать 2%.

Содержание фосфорной кислоты в г в полученной контрольной задаче рассчитывают по формуле:

$$q = \frac{v_{\text{к.т.т.}} \cdot C_{\text{н}} \cdot \text{Э}}{1000} \cdot \frac{v_{\text{к}}}{v_{\text{а}}}$$

- где $v_{\text{к}}$ – объем мерной колбы с исследуемым раствором,
 $C_{\text{н}}$ – нормальность раствора титранта,
 Э – гамм-эквивалент определяемого компонента,
 $v_{\text{а}}$ – объем аликвотной части.

Расчет ведется по двум конечным точкам титрования.

Работа № 3. Определение хлористоводородной и борной кислот при совместном присутствии.

Борная кислота в растворе очень слабая, $K_{\text{дисс}} = 5,8 \cdot 10^{-10}$ ($pK = 9,24$), поэтому по кислотно-основному методу ее непосредственно оттитровать нельзя. Однако известно, что она образует с глицерином (или маннитом) комплексное соединение с более выраженными кислотными свойствами, которое можно оттитровать прямым методом. Если в водном растворе, содержащем одновременно хлористоводородную и борную кислоты, сначала оттитровать сильную кислоту, а затем добавить лиганд и оттитровать слабую, то такое разделение будет иметь большую точность.

Электроды и реагенты.

1. Индикаторный – стеклянный электрод, хлорсеребряный электрод сравнения.

2. Стандартный раствор щелочи NaOH 0,1н.

3. Глицерин.

Методика работы.

1. Аликвотную часть испытуемого раствора (10-15 мл) в стакане для титрования разбавляют небольшим количеством дистиллированной воды, погружают в раствор электроды, включают мешалку и проводят ориентировочное титрование, прибавляя стандартный раствор порциями по 0,5 мл. Обнаруживают первый скачок pH, отвечающий оттитрованной хлористоводородной кислоте. Затем к раствору прибавляют 10 мл глицерина и продолжают титрование до обнаружения второго скачка титрования, соответствующего оттитровыванию борноглицериновой кислоты.

2. Содержание хлористоводородной кислоты находят по первому скачку pH (v_1), борной – по разности объема титранта v_2 во второй точке эквивалентности, отвечающего содержанию суммы кислот, и объема v_1 . Борная кислота титруется как однопротонная, поэтому эквивалент ее равен молекулярной массе.

3. Расчет результатов определения проводят по формулам:

$$q_{HCl} = \frac{C_{NaOH} \cdot v_1 \cdot \Delta_{HCl}}{1000} \cdot \frac{v_k}{v_a}$$

$$q_{H_3BO_3} = \frac{C_{NaOH} \cdot (v_2 - v_1) \cdot \Delta_{H_3BO_3}}{1000} \cdot \frac{v_k}{v_a}$$

Работа № 4. Титрование по методу комплексообразования.
Определение железа (III) в растворе.

Метод основан на том, что комплексон III образует устойчивый комплекс с ионом Fe^{3+} ($pK_{нест}=25,1$). Поэтому Fe^{3+} можно оттитровать, проследив за изменением потенциала платинового электрода, опущенного в раствор, содержащий ред-окс пару Fe^{3+}/Fe^{2+} . Соответствующими электрохимическими реакциями будут:



которые обуславливают следующие потенциалы индикаторного электрода:

$$E_{равн} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \theta \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E'_{равн} = E_{FeY^{2-}/Fe^{2+}}^0 + \theta \log \frac{[FeY^{2-}][H^+]^2}{[Fe^{2+}][H_2Y^{2-}]}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = E_{FeY^{2-}/Fe^{2+}, H_2Y^{2-}}^0 + \theta \log K_{равн}$$

$$K_{равн} = \frac{[FeY^{2-}][H^+]^2}{[Fe^{2+}][H_2Y^{2-}]}$$

следовательно, после достижения точки эквивалентности происходит достаточно резкое уменьшение потенциала.

Титрование можно проводить в довольно широком интервале рН. В кислых растворах ($pH \leq 3$) образование комплекса происходит медленно, что отражается на скорости установления равновесного потенциала. В растворах с $pH \geq 4$ $E_{равн}$ устанавливается достаточно быстро.

Электроды и реактивы

1. Платиновый индикаторный электрод, хлорсеребряный электрод сравнения.
2. Стандартный раствор комплексона III – 0,05 М
3. Ацетат аммония 25%
4. Раствор соли Мора $\approx 0,02$ н.

Методика работы.

