

Составитель:

Ильа Усмановна Кокшарова

Электрохимические методы анализа. Учебное пособие

Редактор

Л.П. Кузнецова

Темплан

2003 г., поз.№

Подписано в печать _____ Формат 60×84 1/16
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл.печ.л. _____
Уч.-изд.л. _____ Тираж _____ Заказ _____

Волгоградский государственный технический университет
400131, Волгоград, пр. Ленина, 28
РПК "Политехник" ВолгГТУ
400131, Волгоград, ул. Советская, 35

УДК 543.06 (07)

Рецензенты: В. Т. Фомичев, А. К. Брель

И. У. Кокшарова. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.
Учебное пособие/ ВолгГТУ, Волгоград, 2003. – 55 с.

Учебное пособие предназначено для изучения электрохимических методов в курсе физико-химических методов анализа. В пособии рассмотрены теоретические основы электрогравиметрии, потенциометрии, кондуктометрии и показано практическое применение методов для количественного определения вещества.

Для студентов направления 5508 "Химическая технология и биотехнология".

Табл. 3. Ил. 12. Библиогр.: 9 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского Совета
Волгоградского государственного технического университета.

© Волгоградский
государственный
технический
университет,
2003

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. Электрогравиметрия. Работа №12.....	7
1.1. Теоретические основы метода.....	7
1.2. Электрогравиметрическое определение меди.....	15
1.2.1. Электрогравиметрическое определение меди в латуни.....	16
1.2.2 Электрогравиметрическое определение меди в растворе сульфата меди.....	17
1.2.3. Необходимые приборы и реактивы.....	17
1.2.4. Контрольные вопросы.....	18
2. Потенциометрический метод анализа. Работы № 3,4,5.....	18
2.1. Теоретические основы метода.....	18
2.2. Кислотно-основное потенциометрическое титрование. Работа № 5.....	28
2.2.1. Определение содержания фосфорорганических кислот.....	30
2.2.2 Контрольные вопросы.....	32
2.3. Осадительное потенциометрическое титрование. Работа № 3.....	33
2.3.1. Определение содержания галогенидов в растворе.....	34
2.3.2. Контрольные вопросы.....	39
2.4. Окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование. Работа №4.....	39
2.4.1. Определение содержания железа в растворе.....	42
2.4.2. Контрольные вопросы.....	43
3. Кондуктометрия. Работа №9.....	44
3.1. Теоретические основы метода.....	44
3.2. Определение содержания кислот методом кондуктометрического титрования.....	53
3.2.1. Контрольные вопросы.....	54

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические методы анализа основаны на процессах, происходящих на электродах или в межэлектродном пространстве, при этом возникает или изменяется ряд параметров системы (потенциал, ток, количество электричества, сопротивление, емкость, электропроводность, диэлектрическая проницаемость), значения, которых пропорциональны концентрациям определяемых веществ или обусловлены их специфическими свойствами. Эти зависимости можно использовать для количественного и качественного анализа веществ. Использование электрохимических принципов в аналитических методах имеет много преимуществ: точность, воспроизводимость и возможность автоматизации электрических измерений. Высокая чувствительность электрохимических измерений позволяет определять микро примеси в анализируемых объектах.

Многими из этих методов, где сигнал зависит от концентрации, а не от абсолютного количества вещества, можно проводить анализ вне зависимости от объема, без отбора навески. Это дает возможность использования измерительных датчиков для изучения химических процессов, изменяющихся концентраций поточных измерений.

Высокая точность электрических измерений и доступность стандартной аппаратуры (катушек сопротивления, стандартных ячеек, высоко стабилизированных источников тока и напряжения, регистрирующих устройств и т. д.) являются ценными качествами электрохимии.

Существуют различные классификации электрохимических методов.

Например, в соответствии с областями электрохимических измерений, то есть в зависимости от измеряемого параметра, электрохимические методы анализа делятся на пять групп: потенциометрические, вольтамперометрические, кулонометрические, кондуктометрические и диэлектрометрические.

Поскольку во всех электрохимических методах анализа передающая часть соответствующей электрической цепи всегда содержит электроды, в основу другой классификации положены процессы, происходящие на электродах. Тогда все электрохимические методы можно разделить на:

1. методы, основанные на протекании электродной электрохимической реакции (потенциометрические, вольтамперометрические, кулонометрические, электрогравиметрические);
2. методы, не связанные с протеканием электродной электрохимической реакции (кондуктометрические, диэлектрометрические);
3. методы, связанные с изменением структуры двойного электрического слоя.

Рассмотрим раствор электролита в стеклянном сосуде, в который погружены два металлических проводника. Если такую ячейку присоединить к внешнему источнику с напряжением в несколько вольт, через раствор будет протекать ток, но эта же ячейка может сама действовать как источник электрической энергии и подавать ток на внешнюю цепь.

В принципе подобные электрические эффекты зависят от состава раствора и природы электродов. Различия между отдельными электрохимическими методами в основном обусловлены природой электродов и измерительными приборами во внешней цепи.

1. Электрогравиметрия. Работа № 12.

1.1. Теоретические основы метода.

Электрогравиметрический (электровесовой) метод анализа заключается в количественном выделении определяемого вещества в процессе электролиза на предварительно взвешенном электроде и установлении его содержания в пробе по привесу электрода.

В раствор электролита, содержащий определяемый ион, опускают два электрода и пропускают постоянный электрический ток. Ионы, находящиеся в растворе, приобретают направленное движение: катионы – к отрицательно заряженному электроду (катоде), анионы – к положительно заряженному электроду (аноду). Катионы, получая электроны от катода, могут восстанавливаться и выделяться на электроде в элементарном состоянии, на аноде же происходит реакция окисления. Процесс электролиза в анализе проводят до практически полного выделения определяемого компонента на электроде, то есть до остаточной концентрации его в растворе $V \leq 10^{-6}$ моль/л. По привесу электрода (взвесив электрод до и после электролиза) определяют искомое содержание вещества в растворе. Для того, чтобы провести анализ таким быстрым и простым по технике выполнения методом, необходимо знать принципы электролиза и уметь подбирать условия электролиза: параметры электрического тока и электроды, состав, pH и температуру электролита.

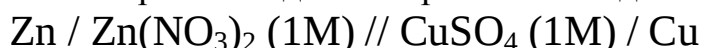
Различают два типа электрохимической ячейки:

1. гальванический элемент;
2. электролитическую ячейку.

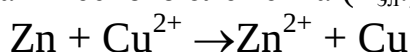
В гальваническом элементе возникает электрический ток за счет химических реакций, самопроизвольно протекающих внутри элемента. В электролитической ячейке реакция идет при наложении внешнего напряжения соответствующей величины и полярности.

В электрохимической ячейке, когда она работает как электролитическая ячейка, и происходит электролиз – окислительно–восстановительный процесс, связанный с разложением вещества в результате прохождения постоянного тока через раствор или расплав электролита.

Рассмотрим поведение обратимого медно-цинкового элемента:



Если для упрощения расчетов коэффициенты активности ионов цинка и меди принять равными единице, то можно рассчитать, что э.д.с. этого гальванического элемента ($E_{\text{эл.}}$), возникающая за счет реакции:



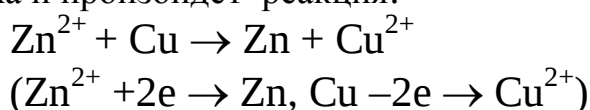
($\text{Zn} - 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$; $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$, то есть цинк электрода будет растворяться, а металлическая медь – выделяться на медном электроде), равна 1,100 В:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}_{\text{ТВ}}]} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Cu}^{2+}] = \\ &= 0,337 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = 0,337;\end{aligned}\quad (1)$$

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} &= \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}_{\text{ТВ}}]} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Zn}^{2+}] = \\ &= -0,762 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = -0,762;\end{aligned}\quad (2)$$

$$E_{\text{эл.}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,337 - (-0,762) = 1,100\text{В.} \quad (3)$$

Подсоединим к элементу источник внешнего напряжения: положительную клемму источника – к медному, а отрицательную – к цинковому электроду, то есть э.д.с. внешнего источника будет направлена противоположно э.д.с. медно-цинкового элемента. Если наложенное внешнее напряжение $E_{\text{вн}}$ меньше 1,1 В, то медно – цинковый элемент ведет себя как гальванический элемент. Если $E_{\text{вн}}$ точно равно $E_{\text{эл}}$ (1,100 В), ток через него не пойдет и никакой реакции не будет. При наложении напряжения больше 1,100 В элемент будет вести себя как электролитическая ячейка и произойдет реакция:



Проходящий через ячейку ток согласно закону Ома равен:

$$I = \frac{E_{\text{вн}} - E_{\text{эл.}}}{R} \quad (4)$$

где R – общее сопротивление ячейки. Оно складывается из сопротивлений раствора, электродов и контактов.

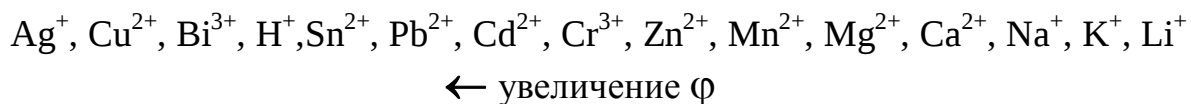
Следовательно, чтобы обратимый медно-цинковый элемент начал функционировать как электролитическая ячейка, $E_{\text{вн}}$ (наложенное, то есть подаваемое напряжение) должно превышать $E_{\text{эл}}$ на величину IR , чтобы преодолеть омическое падение напряжения:

$$E_{\text{вн}} = E_{\text{эл}} + IR = E_{\text{раз}} + V_R, \quad (5)$$

Где V_R – напряжение для преодоления сопротивления ячейки ($V_R = IR$);

$E_{\text{раз}}$ – напряжение разложения ($E_{\text{раз}} = E_{\text{эл}}$), необходимое для начала выделения на электродах продуктов электролиза (если бы не было сопротивления ячейки), которое равно разности потенциалов электродов ($\phi_a - \phi_k$).

Потенциалы электродов ϕ_a , ϕ_k при которых начинается или должно начинаться выделение вещества на электродах, называются потенциалами выделения. В случае восстановления на катоде веществ, чаще всего металлов, потенциалы выделения называют иногда потенциалами восстановления. Потенциалы выделения, полученные при электролизе простых солей и пересчитанные на нормальные, удовлетворительно совпадают с окислительно-восстановительными электродными потенциалами. Если расположить некоторые катионы в ряд по величине потенциалов восстановления, то получим:



Потенциал восстановления водорода принят за ноль, слева от водорода располагаются ионы, имеющие положительные потенциалы выделения, справа – отрицательные. При пропускании электрического тока через электролит вначале выделяется тот ион, который для своего разряда требует наименьшей работы, то есть ион с более положительным потенциалом, так как $E = \phi_a - \phi_k$.