1. К аликвотной части (15-20 мл) испытуемого раствора в стакане для титрования прибавляют 2 мл 25% раствора ацетата аммония, 1-2 капли 0,02 н раствора соли Мора и 15 мл дистиллированной воды.
2. Проводят ориентировочное титрование стандартным раствором комплексона (трилона Б), находя область скачка потенциала.
3. Проводят точное титрование, ожидая установление постоянного значения потенциала (2-3 мин).
4. Строят кривые титрования, находят точку эквивалентности и рассчитывают содержание железа по формуле:

$$q_{Fe} = \frac{C_{\text{трилона}} \cdot v \cdot \Delta_{Fe}}{1000} \cdot \frac{v_k}{v_a}$$

5. Графики и результаты расчетов сдают преподавателю.

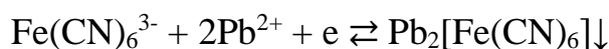
Работа № 5. Определение свинца (II) в растворе осадительным титрованием.

При потенциометрическом титровании ионов свинца невозможно применение электрода первого рода из-за большой электролитической упругости растворения. В качестве индикаторного электрода используют электрод второго рода.

Смесь ионов ферри-ферроцианидов в растворе, представляющая обратимую окислительно-восстановительную систему, является потенциалопределяющей в случае использования инертного электрода (платинового). Потенциал такого электрода выражается согласно уравнению Нернста:

$$E = E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^0 + \theta \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \quad (1)$$

Электрохимическая реакция в присутствии Pb^{2+}



$$E = E_{Fe(CN)_6^{3-}/Pb_2[Fe(CN)_6]}^0 + \theta \log [Fe(CN)_6] + \theta \log [Pb^{2+}]^2 \quad (2)$$

Учитывая, что

$$[Pb^{2+}]^2 = \frac{ПР_{Pb_2[Fe(CN)_6]}}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

и подставляя это выражение, получим:

$$E = E_{Fe(CN)_6^{3-}, Pb^{2+}/Pb_2[Fe(CN)_6]}^0 + \theta \log ПР_{Pb_2[Fe(CN)_6]} + \theta \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \quad (3)$$

Очевидно, что потенциал индикаторного электрода отвечает величине $E_{равн}$, выражаемой последним уравнением (3) – до точки эквивалентности и (1) – после точки эквивалентности.

Ионы свинца образуют малорастворимые электролиты $Pb_3[Fe(CN)_6]_2$ и $Pb_2[Fe(CN)_6]$. Поэтому, если до титрования в испытуемый раствор добавить немного раствора соли $K_3[Fe(CN)_6]$, то возможно образование $Pb_3[Fe(CN)_6]_2$. При прибавлении же титрованного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ ионы свинца переходят в менее растворимое соединение $Pb_2[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (II) свинца. Поэтому в начале титрования потенциал электрода несколько возрастает за счет некоторого увеличения $Fe(CN)_6^{3-}$, а затем уменьшается. В области точки эквивалентности наблюдается достаточно резкий скачок потенциала, обусловленный тем, что стандартные потенциалы в уравнениях (1) и (2) различаются между собой на величину $\theta \log ПР_{Pb_2[Fe(CN)_6]}$.

Поскольку при титровании по методу осаждения мы имеем дело с гетерогенной системой, равновесный потенциал индикаторного электрода устанавливается во времени (влияние скорости образования осадка, роста кристаллов, адсорбции, десорбции ионов в осадке). Поэтому при точном титровании вблизи к.т.т. новую порцию титранта добавляют лишь после того,

как потенциал приобретает более или менее постоянное значение, т.е. изменение его будет не больше 5-10 мВ/мин.

Электроды и реагенты.

1. Индикаторный платиновый электрод, хлорсеребряный электрод сравнения, рН-метр работает как потенциометр (переключатель рода работ включен на «+мВ» или «-мВ»).
2. Стандартный раствор гексацианоферрата (II) калия $\approx 0,1$ н.
3. Гексацианоферрат (III) калия, 1%-ный раствор
4. Уксусная кислота, 1 М.

Методика работы.

1. К аликвотной части испытуемого раствора в стакане для титрования прибавляют мерным цилиндром 20 мл 1 М раствора уксусной кислоты и каплю раствора гексацианоферрата (III) калия и титруют стандартным раствором гексацианоферрата (II) калия.
2. Обнаружив при ориентировочном титровании скачок потенциала, выполняют точное титрование прибавлением раствора титранта по 2 капли в области точки эквивалентности.
3. Рассчитывают содержание свинца с учетом образующегося осадка $Pb_2[Fe(CN)_6]$:

$$q_{Pb} = \frac{C_{\text{титранта}} \cdot v_{\text{к.т.т.}} \cdot 4 \cdot \mathcal{E}_{Pb}}{1000} \cdot \frac{v_{\text{к}}}{v_{\text{а}}}$$

Работа №6. Определение хлоридов и иодидов при совместном присутствии титрованием по методу осаждения.

При титровании стандартным раствором азотнокислого серебра смеси хлоридов и иодидов, благодаря достаточной разнице в величине ПР $AgCl$ и AgI получают два скачка титрования: первый, отвечающий осаждению иодидов, второй – хлоридов серебра. Титрование проводят с серебряным электродом (индикаторный). В качестве электрода сравнения берут насыщенный каломельный элемент (нас.к.э.). Поскольку I^- ионы адсорбируются осадком AgI , то для получения точных результатов титрование

проводят в присутствии сильного электролита (обычно нитрата или ацетата бария), препятствующего адсорбции галогенидов.

При титровании хлоридов и их смесей с другими галогенидами пользуются электролитическим мостиком, заполненным насыщенным раствором нитрата или сульфата (но не хлорида) калия. Колено мостика, опускаемого в исследуемый раствор, должно быть помечено.

Электроды и реагенты.

1. Индикаторный электрод – серебряный.
2. Электролитический ключ.
3. Стандартный раствор нитрата серебра 0,02 – 0,05 н.
4. Нитрат или ацетат бария 10%-ный раствор.
5. Азотная кислота 1:1.
6. Тиосульфат натрия, насыщенный раствор.
7. Раствор аммиака, 10%-ный.

Методика работы.

1. Перед началом работы и каждого титрования поверхность индикаторного электрода очищают от пленки галогенидов серебра. Для этого электрод опускают в 10%-ный раствор аммиака или конц. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и тщательно промывают дистиллированной водой. Затем поверхность электрода протирают осторожно фильтровальной бумагой и снова промывают водой.
2. К аликвотной части испытуемого раствора в стакан для титрования прибавляют равный объем 10%-ного раствора нитрата или ацетата бария. Опускают очищенный индикаторный электрод и конец электролитического ключа, помеченный резиновым кольцом.
3. Включают мешалку и проводят ориентировочное титрование, обнаруживая два скачка потенциала.
4. Затем проводят точное титрование и строят кривые титрования.
5. Находят объем титранта v_1 , отвечающий первому скачку титрования I^- - ионов. По второму скачку находят общий объем v_2 , соответствующий

суммарному содержанию I^- и Cl^- . По разности объемов находят объем титранта, отвечающий содержанию Cl^- - ионов в растворе.

6. Графики и результаты расчетов сдают преподавателю.

Примечание:

1. Растворы с осадком серебряных солей не сливать в раковину! Их собирают в специальные сосуды для регенерации серебряных остатков.
2. После завершения работы колено соединительного мостика, которое опускалось в титруемый раствор, ополаскивают раствором тиосульфата натрия или аммиака, затем тщательно промывают дистиллированной водой. Хранят мостик таким образом, чтобы каждый конец был опущен в разные стаканы с насыщенным раствором.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Среди физико-химических методов анализа кондуктометрия занимает немаловажное место, находя себе широкое применение как в научных целях, так и в промышленности в качестве экспресс-метода определения концентрации солевых растворов, оценки загрязненности сточных вод, растворителей, для определения следов воды в целлюлозе, бумаге, зерне и т.д.

Кондуктометрические методы анализа основаны на измерении удельной электропроводности исследуемых растворов. Способность водных растворов проводить электрический ток зависит от концентрации и природы присутствующих в воде ионов. Поэтому измерение электропроводности – кондуктометрия – может служить для определения концентрации растворенного вещества.

Прямая кондуктометрия – это метод, позволяющий определять концентрацию электролита известного качественного состава путем непосредственного измерения электропроводности.

Кондуктометрическое титрование – это метод определения концентрации электролита по излому на кривой титрования, построенной в координатах электропроводность раствора – концентрация. Как разновидность и усовершенствование метода в настоящее время применяют хронокондуктометрическое титрование, основанное на определении содержания вещества по затраченному на его титрование времени, а также высокочастотное титрование, отличающееся отсутствием непосредственного контакта между электродом и раствором, следовательно, возможностью титрования агрессивных сред.

Наибольшее применение нашло кондуктометрическое титрование. Точку эквивалентности фиксируют по резкому излому кривой титрования, отражающей изменение электропроводности исследуемого раствора по мере прибавления титранта. Наиболее распространенные кондуктометрические

кривые представляют собой две прямые, идущие под разным углом к оси концентрации, пересекающиеся в точке эквивалентности (рис.4). Но чаще всего реакция вблизи точки эквивалентности протекает не количественно и на кривой появляются криволинейные участки (рис.4 б). Но дали от точки эквивалентности всегда наблюдается прямолинейная зависимость электропроводности от концентрации и простой экстраполяцией прямолинейных участков до их пересечения удается точно определить точку эквивалентности. В этом преимущество кондуктометрии по сравнению с другими электрохимическими методами: она позволяет титровать растворы, содержащие слабые электролиты, малорастворимые и легкогидролизующиеся.