Ионы, имеющие отрицательный потенциал, в таком случае нельзя было бы восстановить. До их выделения должно бы начаться выделение водорода, вследствие электролиза воды.

Однако в действительности в большинстве случаев для разложения, то есть для того, чтобы электролиз начался и шел при определенной силе тока, приходится к электродам приложить большее напряжение E' , при этом потенциалы анода ϕ'_a и катода ϕ'_k несколько превышают потенциалы, измеряемые в отсутствии тока на некоторые величины η_a и η_k . Тогда формула для напряжения разложения принимает вид:

$$E' = E_{\text{раз}} + \Delta E = \phi'_a - \phi'_k = \phi_a - \phi_k + \eta_a + \eta_k = (\phi_a + \eta_a) - (\phi_k - \eta_k) \quad (6)$$

Величина η , являющаяся разностью между потенциалом поляризованного электрода, то есть электрода, находящегося под током ϕ' и равновесным потенциалом электрода ϕ , называется перенапряжением.

Перенапряжение обусловлено необходимостью дополнительной энергии для:

1. подачи восстанавливающегося (окисляющегося) вещества (иона) из глубины раствора к электроду, чтобы обеспечить необходимую скорость

электролиза (эффективным перемешиванием раствора и работой при низких плотностях тока можно уменьшить и свести к минимуму эту часть необходимой дополнительной энергии);

2. преодоления энергетического барьера при переходе электронов от химических частиц к электроду или от электрода к частицам (этот барьер больше для реакций, связанных с выделением газов, окислением или восстановлением органических веществ и с многоэлектронными переходами);

3. процесса кристаллизации, что особенно важно для металлов;

4. процесса молизации – образования молекул из атомов.

Для газообразных веществ – водорода, хлора, кислорода и других – в связи с замедленностью процесса образования молекул из атомов последний процесс требует большой энергии. Этим в большей степени объясняется то, что перенапряжение металлов значительно меньше перенапряжения газов, в том числе и водорода.

Это значительное перенапряжение водорода и позволяет выделять на катоде металлы, имеющие отрицательный потенциал (то есть, стоящие в ряду правее водорода).

Кроме того, изменяя условия электролиза, можно еще больше увеличить перенапряжение водорода. Перенапряжение водорода увеличивается с увеличением плотности тока и в значительной степени зависит от металла, на котором он выделяется, то есть от материала электрода:

$$\eta_{H_2} = 0,116 \lg i + a, \quad (7)$$

где i – плотность тока;

a – константа, зависящая от природы металла.

Небольшая примесь другого металла может сильно изменить на данном электроде η_{H_2} и зависимость перенапряжения от плотности тока. С увеличением температуры на 1°C перенапряжение уменьшается на 3 мВ.

Значение перенапряжения зависит также от ряда факторов, учитываемых иногда с большим трудом, например от случайных примесей в растворе и от состояния поверхности электрода, на гладком электроде перенапряжение всегда больше, так как с увеличением шероховатости увеличивается площадь поверхности электрода, и плотность тока падает.

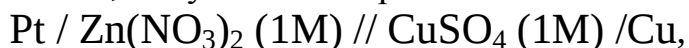
Итак, чтобы шел процесс электролиза, наложенное извне напряжение должно быть больше э.д.с. элемента при нулевом токе (э.д.с. гальванического элемента) на величину, необходимую для преодоления омического падения напряжения и обеспечения перенапряжения для успешного протекания электродной реакции:

$$E_{\text{вн}} = \varphi'_a - \varphi'_k + V_R = \varphi'_a - \varphi'_k + IR, \quad (8)$$

где ϕ'_a и ϕ'_k – соответственно, потенциалы анода и катода с учетом перенапряжения.

В процессе электролиза отдельные составляющие $E_{вн}$ могут изменяться со временем. Когда поддерживают $E_{вн}$ постоянным, по мере расхода реагирующих частиц R будет увеличиваться, а ток I уменьшаться. Если эти две величины изменяются неодинаково, то IR изменится и, следовательно, изменятся потенциалы электродов. Если же поддерживают постоянный ток, то необходимо непрерывно подстраивать наложенное напряжение по мере изменения сопротивления, но при любом изменении подаваемого (наложенного) напряжения изменяются также анодный и катодный потенциалы.

Если в медно-цинковом элементе цинковый электрод заменить платиновым, получится необратимый элемент:



в котором отсутствие металлического цинка мешает самопроизвольному разряду этого электрохимического элемента. Поэтому при любом наложенном напряжении эта система может функционировать только как электролитическая ячейка. Основные положения работы обратимого элемента как электролитической ячейки справедливы для необратимого элемента. Различие в следующем.

При наложении постепенно возрастающего напряжения на электроды в данном элементе можно зафиксировать небольшой ток – "остаточный ток" и при $E_{вн} < 1,100 \text{ В}$ (рис. 1)

Кривая ток – напряжение для необратимого элемента.

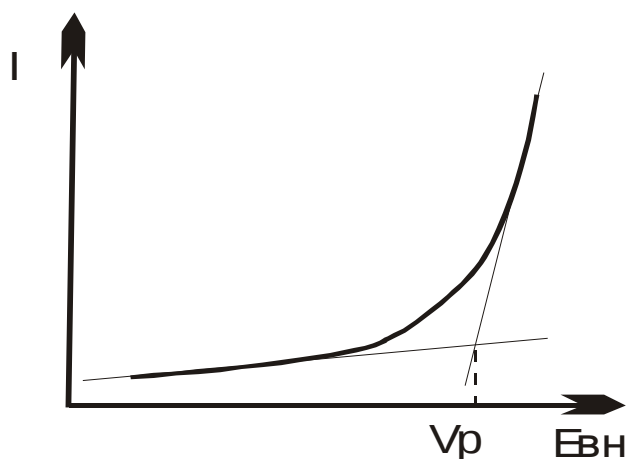


Рис. 1

V_p – напряжение разложения

Наличие остаточного тока свидетельствует о том, что в необратимом элементе электролиз в незначительной степени идет до достижения

напряжения 1,100 В, после чего начитается быстрое выделение металла на Pt электроде.

Приложенное напряжение, при котором ток ячейки начинает резко возрастать и выше которого происходит электролиз с достаточной скоростью, называют напряжением разложения.

Для обратимой ячейки напряжение разложения определенная величина, которую можно теоретически рассчитать, используя уравнение Нернста, так как она равна э.д.с. гальванического элемента. Для необратимого элемента напряжение разложения определяют экспериментально.

В электролизе используют обычно необратимые элементы. Электролиз проводят при постоянном наложенном напряжении ("при контролируемом потенциале") или при постоянном токе. Рассмотрим это на примере определения меди.

В первом случае наложенное напряжение 2,0 – 2,5 В достаточно, чтобы вызвать быстрое и количественное выделение меди. В процессе электролиза потенциал анода, на котором окисляется вода ($2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$), остается практически постоянным, так как концентрация воды в водных растворах велика и постоянна, а потенциал катода, где происходит восстановление меди ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$), изменяется в зависимости от концентрации меди(II) в растворе. В начале электролиза при концентрации меди (II) равной 0,1 М потенциал катода (если пренебречь η_{Cu} , сведенного к минимуму в данных условиях) равен:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = 0,337 - 0,029 = 0,308\text{В} \quad (9)$$

Электролиз в анализе проводят до количественного выделения меди из раствора, то есть до остаточной ее концентрации, равной 10^{-6} М, что будет соответствовать потенциалу катода:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-6} = 0,337 - 0,177 = 0,16\text{В} \quad (10)$$

В электроанализе потенциал катода контролируют в тех случаях, когда надо провести определение одного металла в присутствии мешающих или для разделения и определения нескольких компонентов. Раздельное (селективное) определение возможно, когда компоненты имеют достаточно отличающиеся потенциалы восстановления или перенапряжения или того и другого вместе. Так как при количественном определении сдвиг потенциала (в отрицательную сторону) составляет 0,12 – 0,18 В для двухзарядных и 0,24 – 0,36 В для однозарядных ионов, минимальное численное значение разницы в потенциалах, обеспечивающих беспрепятственное раздельное определение компонентов (ионов) при совместном присутствии, должно быть 0,2 – 0,4 В соответственно. Потенциал катода при этом можно контролировать потенциометром с помощью электрода сравнения. При

близких потенциалах выделения для увеличения селективности можно использовать реакции комплексообразования, так как электродные потенциалы с образованием комплекса значительно сдвигаются, причем, чем прочнее комплекс, тем больше понижается электродный потенциал.

Если же определяют один компонент в отсутствии мешающих, то конец электролиза определяют не по величине потенциала электрода, а следующим образом: через некоторое время после начала электролиза к раствору пробы добавляют немного воды; при этом в раствор погружается чистая поверхность верхней части электрода, и можно наблюдать происходит ли выделение на этой части электрода.

Второй метод заключается в проведении электролиза при постоянной силе тока, которую поддерживают, постепенно изменяя наложенное на ячейку внешнее напряжение. Чем больше сила тока, тем меньше времени нужно для полного выделения металла. Однако при слишком большой силе тока почти сразу же после начала электролиза начинается энергичное выделение газообразного водорода на катоде ($2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$) и качество отложенного на электроде металла будет хуже по сравнению с качеством металлического покрытия, полученного методом электролиза при контролируемом потенциале (полученного по первому методу). Образование газообразного водорода можно предупредить, используя катодные деполяризаторы – вещества, которые восстанавливаются легче, чем ион водорода, но не мешают гладкому отложению определяемого металла на электроде. Азотная кислота представляет собой распространенный катодный деполяризатор, так как нитрат-ион восстанавливается ($\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$) при более положительном потенциале, чем ион водорода.

В заключение необходимо отметить, что метод анализа, основанный на электроосаждении, можно рассматривать как вариант гравиметрического метода, в котором реагентом является электрический ток, и поэтому электроанализ должен удовлетворять некоторым требованиям, как и другие гравиметрические методы:

- 1) определяемое вещество должно выделяться количественно;
- 2) выделившееся вещество должно иметь определенный состав и не содержать примесей;
- 3) последующие операции промывания, высушивания и взвешивания не должны вызывать механические потери или химическое изменение состава выделившегося вещества. Осадок должен быть мелкозернистым, блестящим в случае металла, плотно сцепленным с поверхностью электрода.

Следует избегать условий электролиза, при которых образуются губчато-пористые или рыхлые осадки. Поэтому необходимо знать некоторые факторы, влияющие на качество и свойства осадка.

Во-первых, изменение плотности тока (сила тока на единицу поверхности электрода) оказывает наибольшее влияние на механическое состояние, так как влияние плотности тока связано со скоростью возникновения новых зародышевых кристаллов осадка. Оптимальная плотность тока – в пределах $0,005 - 0,05 \text{ А/см}^2$, при которой осадок металла получается гладким и блестящим.

Во-вторых, при восстановлении устойчивого комплекса иона металла почти всегда получается более гладкий и более плотно сцепленный осадок, чем при восстановлении гидратированного катиона.

В-третьих, весьма важное значение имеет кислотность раствора. При осаждении меди, например, наилучшие результаты получаются при концентрации серной кислоты 0,2 н. При меньшей кислотности осадок получается темным вследствие частичного окисления меди кислородом, при слишком большой кислотности осаждение меди замедляется.

В-четвертых, для получения плотного мелкозернистого осадка поверхность электрода должна быть чистой и гладкой.

Характер осаждения некоторых металлов зависит от материала электродов. В электрогравиметрии применяют чаще всего платиновые катоды и аноды. Они устойчивы к действию кислот и оснований, легко очищаются подходящими растворителями от остатков осажденного металла, при необходимости их можно прокалывать в пламени для удаления органических веществ и загрязнений, мешающих равномерному однородному отложению металла на электроде. Для некоторых определений используют медный, свинцовой и никелевый электроды. Чтобы поверхность катода была максимальной при минимальной его массе и чтобы обеспечить хорошую циркуляцию раствора (вокруг катода), платиновый катод изготавливают в виде сетчатого цилиндра с диаметром 3 – 4 см и высотой 4 – 6 см. В качестве анода обычно используют платиновую проволоку.

Методом электрогравиметрии чаще всего определяют металлы восстановлением на катоде (кадмий, медь, никель, серебро, олово, цинк и некоторые другие) и окислением на аноде (марганец, свинец). Кроме того, в аналитической химии электролиз можно использовать для разделения ионов и селективного определения их. Метод позволяет определять миллиграммовые количества с хорошей точностью. Ошибки определения составляют 0,1 – 3 %. Время определения – от нескольких минут до часа.

При анализе растворов, содержащих следовые количества металлов, часто перед определением необходимо повысить их концентрации. Среди пригодных для этого способов одним из лучших является электроосаждение на катоде. Электролиз можно проводить до тех пор, пока не будет накоплено достаточное для последующего определения количество металла. Электроосаждение представляет собой ценный метод разделения микрограммовых количеств радионуклидов.

Электролиз при контролируемом потенциале находит применение не только в аналитической химии. Этим способом можно получить Se(II), Te(II), W(III, V).

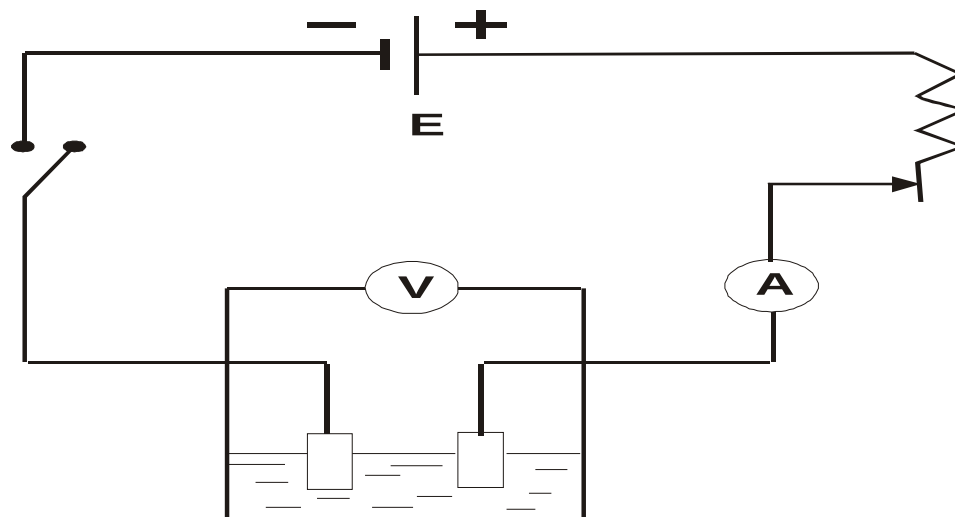
Есть сведения о получении гидроксиламинов и других соединений почти со 100% выходом.

1.2. Электрогравиметрическое определение меди.

Для электрогравиметрического анализа используют электролизеры – специальные лабораторные установки, принципиальная схема которых изображена на рис. 2.

Работа с электродами. Электроды для выполнения работы получают у лаборанта. За их потерю или порчу студент несет материальную ответственность. С электродами необходимо обращаться очень бережно и осторожно. Ни в коем случае не разрешается касаться рабочей части электродов руками, так как при этом электроды загрязняются жиром и на такой поверхности металлы не осаждаются. Вследствие этого плотность тока на других участках поверхности может возрасти выше допустимой величины. Брать электроды следует за самый верх стержней. При закреплении стержней электродов в клеммах нельзя слишком туго завинчивать винты.

Схема установки для
Электролиза



Е - источник постоянного тока
А - амперметр
V - вольтметр

Рис. 2

Перед работой электроды необходимо тщательно очистить. Для этого погружают их на некоторое время в разбавленную (1:1) теплую азотную кислоту. Затем электроды промывают сначала водопроводной, а затем

дистиллированной водой. Раствор азотной кислоты выливать не следует, так как его можно использовать многократно. После промывания водой электроды погружают в этиловый спирт, сушат несколько минут в сушильном шкафу и через 2 – 3 минуты взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001г.

1.2.1. Электрогравиметрическое определение меди в латуни.

Навеску стружки сплава около 1 г, взятую на аналитических весах, переносят в коническую колбу емкостью 150 – 200 мл, смачивают дистиллированной водой и приливают к ней 10 – 15 мл азотной кислоты (1:1). Колбу с навеской, в которую вставляют воронку для предотвращения разбрызгивания раствора, помещают на электроплитку и подогревают. Если реакция прекратится, а часть сплава останется нерастворенной, то добавляют еще некоторое количество азотной кислоты небольшими порциями до полного растворения сплава. На дне колбы может оставаться только углерод и другие индифферентные примеси. Раствор разбавляют небольшим количеством дистиллированной воды и кипятят несколько минут для удаления окислов азота.

Раствор отфильтровывают через неплотный складчатый фильтр в мерную колбу на 200 мл, промывают коническую колбу и фильтр дистиллированной водой для количественного перенесения раствора и доводят объем его в мерной колбе до метки. После тщательного перемешивания отбирают пипеткой 20 мл полученного раствора в стакан емкостью 200 мл и добавляют 8 мл серной кислоты (1:1). Стакан ставят на магнитную мешалку и погружают в него электроды, не достигая дна на 1 – 1,5 см. Электроды не должны касаться стенок стакана. Добавляют дистиллированную воду в стакан с таким расчетом, чтобы электроды на 1 см выступали над уровнем раствора. В стакан помещают магнитный элемент, включают мешалку и убеждаются, что элемент не задевает электроды и не разбрызгивает раствор. После этого включают прибор и устанавливают напряжение в 2 В. Одновременно включают нагревательный элемент магнитной мешалки. При таких условиях начальная сила тока равна, примерно, 0,4 А. Раствор нагревают до появления паров, затем плитку отключают до конца опыта. Через 30 минут от начала электролиза в стакан добавляют немного дистиллированной воды, чтобы выступающая над раствором часть электрода погрузилась в жидкость. Электролиз продолжают при напряжении 2 В (сила тока в процессе электролиза может изменяться). Если на вновь погруженной части электрода не появляется золотистый налет меди, электролиз можно считать законченным. В противном случае электролиз продолжают еще 10 минут. Достигнув полноты осаждения, не выключая источника тока поднимают электроды над раствором (или опускают стакан) и промывают их над стаканом из

промывалки дистиллированной водой. Затем отключают ток, снимают электроды, погружают их в стакан со спиртом, сушат и взвешивают. Содержание меди в сплаве рассчитывают по формуле:

$$\text{Cu \%} = \frac{g}{b} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} \cdot 100, \quad (11)$$

где g – масса выделившейся на катоде меди, г;

b – масса сплава, взятая для анализа, г;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, мл;

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, мл.

После сдачи результатов анализа преподавателю или лаборанту катод очищают от меди погружением в разбавленную азотную кислоту, затем промывают водопроводной и дистиллированной водой.

1.2.2. Электрогравиметрическое определение меди в растворе сульфата меди.

Выполнение: к полученному от преподавателя (лаборанта) раствору сернокислой меди в стакане емкостью 200 мл прибавляют 8 мл серной кислоты (1:1), 2 мл азотной кислоты (1:1) и проводят электролитическое выделение меди по методике, описанной в предыдущем опыте. Содержание меди (в граммах) в исследуемом растворе рассчитывают по привесу катода.

1.2.3. Необходимые приборы и реактивы.

- Электролизер;
- платиновые электроды;
- магнитная мешалка с нагревателем и регулятором оборотов;
- стакан емкостью 200 мл;
- мерная колба емкостью 200 мл;
- пипетка емкостью 20 мл;
- серная кислота, раствор (1:1);
- азотная кислота, раствор (1:1);
- сернокислая медь, 0,1 н раствор;
- спирт этиловый;
- сплав (латунь).

1.2.4. Контрольные вопросы.

1. Сущность электрогравиметрического метода анализа.
2. Типы электрохимической ячейки.
3. Условия работы электролитической ячейки.
4. Понятие о перенапряжении. Факторы, влияющие на перенапряжение.
5. Электролиз при контролируемом потенциале и постоянной силе тока.
6. Приборы и электроды, применяемые в электрогравиметрическом методе анализа
7. Условия получения качественных осадков.

Список рекомендуемой литературы.

1. Ляликов Ю. С. Физико – химические методы анализа. М., "Химия", 1974, с. 296 – 320.
2. Алексеев В. Н. Количественный анализ. М., "Химия", 1972, с. 421 – 440.
3. Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия. М., "Химия", 1977, с. 421 – 429.
4. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии, ч. 2. М., "Мир", 1979, с. 12 – 31.

2. Потенциометрический метод анализа. Работы № 3, 4, 5.

2.1. Теоретические основы метода.