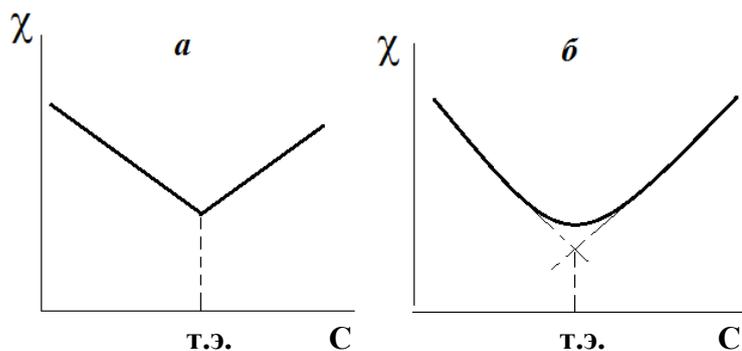


Рис.4. Линейная (а) и нелинейная (б) кривые кондуктометрического титрования

Кондуктометрическое определение конечной точки титрования используется для титрования по кислотно-основному методу, по методу осаждения, комплексообразования, окислительно-восстановительного титрования. Во всех реакциях титрования должны участвовать ионы – это условие применения кондуктометрии. Электропроводность раствора определяется концентрацией всех ионов, присутствующих в растворе. Поэтому, если реакция ведется в присутствии посторонних веществ, повышающих электропроводность, то относительные изменения электропроводности за счет реакции должны быть значительными. Современные приборы в лучшем случае дают возможность определять электропроводность с относительной ошибкой $\pm 0,5\%$. Если в ходе титрования

изменение электропроводности не превышает эту величину, то определение становится неточным или даже невозможным. Метод пригоден для титрования очень разбавленных растворов, до концентрации 10^{-4} М.

Разбавленные растворы в процессе прибавления титранта могут вызвать отклонение от линейности в изменении электропроводности. Это особенно заметно, когда электропроводность вблизи точки эквивалентности становится малой. Поэтому следует принять меры, которые уменьшают влияние разбавления.

Во-первых, влияние разбавления можно свести к минимуму, если использовать концентрированный раствор титранта (например, если исследуемый раствор имеет концентрацию 0,1 н, то титрант должен быть 1н). При этом лучше брать бюретку с малой емкостью, чтобы объемы реактива замерялись с достаточной точностью.

Во-вторых, можно ввести поправку в значения электропроводности на разбавление раствора за счет вводимого титранта. Если κ – измеряемая электропроводность, v_0 – объем раствора до титрования, v – объем прибавленного титранта, то на графике наносится исправленные значения электропроводности:

$$\kappa' = \kappa \frac{v_0 + v}{v_0}$$

Подвижность ионов зависит от температуры. При повышении температуры на 1° электропроводность может измениться на 2,0 – 2,5%. Поэтому во время титрования нужно избегать колебания температуры. Например, не следует брать стакан с раствором в руки, или титровать у открытого окна. Нельзя также титровать концентрированные растворы, так как в этих случаях температура раствора может повышаться за счет тепла, выделяемого во время реакции.

2. АППАРАТУРА В КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Кондуктометр предназначен для определения электропроводности жидкостей. Прибор снабжен шкалой, отградуированной в единицах сименс

(ом^{-1}) с непосредственным отсчетом. Регулируемый предел изменения от 0,1 микросименс до 0,5 сименс.

Кроме того, прибор снабжен разъемом для подключения регистрирующего устройства или компенсографа, при помощи которых может производиться непрерывная запись или автоматическое регулирование изменений электропроводности.

Область применения кондуктометра:

Физико-химические измерения – определение электропроводности, подвижности ионов, постоянной диссоциации, коэффициента растворимости и т.д.

Кондуктометрическое титрование – кислотно-щелочное, окислительно-восстановительное, титрование по методу осаждения. Контроль промышленных процессов: определение содержания солей в питательных водах, степень загрязнения воды и т.д.

Принцип работы прибора основан на том, что в испытуемый раствор погружается пара нейтральных электродов (измерительная ячейка) с точно определенной геометрией (строгим расстоянием между электродами и постоянной площадью поверхности) и измеряется падение напряжения в них.