Потенциометрический метод анализа основан на измерении потенциала электрода, опущенного в исследуемый раствор, и нахождении зависимости между его величиной и концентрацией определяемого компонента в растворе.

Практически невозможно измерить потенциал одного электрода, поэтому составляют гальванический элемент:

Измерительный (индикаторный) электрод	Исследуемый раствор	Электрод сравнения
--	---------------------	--------------------

и измеряют э.д.с. элемента, то есть разность потенциалов двух электродов, опущенных в исследуемый раствор: $\text{э.д.с.} = E_1 - E_2$. При условии постоянства потенциала электрода сравнения и определенной, заведомо известной величины его, по величине э.д.с. можно определить потенциал индикаторного электрода. Но измеряемое напряжения V_k

(клеммовое напряжение) будет меньше разницы электродных потенциалов (э.д.с.) на величину падения напряжения IR_i :

$$V_k = \text{э.д.с.} - IR_i \quad (12)$$

Где R_i – внутреннее сопротивление ячейки.

Точное измерение э.д.с. возможно лишь в том случае, когда $I = 0$, то есть в отсутствии тока. Этого можно добиться встречным включением напряжения, соответствующего э.д.с. (компенсационный метод Поггендорфа), или применением измерительных приборов с высоким входным сопротивлением.

В компенсационном методе на электроды ячейки налагают э.д.с. внешнего источника постоянного тока (батареи или аккумулятора) противоположно направленную э.д.с. гальванической ячейки. При установившейся компенсации, когда э.д.с. ячейки и источника равны, в цепи тока нет. Величину компенсирующей э.д.с. определяют, сравнивая ее с э.д.с. нормального элемента Вестона. На компенсационном методе основан принцип работы потенциометров, например, типа Р – 307 и др. Для измерений в неводных средах, со стеклянными и некоторыми другими электродами, имеющими высокое сопротивление, эти приборы малопригодны.

Другой способ заключается в использовании приборов с большим (до 10^{11} - 10^{15} Ом) входным (внешним) сопротивлением, благодаря чему измерения можно проводить практически без мешающего действия тока. Этот способ воплощен в рН – метрах, ионометрах, электронных вольтметрах. Эти приборы удобны в работе, так как измерения проводятся быстро и результаты измерений можно считывать со шкалы (в рН – метрах, ионометрах) или цифрового индикатора (в электронных вольтметрах).

Для проведения конкретного анализа потенциометрическим методом, имея стандартные, выпускаемые промышленностью измерительные приборы, необходимо уметь составлять гальваническую ячейку (элемент), то есть уметь правильно подобрать пару электродов и условия их использования.

Из раздела электрохимии курса физической химии известно об устройстве электродов, характере возникновения электродного потенциала, принципе их работы. Здесь даются краткие сведения об электродах с точки зрения применения их в анализе.

Электроды сравнения. По международному соглашению в качестве стандартного электрода принят стандартный водородный электрод, потенциал которого при любой температуре считают равным нулю. Но водородный электрод малопригоден в обычных условиях работы и на практике используются специально изготовленные электроды сравнения, в основном это насыщенный каломельный и хлорсеребряный электроды.

Электрод сравнения должен иметь постоянный, воспроизводимый потенциал даже в условиях слабых токов. Их обычно изготавливают в виде

компактных полуэлементов, чтобы можно было погружать непосредственно в анализируемый раствор; роль солевого мостика играет очень небольшое отверстие (точечное отверстие, узкая щель) во внешней оболочке. Потенциалы этих электродов при их изготовлении измеряют относительно стандартного водородного электрода и дают в характеристике (паспорте) электрода.

Насыщенный каломельный и хлорсеребряный электроды применяют как электроды сравнения практически во всех случаях, так как потенциалы их не зависят от состава изучаемого раствора.

Индикаторные электроды. Электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемого иона в растворе, называется индикаторным (измерительным).

Зависимость величины электродного потенциала от концентрации ионов в растворе, к которым чувствителен электрод, в идеальном случае выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (13)$$

где φ^0 – стандартный электродный потенциал;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

n – заряд иона;

F – число Фарадея;

a_i – активность иона.

В разбавленных растворах коэффициент активности близок к единице, поэтому активность можно заменить концентрацией:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_i \quad (14)$$

При 25 °С и соответствующих значениях R , F , переходя от натуральных логарифмов к десятичным, получим:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg c_i \quad (15)$$

Одним из основных требований к индикаторным электродам, кроме определенной зависимости от активности (концентрации), является воспроизводимость и быстрота отклика потенциала при изменении активности иона.

Известны два основных вида индикаторных электродов – металлические и мембранные.

Металлические индикаторные электроды можно изготавливать из различных металлов, способных давать обратимые полуреакции, например, из серебра, меди, ртути, свинца, кадмия. Потенциалы этих металлов воспроизводимо и предсказуемо отражают активность их ионов в растворе. Металлические электроды служат не только для определения собственных ионов; косвенно они чувствительны к анионам, образующим малорастворимые осадки с этими ионами. В этом случае необходимо только насытить изучаемый раствор малорастворимой солью. Например, серебряный электрод, чувствительный к ионам серебра, будет правильно отражать и концентрацию хлорид ионов в растворе, насыщенном хлоридом серебра. И, если по отношению к ионам Ag^+ он будет электродом первого рода, то при определении Cl^- - электродом второго рода, поскольку он измеряет концентрацию ионов, не участвующих непосредственно в процессе переноса электронов, то есть в электродной реакции.

В окислительно–восстановительных реакциях в качестве индикаторных электродов применяют инертные металлы (платину, золото), потенциал которых зависит от отношения концентраций окисленной и восстановленной форм одного или нескольких веществ в растворе. Металлические электроды изготавливают из проволоки или пластинки. Перед работой поверхность их тщательно очищают. Хорошим способом очистки для многих электродов является быстрое погружение их в концентрированную азотную кислоту и последующее многократное промывание дистиллированной водой.

В отличие от рассмотренных электродов, потенциал которых определяется процессами переноса электронов между ионами в растворе и металлом (то есть электрохимической реакцией), в мембранных ионоселективных электродах возникновение потенциала связано с процессом обмена ионов между мембраной и раствором.

Процесс переноса через мембрану состоит из двух фаз: проникновение иона в мембрану и перемещение иона внутри мембраны. При этом на поверхности возникает потенциал, который начинает препятствовать дальнейшему перемещению ионов и, в конечном счете, устанавливается динамическое равновесие, при котором устанавливается потенциал, подчиняющийся уравнению Нернста. Мембранный электрод – это устройство цилиндрической трубчатой формы, в котором ионоселективная мембрана разделяет внутренний и внешний (анализируемый) растворы и одновременно служит средством электролитического контакта между ними.

Во внутренний раствор постоянного состава, содержащий ионы, к которым селективна мембрана, опущен токоотводящий электрод, обеспечивающий контакт мембранного электрода с измерительным прибором. Причем для токоотводящего электрода (обычно это платиновая или серебряная проволока) созданы условия постоянства его потенциала.

Существующие ионоселективные электроды можно разделить на электроды с твердой мембраной, жидкой мембраной и стеклянные электроды.

Активный компонент твердой мембраны – малорастворимое соединение (в виде моно- или поликристаллов, осадков, твердых ионообменников и др.), обладающие ионной проводимостью. Электроды с такой мембраной "откликающиеся" на одноименные ионы (один из ионов, входящих в состав самого компонента) и часто еще на противоионы связанные с первыми величиной ПР.

Жидкостная мембрана представляет собой не смешивающуюся с водой органическую жидкость (растворитель с растворенным в нем ионообменным веществом), которая обладает селективным свойством проникновения через нее определенных ионов. Органическая и водная фазы в электроде отделены друг от друга полупроницаемой, инертной мембраной. Известны катионо- и анионоселективные жидкие мембраны. Основное отличие жидких мембран от твердых заключается в том, что они содержат подвижные ионогенные группы.

Стеклянные электроды, хотя и имеют твердую мембрану из ионоселективного стекла, по механизму ближе (аналогичны) электродам с жидкой мембраной.

Широкое применение получили рН – чувствительные стеклянные электроды. Кроме того, разработаны различные сорта ионоселективных стекол, способных к обмену с соответствующими катионами (в основном однозарядными), из которых изготавливают катиончувствительные электроды.

Независимо от типа мембраны поведение ионоселективных электродов подчинено одним и тем же общим закономерностям; различие заключается в деталях механизма переноса ионов через границу раздела двух фаз и внутри мембраны. Это дает принципиальную возможность создать мембранный электрод из подходящего материала, функционирующий относительно любого вида ионов. При поиске материалов и создании электродов из них, большое внимание уделяют избирательности к тем или иным ионам. Избирательность зависит от химического состава, структуры мембраны и механизма переноса ионов через мембрану и характеризуется константой селективности. $K_{\text{сел}}$ показывает предельное соотношение концентраций мешающего и определяемого иона, до которого определения надежны.

Потенциометрические методы анализа можно разделить на прямую потенциометрию (ионометрию) и потенциометрическое титрование.

Прямая потенциометрия. Уравнение Нернста дает простое соотношение между потенциалом электрода и активностью соответствующего иона в растворе. Поэтому на основании измеренной э.д.с. гальванического элемента, зная потенциал электрода сравнения, можно вычислить потенциал индикаторного электрода, а затем рассчитать

активность и концентрацию определяемого иона. Однако здесь возникают некоторые трудности.

Во-первых, реально измеряемая э.д.с. гальванического элемента включает в себя кроме потенциалов электродов и диффузионный потенциал (потенциал жидкостного соединения), который возникает между анализируемым раствором и внешним раствором электрода сравнения. Этот потенциал может достигать десятков милливольт, но точно измерить или оценить теоретически его невозможно. Его можно свести к минимуму, используя для соединения между растворами солевой мостик, состоящий из концентрированного раствора электролита, ионы которого имеют одинаковую подвижность, например, насыщенного раствора хлорида калия. При этом потенциал жидкостного соединения составляет обычно несколько милливольт или меньше, то есть имеет несущественную для большинства электроаналитических методов величину, за исключением прямой потенциометрии, так как изменение потенциала (или погрешность в измеряемой э.д.с.) даже на 1 мВ дает относительную ошибку до 4 %.

Во-вторых, для вычисления активности определяемого иона по уравнению Нернста надо знать величину стандартного потенциала индикаторного электрода, однако для многих электродов, в первую очередь это касается мембранных (которые в основном и используются как индикаторные в ионометрии), это неизвестный потенциал ассиметрии, величина которого изменяется во времени.

В-третьих, из уравнения Нернста можно определить активность, а для вычисления концентрации определяемого вещества требуется знание коэффициентов активности, которые, как правило, недоступны, поскольку обычно состав, а значит и ионная сила раствора, неизвестны. Поэтому при использовании прямой потенциометрии для аналитических целей применяют, обычно, эмпирическую калибровку измерительного электрода.

Готовят серию стандартных растворов. Измеряют э.д.с. гальванического элемента с каждым из этих растворов и строят калибровочный график зависимости э.д.с. от логарифма активности или концентрации иона. Измерив э.д.с. элемента с анализируемым раствором, по графику определяют активность или концентрацию искомого иона. В некоторых случаях, особенно это касается определения рН растворов, где калибровку индикаторного электрода проводят по буферным растворам, вместо построения графика настраивают прибор, то есть выводят стрелку рН – метра, шкала которого дана в единицах рН, на соответствующую величину рН.

При измерении анализируемого раствора показания снимают непосредственно со шкалы прибора. Для быстроты, особенно при поточных измерениях, можно провести настройку по одному буферному раствору при условии, что величина рН его будет близка к определяемой. В методе калибровки нет необходимости знать потенциал электрода сравнения и диффузионные потенциалы, они просто должны оставаться постоянными.

Нет необходимости знать и стандартный потенциал индикаторного электрода, а чтобы исключить влияние изменения его во времени, калибровку надо проводить одновременно с анализом. Метод калибровки электрода сочетает такие достоинства, как простота и экспрессность анализа. Но так как потенциал электрода есть функция активности, а калибровочный график строят как зависимость э.д.с. от концентрации, стандартные растворы должны иметь близкий к анализируемому ионный состав. В этом трудность и основной источник ошибок.

Исключить или уменьшить до минимума эти ошибки можно используя метод стандартных добавок. В методе стандартных добавок э.д.с. гальванического элемента измеряют до и после добавления небольшого объема стандартного раствора ($V_{ст}$) к известному объему анализируемого раствора (V_x). Решив систему двух уравнений для E_1 и E_2 , можно вычислить концентрацию анализируемого раствора:

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст}}{V_x + V_{ст}} \left(10^{n \cdot \Delta E / 0,059} - \frac{V_x}{V_x + V_{ст}} \right)^{-1}, \quad (16)$$

где $\Delta E = E_2 - E_1$

Объем стандартной добавки подбирают таким, чтобы обеспечить достаточную величину ΔE и в то же время не изменить заметно ионную силу раствора.

Выпуск промышленностью ионоселективных электродов для определения целого ряда ионов и использование их для решения многих научных и технологических задач способствовали повышению внимания к методам прямой потенциометрии.

К достоинствам прямой потенциометрии следует отнести возможность анализа чрезвычайно малых проб и отсутствие изменения или разложения пробы.

Очень ценным качеством прямой потенциометрии (это особенно касается метода калибровки) является возможность автоматизации измерений, а следовательно, и автоматизации контроля производства, уровня загрязнения в производстве, сточных вод и т.д. Подходящие индикаторные электроды и электроды сравнения непосредственно вводят в химические системы и получают информацию о составе этих систем в форме записи на самописце электрического сигнала, например, э.д.с. гальванического элемента. При подключении управляющих электронно – вычислительных машин можно осуществить дистанционное управление многими процессами.

Появление серийных ионоселективных мембран значительно расширяет возможности метода. Известны электроды, чувствительные к галогенид – ионам, сульфид – ионам, роданид- и цианид- ионам, ионам щелочных и щелочноземельных металлов и некоторым другим. Особенно

хорошими характеристиками обладают рН – чувствительный стеклянный и фторидный электроды.

Наиболее важной областью практического применения прямой потенциометрии является определение рН, поэтому огромное значение имеют электроды, чувствительные к ионам водорода и, в первую очередь, стеклянные электроды.

Еще более широкое применение в аналитической химии нашло потенциометрическое титрование, которое заключается в потенциометрическом наблюдении за ходом химической реакции. Потенциометрическое титрование можно охарактеризовать как титрование, при котором изменение э.д.с. гальванического элемента записывают в виде функции добавленного титранта.

Для этого необходимо только, чтобы в реакции участвовал ион, для которого существует подходящий индикаторный электрод.

Установка для проведения потенциометрического титрования проста. Она включает в себя сосуд для титрования (химический стакан), в который помещают анализируемый (титруемый) раствор, подходящие электроды – индикаторный и сравнения, опущенные в этот раствор, приспособление для эффективного перемешивания титруемого раствора (обычно, это магнитная мешалка), бюретку со стандартным раствором титранта и измерительный прибор.

Титрант в начале титрования можно добавлять довольно быстро. При приближении к моменту эквивалентности его следует вводить малыми порциями и ждать установления равновесия перед добавлением новой порции, так как необходимо время для приобретения индикаторным электродом устойчивого потенциала. В противоположность прямой потенциометрии при титровании измерение э.д.с. с высокой точностью не сложно, так как изменение потенциала индикаторного электрода вблизи точки эквивалентности довольно большое.

Главная цель этого метода – установление с высокой точностью точки эквивалентности, то есть объема титранта, точно известной концентрации, пошедшего на взаимодействие с определяемым веществом. Зная эквивалентный объем титранта, рассчитывают количество определяемого вещества по формуле:

$$Q_{(г)} = \frac{V_T \cdot N_T \cdot \mathcal{E}}{1000} \quad (17)$$

где V_T – эквивалентный объем титранта, мл;

N_T – концентрация титранта, н;

$\mathcal{E}$ – эквивалент определяемого вещества.

Для определения точки эквивалентности применяют различные инструментальные, графические и расчетные методы. Выбор метода

зависит от удобства его применения, характера кривой титрования и допустимой погрешности определения.

Один из простых и удобных методов определения точки эквивалентности, который чаще всего и применяется – нахождение ее по кривой титрования, построенной в координатах э.д.с. – объем титранта. Причем значения э.д.с. могут быть выражены как в единицах напряжения (мВ, В), так и в других условных единицах рН, деления шкалы – L и др.). Точку эквивалентности определяют, как обычно, на середине скачка титрования. Если скачок не ярко выражен, что наблюдается, например, при титровании разбавленных растворов, то более точно точку эквивалентности находят по дифференциальной кривой титрования, построенной в координатах $\Delta E/\Delta V - V$ ($\Delta pH/\Delta V - V$, $\Delta L/\Delta V - V$), которая в точке эквивалентности дает резкий максимум.

Если э.д.с., соответствующую точке эквивалентности, установить предварительно из подобных титрований или из теоретических расчетов, можно просто титровать до тех пор, пока э.д.с. не приобретет необходимое значение. Этот принцип заложен в основу автоматического потенциометрического титрования. В автоматических титраторах кран бюретки заменен на управляемый клапан, который при достижении заданной величины э.д.с. прекращает подачу титранта. С помощью таких автотитраторов можно сразу и без оператора проводить серию идентичных титрований с записью объема титранта для каждой пробы. Существует и класс приборов, записывающих всю кривую титрования, что очень важно при титровании нескольких компонентов в одной пробе. Универсальное применение находят приборы, в которых для управления титрования используется изменение э.д.с. ($\Delta E/\Delta V$) и подача титранта автоматически прекращается при достижении максимума изменения э.д.с. Преимуществом их является возможность применения системы электродов, потенциал которых мало воспроизводим, так как важен скачок потенциала в точке титрования, а не само значение потенциала.

Потенциометрическое титрование по своим возможностям значительно превосходит титрование с цветными химическими индикаторами, обладая целым рядом преимуществ:

1. более высокой точностью определения, так как субъективная оценка конца титрования заменяется объективными показателями чувствительных приборов;
2. большой чувствительностью, позволяющей определять очень малые количества веществ;
3. возможностью титровать мутные или окрашенные растворы, исключая использование индикаторов;
4. возможностью дифференцированно и последовательно определять два и более компонентов в данной порции исследуемого раствора;

5. возможностью автоматизировать титрование, что позволяет уменьшить трудоемкость метода;

6. возможностью получить и термодинамическую информацию о константах диссоциации слабых электролитов, константах образования комплексных ионов.

В потенциометрическом титровании нет необходимости знать потенциал электрода сравнения, стандартные потенциалы индикаторных электродов и значения жидкостных диффузионных потенциалов. В то же время потенциометрическое титрование позволяет:

1. использовать для определения большее число индикаторных электродов, так как во многих случаях требования к электродам в отношении постоянства угла наклона электродной функции и стандартного потенциала менее жесткие, потому что важно не абсолютное значение потенциала (и э.д.с. элемента), а его изменение, связанное с добавленным титрантом;

2. вести измерение в присутствии мешающих веществ, влияющих на потенциал индикаторного электрода, путем подбора титранта, селективно реагирующего только с определяемым веществом.

Широкие возможности объясняются тем, что в потенциометрическом титровании могут быть использованы все четыре типа реакций: кислотно-основные, осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления.

Выбор индикаторного электрода при потенциометрическом титровании определяется типом протекающей реакции, либо природой определяемых ионов или ионов титранта, участвующих в реакции, а также удобством работы с электродами.

При окислительно-восстановительном титровании в качестве индикаторных используют электрод из платины или другого благородного металла, при кислотно-основном титровании изменение концентрации ионов водорода измеряют с помощью рН – чувствительных электродов, чаще всего стеклянных, в реакциях осаждения и комплексообразования выбирают электрод, чувствительный к определяемому иону или реагирующему с ним.

Для того, чтобы провести анализ потенциометрическим титрованием, необходимо:

1. анализировать объект (пробу) перевести в раствор;

2. выбрать соответствующий титрант, то есть подобрать химическую реакцию для определяемого вещества, отвечающую требованиям, предъявленным к реакциям в титриметрии;

3. создать условия для проведения данной реакции (рН, t , отсутствие мешающих определению компонентов);

4. подобрать правильно электроды. Так как в качестве электродов сравнения обычно используются каломельный или хлорсеребряный электроды, то задача сводится к правильному выбору индикаторного электрода;

5. перенести анализируемый раствор или его определенную долю (аликвотную часть) в сосуд для титрования и опустить туда электроды, подсоединив их к измерительному прибору;

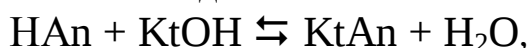
6. подвести бюретку с титрантом к сосуду для титрования и титровать при эффективном перемешивании, записывая результаты измерений объема добавляемого титранта по бюретке и э.д.с. (pH или L) по шкале измерительного прибора;

7. по данным измерений построить графическую зависимость э.д.с. (pH, L) от объема прибавляемого титранта (кривую титрования), определить точку эквивалентности, то есть эквивалентный объем титранта, пошедшего на взаимодействие с определяемым веществом, и рассчитать его количество в граммах по формуле (17). Ниже приведены примеры потенциометрического титрования.