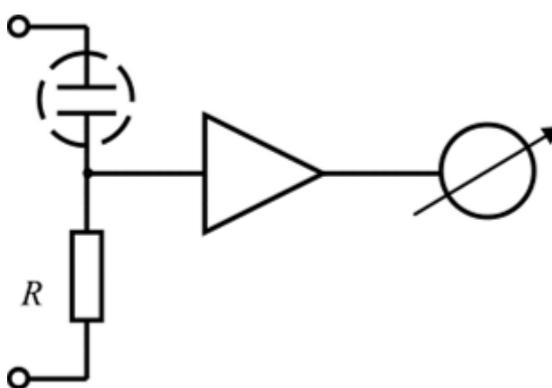


Рис.5. Принципиальная схема кондуктометра

Регулируя сопротивление R , можно менять пределы измерения. Электронный блок прибора устроен таким образом, что на приборе можно снять непосредственный отсчет электропроводности в сименсах без непосредственной компенсации. Измерение электропроводности электролитов осуществляется лишь переменным током, так как постоянный

ток вызывает поляризацию электродов, чем больше электропроводность, тем выше требуется частота. Для регулировки частоты переменного тока в прибор встроены генераторы, подающие частоты 80 Гц и 3 кГц. Переключение на большую частоту при проводимости выше 500 микросименс с одновременным расширением предела измерений происходит автоматически. Электропроводность раствора определяется по формуле:

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{S}, \quad \text{Ом}^{-1}\text{См}^{-1}$$

где κ – удельная электропроводность

$\frac{1}{R}$ – электропроводность раствора (Ом^{-1})

S – поверхность электродов (см^2)

l – расстояние между электродами (см)

Определение l и S затруднительно, поэтому их отношение определяется калибровкой измерительного элемента раствором с известной удельной электропроводностью. Если

$$\frac{l}{S} = K$$

постоянная измерительной ячейки, или константа сосуда, то

$$\kappa = \frac{1}{R} K$$

$\frac{1}{R}$ – отсчитывается по шкале прибора.

Если измерить $\frac{1}{R}$ для стандартного (калибровочного раствора), постоянную можно высчитать.

Для измерительной ячейки K колоколообразного электрода, находящегося в комплекте с кондуктометром, находится в пределах 0,7-0,8. Но периодически и перед началом работы оно должно быть точно установлено. Калибровку ячейки выполняют по стандартным растворам KCl разной концентрации.

Таблица 1.

Удельная электропроводность KCl при различных температурах, Ом⁻¹См⁻¹

	0°С	18°С	20°С	25°С
1 н	0,06541	0,0982	0,1020	0,1117
0,1 н	0,00715	0,01119	0,01167	0,01288
0,01 н	0,000775	0,0012237	0,001276	0,001411

Для приготовления 1 л 1 н раствора при 18°С растворяется 74,444 г х.ч. KCl.

Поскольку константа колоколообразного электрода не меняется в процессе титрования, нет необходимости пересчитывать электропроводность раствора ($\frac{1}{R}$) в удельную электропроводность (κ), так как эти величины прямо пропорциональны друг другу. При работе расчетного характера определяется К сосуда и делается пересчет снятых показателей на κ .

Эквивалентная электропроводность рассчитывается по формуле

$$\lambda = \kappa \cdot \nu$$

Кондуктометрическое титрование основано на измерении электропроводности титруемого раствора. Полученная при измерениях кривая титрования, как правило, в эквивалентной точке дает острый излом. Вблизи эквивалентной точки не требуется точная подача стандартного раствора, так как достаточно нескольких точек на прямых с обеих сторон эквивалентной точки.

На основании данных измерения электропроводности строится кривая (рис.6). В данном случае электропроводность имеет лишь относительное значение, поэтому калибровка измерительного элемента не требуется.

Колоколообразный электрод специального типа характеризуется определенной и постоянной поверхностью. Экранированный отвод служит для исключения электрических наводок.

Для увеличения поверхности платиновые кольца покрыты чернью. Очистка платиновых электродов от адсорбированных электролитов

проводится 30 – 35 минутным электролизом в H_2SO_4 разбавленной при подключении его в качестве катода.

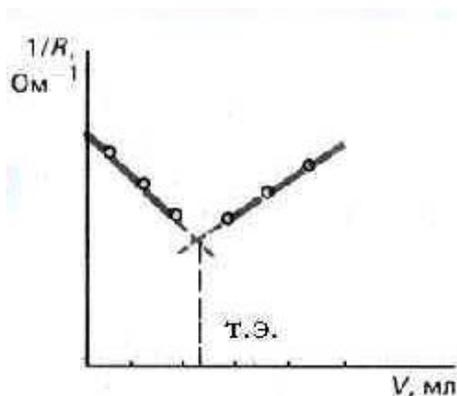


Рис.6. Построение кривой кондуктометрического титрования.