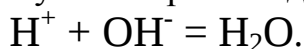
2.2. Кислотно-основное потенциометрическое титрование.

Работа № 5.

В основе кислотно-основного титрования лежит реакция кислотно-основного взаимодействия:



Суть которой сводится к реакции:



Следовательно, этим методом можно определять кислоты титрованием основаниями, основания (гидроксиды) титрованием кислотами и соли, проявляющие в результате гидролиза кислотные или основные свойства. Так как в процессе взаимодействия происходит изменение концентрации H^+ (OH^-), то контроль за течением реакции и фиксирование конца ее можно проводить с помощью индикаторных электродов, потенциал которых зависит от концентрации ионов водорода, то есть pH – чувствительных электродов.

К ним относятся водородный, хингидронный, сурьмяный, вольфрамовый, стеклянный. Устройство электродов и механизмы возникновения электродного потенциала подробно изучается в курсе физической химии, разделе "Электрохимия".

Каждый из этих электродов наряду с положительными качествами имеет свои недостатки и ограничения в применении.

Водородный электрод чувствителен к различным примесям в растворах – окислителям, соединениям железа, серы, кислорода, мышьяка и др. Следовательно, в их присутствии будет давать значительные погрешности. Кроме того, он технически неудобен для работы.

Хингидронный электрод можно, использовать лишь при $\text{pH} < 8 - 9$, так как гидрохинон в щелочных средах окисляется кислородом воздуха. Оксидные вольфрамовый и сурьмяный электроды нельзя использовать в присутствии окислителей и восстановителей.

Хотя рН – чувствительный стеклянный электрод тоже имеет свои недостатки (хрупкость стеклянной мембраны, высокое омическое сопротивление, так называемую щелочную ошибку, заключающуюся в нарушении линейной зависимости потенциала от рН в сильнощелочных средах при $\text{pH} > 13$), однако имеет целый ряд преимуществ перед остальными электродами: высокую чувствительность к малейшим изменениям концентрации H^+ , хорошую воспроизводимость, то есть стабильность в работе, высокую селективность, отсутствие влияния окислителей и восстановителей. Поэтому стеклянный электрод и используется, в основном, в качестве индикаторного электрода в рН – измерениях и кислотно-основном титровании.

Рабочей частью стеклянного электрода является стеклянная мембрана – тонкостенный шарик из специального стекла, выдуваемого на конце стеклянной трубки. Потенциалоопределяющим процессом на электроде является обмен ионами водорода между измеряемым раствором и стеклом. Это приводит к тому, что потенциал стеклянного электрода линейно зависит от рН раствора. Стеклянные электроды удобны в работе и потенциал их устанавливается быстро.

В качестве электрода сравнения используют, как обычно, каломельный или хлорсеребряный электрод.

Потенциометрическую кислотно-основную титриметрию применяют, когда визуальное обнаружение конечной точки титрования затруднено отсутствием подходящих индикаторов, окрашенностью и мутностью титруемого раствора.

Но особо надо отметить то преимущество потенциометрического титрования, что оно позволяет, во-первых, записывать полные кривые титрования, которые представляют большую ценность для анализа и исследования смесей кислот или оснований, для получения информации об относительных силах электролитов и их константах диссоциаций; во-вторых, использовать как графические, так и расчетные методы определения точек эквивалентности.

Возможности потенциометрического титрования расширяются с использованием неводных растворителей.

Применение неводных (чаще всего органических) растворителей или их смесей дает возможность проводить титрование нерастворимых в водных растворах веществ и анализировать соединения, вступающие в химическое взаимодействие с водой. Но основное преимущество использования неводных растворителей в качестве сред состоит в том, что можно определять слабые в водных растворах электролиты и дифференцированно титровать смеси электролитов (кислот, оснований), которые в водном растворе характеризуются близкими значениями констант диссоциации и по этим причинам не могут быть оттитрованы в водных растворах. Дифференцирующее действие растворителей определяется их кислотно-основными свойствами, способностью к образованию водородных связей,

сольватирующей способностью, диэлектрической проницаемостью и т.д. Под влиянием этих свойств сила электролитов может меняться в различной степени, как в большую, так и меньшую сторону в зависимости от применяемого растворителя. Другими словами, слабые в водном растворе электролиты могут оказаться сильными в неводных растворах и наоборот. При подборе растворителей руководствуются общими критериями возможности титриметрического определения: константа диссоциации электролита должна быть $\geq 10^{-7}$, для дифференцированного титрования с точностью до 1 % необходимо, чтобы $K_1: K_2: K_3 \geq 10^{-4}$, где K – соответственно, константы диссоциаций определяемых электролитов.

Особенно важно применение неводного титрования для анализа органических кислот и оснований.

2.2.1. Определение содержания фосфорорганических кислот.

В данной работе потенциометрическим титрованием определяется содержание двух фосфорорганических кислот, находящихся в смеси, то есть при совместном присутствии: двухосновной, моно-2-этилгексилфосфорной кислоты, М2ЭГФК - $\text{H}_2(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{PO}_4$ и одноосновной ди-2-этилгексилфосфорной кислоты Д2ЭГФК - $\text{H}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{PO}_4$. С целью увеличения диссоциации кислот титрование проводится в неводной среде - пропиловом спирте.

Порядок выполнения работы. Прежде чем приступить к выполнению работы, необходимо подключить измерительный прибор (рН-метр) к сети для прогрева в течение 15 - 20 минут. Для взятия навески взвешивают на аналитических весах вначале пустой бюкс с крышкой, затем тот же бюкс с 10 - 15 каплями анализируемого раствора, взятого у лаборанта (бюкс также должен быть закрыт крышкой). По разности двух взвешиваний рассчитывают навеску. Переносят навеску в стакан для титрования, смывая несколько раз небольшими порциями пропилового спирта общим объемом 30 мл. Опускают в стакан магнитный элемент и погружают предварительно промытые дистиллированной водой электроды - стеклянный и хлорсеребряный, чтобы они не касались магнитного элемента и в то же время шарик стеклянного электрода был полностью в растворе. Включают мешалку и подбирают такой режим работы, чтобы при перемешивании не образовалось воронка и шарик стеклянного электрода не оголялся, а все время находился в растворе.

Включают рН-метр и измеряют начальную величину рН раствора. Затем титруют раствором NaOH, прибавляя по 0,2 мл и измеряя рН после каждой порции прибавленного титранта. В начале титрования рН изменяется незначительно, затем в процесс взаимодействия происходит два резких изменения рН (два скачка

титрования), между которыми рН также изменяется мало. Заканчивают титрование, прибавив 6 - 7 порций титранта после второго скачка рН: то есть по достижении ~ 12,5 - 13 ед. рН.

Результаты титрования вносят в таблицу 1.

Таблица 1.

Объем прибавляемого титранта, мл	рН

По данным таблицы строят кривую титрования в координатах рН – V титранта.

Кривая потенциометрического титрования
 $H_2(C_8H_{17})PO_4$ и $H(C_8H_{17})_2PO_4$

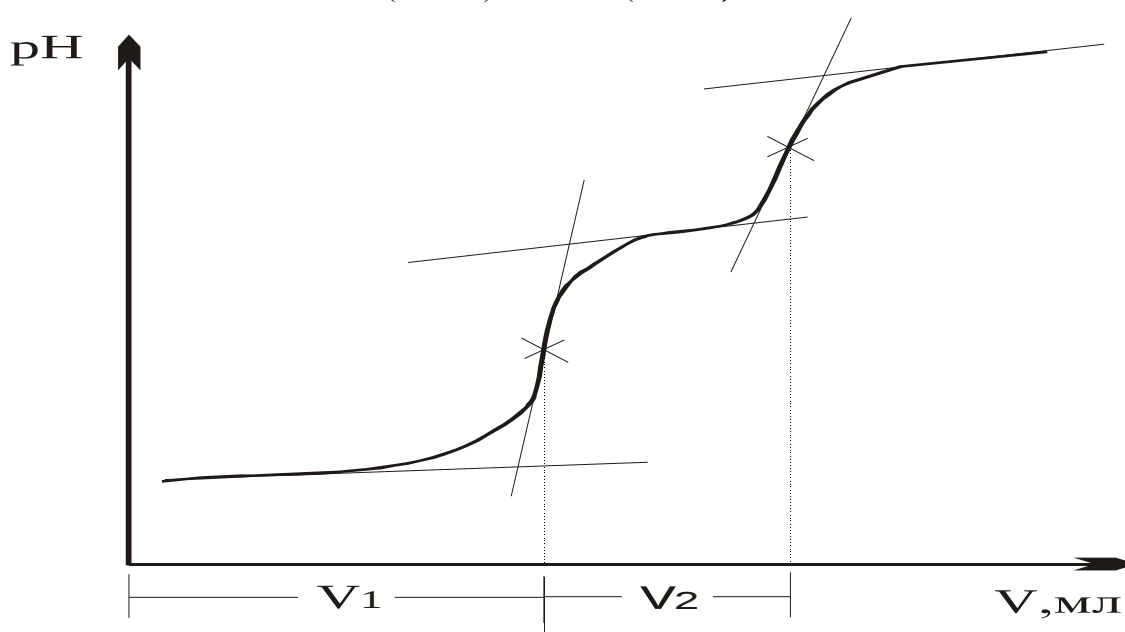
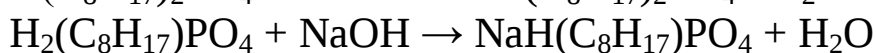
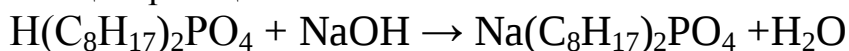


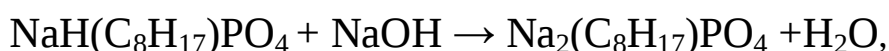
Рис. 3

Первый скачок титрования будет соответствовать двум одновременно протекающим реакциям:



Поэтому объем щелочи V_1 пойдет на нейтрализацию всей одноосновной кислоты и взаимодействие с двухосновной кислотой с образованием однозамещенной соли.