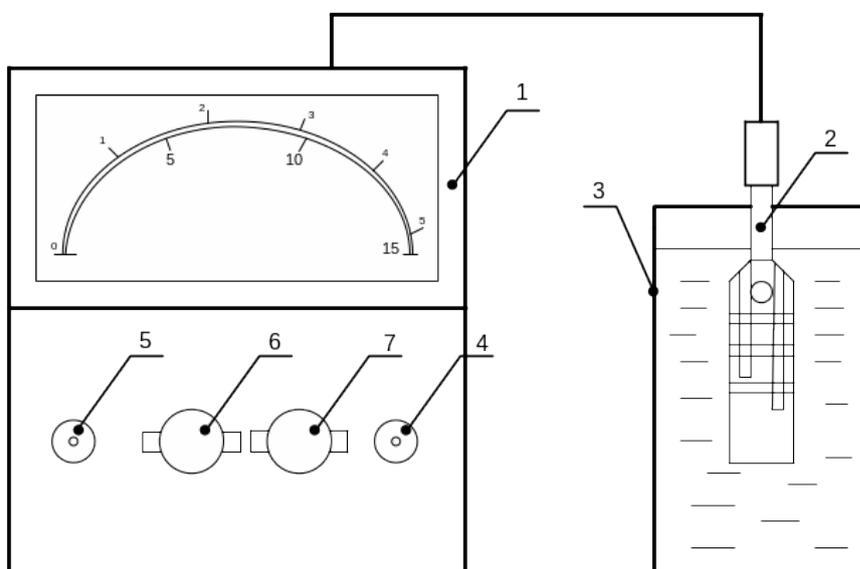


Рис. 7. Внешний вид кондуктометра ОК-102/1.

- 1-Измерительный блок;
- 2-Электрод;
- 3-Специальный стакан;
- 4- Кнопка «Calibration»;
- 5- Кнопка «Выкл./Вкл.»;
- 6- Ручка «Range»;
- 7- Ручка «Calibration»

На первом этапе, определить предел измерения, по которому будет проводиться точное измерение электрохимической проводимости. Предел

измерения проводимости определить путем переключения ручки «RANGE» так, чтобы стрелка прибора оказалась примерно в центральной части шкалы.

На втором этапе произвести калибровку прибора в зависимости от выбранного предела измерения. Для этого, по надписи на переключателе «RANGE», соответствующей выбранному пределу определяют максимальный размах шкалы, пропорциональный либо числу 15, либо числу 5. Нажимают кнопку «Calibration» и удерживают ее. Одновременно ручкой «Calibration» устанавливают стрелку прибора на максимальное штриховое значение, соответствующее числу 15 или 5 по выбранной шкале. После этого прибор откалиброван. Отпустить кнопку «Calibration», кондуктометр покажет истинное значение проводимости анализируемого раствора.

При проведении кондуктометрического титрования включается электромагнитная мешалка и после каждого добавления титранта записывается электропроводность. Перед началом титрования необходимо теоретически определить, какой вид кривой ожидается. Если электропроводность будет сначала падать, а потом расти, нужно так подобрать пределы измерений, чтобы стрелка регистрирующего прибора находилась в правой его части. Если ожидается увеличение электропроводности, подбирают такие пределы измерений, чтобы стрелка находилась в начале шкалы.

Контрольные вопросы.

1. Измерение какого свойства лежит в основе кондуктометрического анализа?
2. В каких единицах это свойство измеряется и с помощью каких устройств?
3. Что такое электропроводность? Чем обусловлена электропроводность проводников первого и второго рода?
4. Чем характеризуется удельная и эквивалентная (молярная) проводимость растворов? Как можно рассчитать

электропроводность? От каких факторов зависит
электропроводность?

5. Как практически определить электропроводность?

3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Прежде чем приступить к выполнению работы, нужно:

1. Ознакомиться с инструкцией по использованию прибора (не включая его), проверить свои знания у преподавателя или лаборанта.
2. Познакомиться с методикой работы, записать ее в рабочую тетрадь.
3. Закрепить колоколообразный электрод на штативе и присоединить его к кондуктометру.
4. Приготовить бюретку для титрования.
5. Получить задание у преподавателя.

Работа №1. Анализ смесей кислот методом кондуктометрического титрования.

Определение основано на последовательной нейтрализации кислот (HCl и H_3BO_3) раствором сильного основания. При взаимодействии сначала нейтрализуется сильная кислота HCl и электропроводность понижается. После первой точки эквивалентности электропроводность начинает увеличиваться, так как при нейтрализации слабой борной кислоты появляется сильный электролит – ее соль. Вблизи второй точки эквивалентности кривая имеет плавный изгиб вследствие гидролиза метабората. После второй точки эквивалентности электропроводность возрастает более резко, так как появляются высокоподвижные OH^- - ионы.

1. В колбу на 100 мл вносят пипеткой или из бюретки 10 мл 0,1 н раствора HCl , доводят водой до метки. Аликвоту 25 мл переносят в стакан для титрования, опускают мешалку и колоколообразный электрод таким образом, чтобы он не касался стенок стакана и мешалки, разбавляют дистиллированной водой так, чтобы покрылось отверстие электрода. Включают мешалку и титруют, добавляя титрант порциями по 0,2 мл. Показания кондуктометра записывают в таблицу:

V(KOH)	
æ	

Титрование проводят до момента добавления 5-7 мл раствора 0,1 н КОН. Строят график, находят точку эквивалентности и рассчитывают количество взятой кислоты.

2. Таким же образом провести учебное титрование 1 н раствора борной или уксусной кислот.

3. Выполняется контрольная задача, содержащая смесь $\text{HCl} + \text{H}_3\text{BO}_3$ или $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$. Задачу получают в мерную колбу на 100 мл.

Кондуктометрическая кривая смеси должна иметь два излома, соответствующих двум точкам эквивалентности. Титрование прекращается в тот момент, когда после второго излома получено не менее 5 точек. Для упрощения работы контрольную кривую лучше сразу наносить на график.

По полученным данным рассчитать количество каждого компонента смеси и в граммах проверить у преподавателя.

По окончании работы выключить прибор и мешалку, отключить электрод, промыть его водой из промывалки и вместе с мешалкой сдать лаборанту.

Реактивы.

1. Стандартный раствор КОН – 0,1 н.
2. Раствор HCl – 0,1 н.
3. Раствор уксусной или борной кислот – 0,1 н.

Работа №2. Анализ смеси оснований методом кондуктометрического титрования.

Определение основано на последовательной нейтрализации оснований смеси $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ или $\text{NaOH} +$ анилин раствором соляной кислоты. Сначала нейтрализуется сильное основание NaOH , а затем слабое – аммиак или анилин.

Кривые титрования смесей имеют два излома. При нейтрализации электропроводность резко понижается, что вызывается уменьшением концентрации подвижных OH^- - ионов. После первой точки эквивалентности

электропроводность начинает увеличиваться, так как вместо слабых оснований появляются сильные электролиты – их соли. После второй точки эквивалентности электропроводность растёт за счёт увеличения концентрации высокоподвижных ионов водорода.

Методика работы.

1. Провести учебное титрование раствора NaOH 0,1 н 1 н раствором HCl (стандартным). Работа проводится также, как описано в работе №1.
2. Провести учебное титрование раствора аммиака или анилина 1 н стандартным раствором HCl.
3. Выполнить контрольную задачу, содержащую смесь оснований. Методика проведения та же, что и в работе №1.

Реактивы.

Хлористоводородная кислота 1 н. (стандартный раствор)

Работа №3. Анализ смеси азотной кислоты и нитрата аммония методом кондуктометрического титрования.

Определение основано на последовательном взаимодействии стандартного раствора NaOH с сильной кислотой, а затем с солью слабого основания (По Бренстеду – смесь сильной и слабой кислот). Это определение возможно, если pK_a свободной кислоты и pK_b основания, образующего соль, в сумме меньше 12, т.е. $(pK_a + pK_b) < 12$. Если смесь образуется электролитами, для которых $(pK_a + pK_b) > 12$, последовательность взаимодействия изменяется.

При титровании сильным основанием смеси $HNO_3 + NH_4NO_3$ сначала нейтрализуется HNO_3 , что приводит к сильному понижению электропроводности раствора. После первой точки эквивалентности начинается вытеснение аммиака, и так как подвижность NH_4^+ -ионов выше подвижности Na^+ -ионов, замещающих их в растворе, то электропроводность продолжает понижаться, но менее сильно; кривая идет под другим углом. После второй точки эквивалентности электропроводность растёт за счёт избытка подвижных OH^- -ионов.

Методика работы.

1. В стакан для титрования отбирают 20-25 мл исследуемого раствора, разбавляют водой, включают мешалку и титруют стандартным 0,1 н раствором NaOH порциями по 0,2 мл.
2. По кондуктометрической кривой определяют точки эквивалентности и рассчитывают содержание компонентов в смеси.

Реактивы.

Стандартный раствор NaOH 0,1 н.

Работа №4. Определение растворимости сульфата серебра методом кондуктометрического титрования.

Цель работы: проследить реакцию осаждения, используя кондуктометрическое титрование.