Второй скачок на кривой титрования будет соответствовать реакции:



На которую и пойдет объем щелочи V_2 . Следовательно, объемы титранта, пошедшие на реакцию с $H_2(C_8H_{17})PO_4$ и $H(C_8H_{17})_2PO_4$,

соответственно будут равны: $2V_2$ и $(V_1 - V_2)$. Тогда процентное содержание кислот в анализируемом растворе будет:

$$\% \text{H}_2(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{PO}_4 = \frac{2V_2 \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_2(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{PO}_4} \cdot 100}{1000 \cdot a} \quad (18)$$

$$\% \text{H}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{PO}_4 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot \mathcal{E}_{\text{H}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{PO}_4} \cdot 100}{1000 \cdot a} \quad (19)$$

где $\mathcal{E}_{\text{H}_2(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{PO}_4} = 105$;

$\mathcal{E}_{\text{H}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{PO}_4} = 322$;

a - навеска анализируемой смеси кислот, г.

Результаты анализа показывают преподавателю (лаборанту) и рассчитывают относительную ошибку, величина которой будет определять оценку работы.

2.2.2. Контрольные вопросы.

1. Потенциометрический метод анализа. Основы метода.
2. Прямая потенциометрия, ее возможности и ограничения.
3. На чем основан метод потенциометрического титрования?
4. В чем суть кислотно-основного титрования? Какие вещества можно определять этим методом? Какую величину контролируют в процессе кислотно-основного титрования?
5. Требования к индикаторным электродам и электродам сравнения в потенциометрии.
6. Какие электроды можно применять в качестве индикаторных в кислотно-основном титровании? Дайте их сравнительную характеристику.
7. Какие реакции происходят при титровании в данной работе?
8. Проанализируйте полученную кривую титрования с учетом ионизации анализируемых кислот. Объясните расчеты результатов анализа.
9. Неводное титрование и его возможности.

Список рекомендуемой литературы.

- 1) Крешков А. П. Основы аналитической химии. Ч. 3, М., "Химия", 1970, стр. 36 - 61.
- 2) Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. М., "Химия", 1974, стр. 357 - 409.
- 3) Лопатин Б. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М., "Высшая школа", 1975, стр. 7 - 52
- 4) Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия. М., "Химия", 1977, стр. 410 - 420.
- 5) Д. Скуг, Д. Уэст. Основы аналитической химии. М., "Мир", стр. 415 - 454.

2.3. Осадительное потенциометрическое титрование. Работа № 3.

Осадительное титрование основано на реакции осаждения определяемого вещества (иона) в процессе титрования. При подборе реакции осаждения (титранта) надо руководствоваться требованиями к титриметрическим реакциям и законом, управляющим процессом осаждения, - правилом произведения растворимости. Необходимо создать все условия, чтобы концентрация определяемого (осаждаемого) иона, оставшегося в растворе после осаждения, не превышала 10^{-6} моль/л.

Основным параметром, позволяющим контролировать ход реакции, является концентрация осаждаемого иона или иона осадителя. Потенциометрический контроль реакции, то есть потенциометрическое титрование возможно, если есть возможность подобрать соответствующий индикаторный электрод.

В осадительном титровании индикаторными электродами могут быть мембранные электроды, чувствительные к одному из ионов, участвующих в реакции осаждения, или металлические электроды, чувствительные к собственному (одноименному) иону, если этот ион осаждается или осаждает: серебряный электрод для определения Ag (I), ртутный - для определения Hg (II), медный - для определения Cu (II) и др. Например, серебряный электрод (серебряная проволока или пластина) может служить индикаторным при определении серебра, а также некоторых ионов (Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , CNS^- и др.), образующих малорастворимые соли серебра при титровании их раствором азотнокислого серебра.

Электродом сравнения могут служить каломельный и хлорсеребряный электроды. Если в реакции осаждения участвуют ионы хлора, то для предотвращения диффузии хлорида калия в пробу и уменьшения погрешности электрод сравнения можно поместить в отдельный раствор, соединив его с титруемым солевым мостиком из нитрата калия.

2.3.1. Определение содержания галогенидов в растворе.

Основной задачей данной работы является определение хлоридов и иодидов в растворе при совместном присутствии. Для решения ее проводятся два потенциометрических титрования.

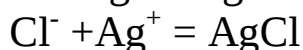
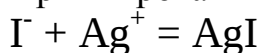
1) титрование раствора AgNO_3 стандартным раствором NaCl для определения концентрации, то есть для стандартизации раствора AgNO_3 ;

2) титрование анализируемого раствора (Cl^- и I^-) раствором AgNO_3 , концентрация которого установлена первым титрованием.

В основе первого титрования лежит реакция:



При титровании смеси иодидов и хлоридов:



Значительная разница PP ($\text{PP}_{\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$, $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,6 \cdot 10^{-10}$) позволяет сделать выводы:

1) вначале титруется I^- с образованием менее растворимого AgI , а затем - Cl^- ;

2) Cl^- начинает осаждаться только тогда, когда I^- будет полностью осажден (оттитрован), и концентрация Ag^+ достигнет величины, необходимой для достижения и превышения PP_{AgCl} : $[\text{Ag}^+] \geq \frac{\text{PP}}{[\text{Cl}^-]}$;

3) получится два четко отдельных скачка на кривой титрования, соответствующие первый – оттитровыванию I^- , второй – Cl^- (рис. 6).

В работе используется серебряный электрод как индикаторный, так как потенциал его определяется концентрацией ионов серебра:

$$\varphi_{\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Ag}^+] \quad (20)$$

$$\varphi_{\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] \quad (21)$$

где $\varphi_{\text{Ag}}^0 = 0,8\text{В}$

$[\text{Ag}^+]$ - концентрация ионов серебра в данный момент титрования, г-ион/л

При титровании раствора AgNO_3 раствором NaCl концентрация ионов серебра уменьшается, и потенциал серебряного электрода будет соответственно уменьшаться. Можно теоретически рассчитать изменение потенциала серебряного электрода (а также э.д.с. гальванического элемента) в процессе титрования, и экспериментально это подтвердить потенциометрическими измерениями.

До прибавления эквивалентного объема NaCl, то есть до точки эквивалентности потенциал серебряного электрода рассчитывается по уравнению (21), где $[Ag^+]$ - концентрация ионов серебра, еще не вступивших в реакцию с хлоридом; в момент эквивалентности, при прибавлении эквивалентного количества осадителя $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{PP_{AgCl}}$ и поэтому

$$\varphi_{Ag} = \varphi_{Ag}^0 + 0,059 \lg \sqrt{PP_{AgCl}}; \quad (22)$$

после точки эквивалентности при избытке осадителя $[Ag^+] = \frac{PP_{AgCl}}{[Cl^-]}$,

где $[Cl^-]$ определяется избытком титранта

$$\varphi_{Ag} = \varphi_{Ag}^0 + 0,059 \lg \frac{PP_{AgCl}}{[Cl^-]} \quad (23)$$

$PP - \text{const}$, поэтому

$$\varphi_{Ag} = \varphi_{Ag}^{0'} + 0,059 \lg \frac{1}{[Cl^-]} = \varphi_{Ag}^{0'} - 0,059 \lg [Cl^-] \quad (24)$$

Кривая титрования будет иметь вид, изображенный на рис. 4.

При титровании галогенида, например Cl, раствором $AgNO_3$ потенциал серебряного электрода будет увеличиваться, так как концентрации ионов серебра возрастает. До точки эквивалентности, когда переведены в осадок еще не все ионы хлора $[Ag^+] = \frac{PP_{AgCl}}{[Cl^-]}$, где $[Cl^-]$ - концентрация непрореагировавших ионов, г - ион/л.

Соответственно потенциал индикаторного электрода находят по уравнению (24). В точке эквивалентности, когда ионы хлора практически будут осаждены, а концентрация ионов серебра станет равной

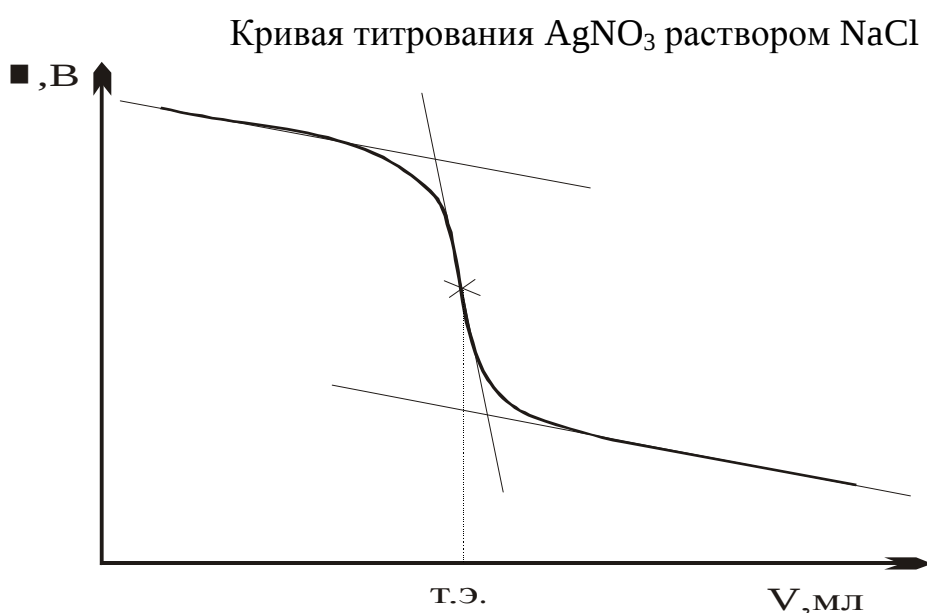


Рис. 4.

концентрации ионов хлора в растворе $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{IP_{AgCl}}$, потенциал индикаторного электрода по уравнению (22). После точки эквивалентности, концентрация ионов серебра будет определяться избытком титранта и φ_{Ag} рассчитывают по (21). Кривая титрования показана на рис. 5.

Кривая титрования хлоридов раствором $AgNO_3$

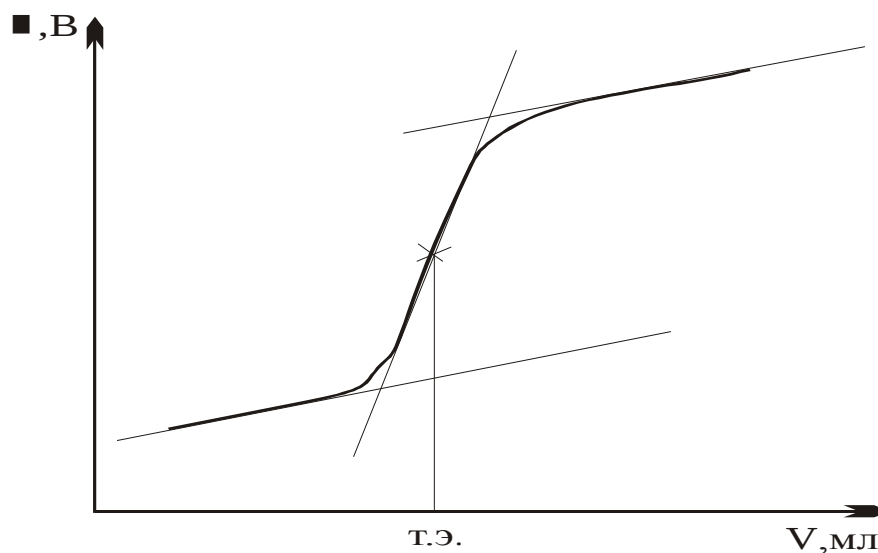


Рис. 5.