План работы:

1. Приготовление раствора хлорида бария и установка его концентрации по стандартному титрованному раствору AgNO_3 .
2. Установка концентрации сульфата лития по раствору BaCl_2 .
3. Приготовление насыщенного раствора сульфата серебра путем смешения эквивалентных количеств растворов нитрата серебра и сульфата лития.
4. Установка концентрации сульфата серебра по раствору хлористого бария.

Методика работы.

1. Приготовить раствор хлорида бария ($\approx 0,5$ н.), для чего в колбе емкостью 100 мл растворить 10-11 г (неточное взвешивание) соли в небольшом объеме воды и затем довести до метки.
2. Сосуд для кондуктометрического титрования снабдить механической мешалкой и бюреткой емкостью 10 мл. Наполнить бюретку раствором хлорида бария.
3. В сосуд для титрования влить точно (пипеткой или бюреткой) 3 мл стандартного раствора нитрата серебра и разбавить водой

так, чтобы погрузить в раствор электроды. Включить мешалку и титровать раствором хлорида бария, прибавляя его порциями по 0,5 мл, пока не будут израсходованы все 10 мл.

4. Повторить ту же операцию, титруя 3 мл раствора сульфата лития 10 мл раствора хлорида бария. На одном и том же графике нанести обе кондуктометрические кривые и по ним рассчитать нормальность раствора и по нему – нормальность сульфата лития.
5. В коническую колбу емкостью 125 мл влейте пипеткой 10 мл дистиллированной воды и (точно!) 10 мл стандартного раствора $BaCl_2$. Прибавить в колбу из бюретки из бюретки (или пипеткой) точно эквивалентное количество сульфата лития (рассчитайте!). Встряхните колбу и дайте ей постоять 5 мин. Отметьте в журнале комнатную температуру. Затем быстро профильтруйте раствор через бумажный фильтр в высушенную колбу или стакан.
6. Перенесите пипеткой 10 мл полученного насыщенного раствора сульфата серебра в стакан для титрования и оттитруйте раствором хлорида бария.
7. По нормальности раствора $BaCl_2$ рассчитайте нормальность полученного насыщенного раствора Ag_2SO_4 . Из полученного значения рассчитать растворимость сульфата серебра (в г на 100 мл раствора) при данной температуре и сравнить со справочной величиной. (В растворах такой степени разбавления, как в данной работе, растворимость в г на 100 мл раствора и в г на 100 мл воды можно считать одинаковой, ошибка будет незначительной).

При сдаче работы преподавателю поясните, почему в этом эксперименте применяют сульфат лития, а не сульфаты натрия

или калия, или серную кислоту, которые являются более доступными.

Реактивы и посуда.

1. Титрованный раствор AgNO_3 1,0 н.
2. Неоттитрованный раствор $\text{Li}_2\text{SO}_4 \approx 1.0$ н.
3. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, х.ч. кристаллический.
4. Колбы мерные на 100 мл – 2 шт.
5. Пипетки на 10 мл – 3 шт.
6. Колбы сухие на 125 мл – 2 шт.
7. Бюретка на 10 мл.

Работа №5. Комплексометрическое определение Fe(III) в квасцах методом кондуктометрического титрования.

При взаимодействии катионов металлов с комплексоном III в водных растворах увеличивается концентрация ионов водорода, что приводит к повышению электропроводности раствора. При избытке титранта ионы H_2Y^{2-} начинают связываться с H^+ -ионами раствора в слабую этилендиаминтетрауксусную кислоту ($\text{pK}_a=2,0; 2,62; 6,16; 10,26$) и электропроводность после точки эквивалентности понижается. Определение Fe(III) возможно из водных растворов его солей, так как ион трехвалентного железа образует прочный комплекс с комплексоном (III).

Методика работы.

Точную навеску железо-аммонийных квасцов ($\approx 0,5$ г) растворяют в воде в колбе на 100 мл, добавляют 2 мл HCl (1:1) и доводят водой до метки. Аликвотную часть 20-25 мл переносят в стакан для кондуктометрического титрования, разбавляют водой, пока не покроются электроды. Включают мешалку и титруют стандартным раствором комплексона (III), добавляя его порциями по 0,2 мл. Титрование прекращают, когда расход титранта составит 5-6 мл.

По кондуктометрической кривой определяют содержание железа в г в растворе и вычисляют его содержание в % в квасцах.

Реактивы.

Стандартный раствор комплексона III 0,1 н

ЛИТЕРАТУРА

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1970, т.3.
2. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969, т.1.
3. Худякова Г.А., Крешков А.П. Кондуктометрический метод анализа. М.: Высшая школа, 1975.

Дополнительная литература

1. Юннг Т.В. Инструментальные методы химического анализа. М.: Госатомиздат, 1963.
2. Бончев П.Р. Введение в аналитическую химию. Л.:Химия, 1978.