При потенциометрическом титровании смеси иодидов и хлоридов получится кривая титрования (рис. 6) с двумя скачками, соответствующими моментам эквивалентности реакций осаждения иодидов и хлоридов.

Кривая титрования иодидов и хлоридов раствором $AgNO_3$

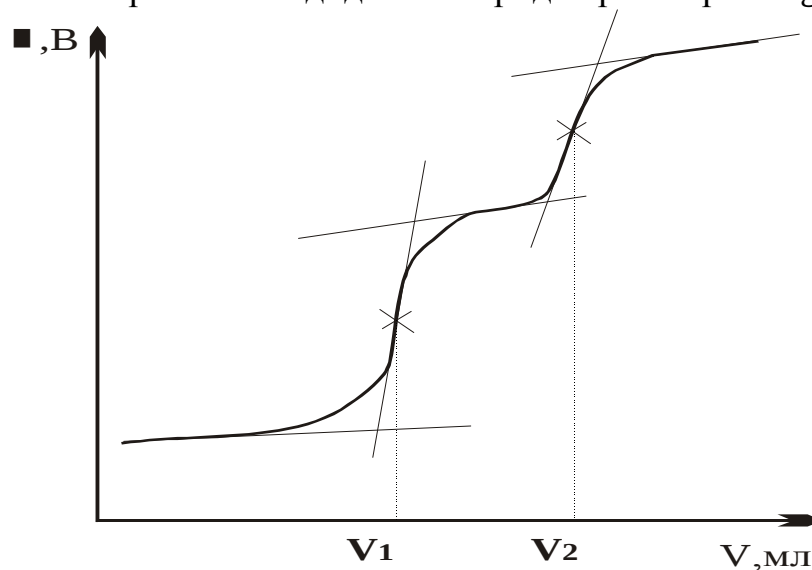


Рис. 6.

Порядок выполнения работы.

До начала работы необходимо:

- 1) подключить измерительный прибор к электросети для прогрева в течение 15 - 20 минут;
- 2) зачистить наждачной бумагой металлическую часть индикаторного (серебряного) электрода и промыть дистиллированной водой весь электрод;
- 3) протереть фильтровальной бумагой и промыть дистиллированной водой электрод сравнения;
- 4) тщательно протереть фильтровальной бумагой и промыть дистиллированной водой магнитный элемент.

Работа состоит из двух частей.

1. Определение методом потенциометрического титрования концентрации раствора AgNO_3 (N_{AgNO_3}).

В чистый стакан для титрования отобрать с помощью бюретки 3 мл раствора AgNO_3 , поместить в стакан магнитный элемент и опустить электроды так, чтобы они не касались магнитного элемента в покое и в дальнейшем при перемешивании раствора. Прилить в стакан дистиллированной воды столько, чтобы рабочие части электродов (металлическая часть индикаторного и место контакта с раствором электрода сравнения) были полностью погружены в раствор. Включить магнитную мешалку и подобрать подходящий режим перемешивания. Включить измерительный прибор и измерить начальную величину э.д.с. полученного гальванического элемента. Затем титровать стандартным раствором NaCl , прибавляя его по 0,2 мл и измеряя э.д.с. после каждой порции прибавленного титранта. Полученные измерения заносят в таблицу. В начале титрования э.д.с. мало изменяется, затем вблизи точки эквивалентности происходит резкое, скачкообразное изменение, после конца скачка опять наблюдаются близкие по значению величины э.д.с. Титровать необходимо до получения 6 - 7 измерений близких по значению величин э.д.с. после конца скачка титрования ($\sim$ до 140 - 150 мВ, т.е. 0,14 - 0,15 В).

2. Определение методом потенциометрического титрования содержания хлоридов и иодидов при совместном присутствии.

Полученный у лаборанта анализируемый раствор, содержащий смесь солей KI и NaCl , титруют раствором AgNO_3 по выше описанной методике. Измерения записывают в таблицу. В отличие от предыдущего титрования здесь должно получиться два скачка титрования, то есть два резких скачкообразных изменения э.д.с. Титрование заканчивают, добавив 6 - 7 порций титранта после конца второго скачка титрования ($\sim$ до 420 - 450 мВ, т.е. до 0,42 - 0,45В).

По полученным данным строят кривые титрования - графические зависимости э.д.с. от объема (V) титранта (рис. 4 - 6). На скачках титрования

находят точки эквивалентности и соответствующие им эквивалентные объемы титрантов, израсходованные на взаимодействие с титруемыми веществами.

Рассчитывают:

Концентрацию AgNO_3 по формуле:

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{N_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}} \quad (25)$$

где N_{NaCl} – концентрация стандартного раствора NaCl , указанная на склянке, н;

V_{NaCl} – объем стандартного раствора NaCl , пошедший на титрование AgNO_3 , мл. (Рис. 4);

V_{AgNO_3} – объем раствора AgNO_3 , отобранный для титрования, 3,00 мл.

Содержание хлор – иона и иона иода в анализируемом растворе рассчитывают по формулам:

$$g_{\text{I}^-} = \frac{V_1 \cdot N_{\text{AgNO}_3} \cdot \mathcal{E}_{\text{I}}}{1000}, \quad (26)$$

$$g_{\text{I}^-} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N_{\text{AgNO}_3} \cdot \mathcal{E}_{\text{Cl}}}{1000}, \quad (27)$$

где V_1 – объем AgNO_3 , пошедший на титрование иодида, соответствующий первому скачку на кривой титрования смеси солей, мл (рис. 6);

V_2 – общий объем AgNO_3 , пошедший на титрование иодида и хлорида, соответствующий второму скачку на кривой титрования смеси солей, мл (рис. 6);

N_{AgNO_3} – концентрация раствора AgNO_3 , рассчитанная по формуле (25);

$\mathcal{E}_{\text{Cl}}$, $\mathcal{E}_{\text{I}}$ – эквиваленты хлора и иода, равные их атомным массам.

Содержание KI и NaCl в анализируемом растворе рассчитывается по формулам:

$$g_{\text{KI}} = \frac{V_1 \cdot N_{\text{AgNO}_3} \cdot \mathcal{E}_{\text{KI}}}{1000} \quad (28)$$

$$g_{\text{NaCl}} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N_{\text{AgNO}_3} \cdot \mathcal{E}_{\text{NaCl}}}{1000}, \quad (29)$$

где $\mathcal{E}_{\text{KI}}$ и $\mathcal{E}_{\text{NaCl}}$ – эквиваленты KI и NaCl , равные их молекулярным массам.

2.3.2. Контрольные вопросы.

1. Потенциометрический метод анализа. Основы метода.
2. Прямая потенциометрия, ее возможности и ограничения.
3. Потенциометрическое титрование. Возможности метода.
4. Осадительное потенциометрическое титрование.
5. Чем руководствоваться при подборе реакции осаждения в титровании?
6. Индикаторные электроды и электроды сравнения в осадительном титровании. Требования к электродам.
7. Возможность дифференцированного определения галогенидов титрованием.
8. Покажите принципы теоретического расчета кривых осадительного титрования.
9. В чем преимущества потенциометрического титрования?

Список рекомендуемой литературы.

1. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. М., "Химия", 1974, гл. X.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. ч. 3, М., "Химия" 1970, стр. 32 - 49, 68.
3. Д. Скуг, Д. Уэст. Основы аналитической химии. М., "Мир", 1979, стр. 450 - 455.
4. Под ред. Алесковского В. Б. Физико-химические методы анализа. Л., "Химия", 1988, стр. 232 - 244.

2.4. Окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование. Работа №4.

В основе окислительно-восстановительного титрования лежит окислительно-восстановительная реакция, то есть реакция обмена электронами между восстановителем и окислителем. Следовательно, этим методом можно определять окислители титрованием восстановителями и восстановители титрованием окислителями.

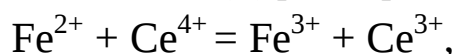
В кислотно-основном и осадительном титрованиях, рассмотренных в предыдущих работах, основным параметром, характеризующим реакцию, является концентрация одного из участвующих в реакции ионов: H^+ - в кислотно-основном и осаждаемого - в осадительном. Поэтому в качестве индикаторного использовались электроды, чувствительные к этим ионам.

В окислительно-восстановительном титровании тоже можно использовать специфические к титруемому или титрующему иону электроды. Но так как окислительно-восстановительная реакция

сопровождается переходом электронов от одного вещества к другому и основной характеристикой реакции является окислительно-восстановительный потенциал системы, изменяющийся в процессе реакции, то в качестве индикаторного электрода используют металлические электроды, служащие для переноса электронов и потенциал которых зависит от окислительно-восстановительного потенциала системы. Эти электроды должны быть инертными по отношению к веществам, участвующим в реакции, химически устойчивыми в кислых и щелочных растворах и иметь высокую электропроводность. Этим требованиям отвечают благородные металлы: платина, золото, палладий и др. Обычно в окислительно-восстановительном титровании используют платиновый электрод.

Каломельный электрод используют как электрод сравнения.

В ходе окислительно-восстановительной реакции, например, при титровании железа(II) раствором соли церия (IV):



после каждого добавления титранта устанавливается равновесие, при котором потенциалы пары окислителя и пары восстановителя равны и определяют потенциал системы

$$\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{сист}} \quad (30)$$

Потенциал каждой пары, согласно уравнению Нернста, определяется соотношением концентраций окисленной и восстановленной форм:

$$\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = \varphi^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\text{Ce}^{4+}}{\text{Ce}^{3+}} \right] \quad (31)$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right] \quad (32)$$

В процессе окислительно-восстановительной реакции происходит изменение концентраций всех компонентов, значит, изменяются и потенциалы $\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$, $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$.

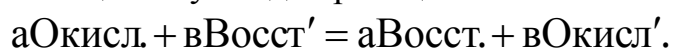
Так как в каждый момент титрования соблюдается равенство этих потенциалов, то для определения потенциала системы можно рассчитывать один из них, для которого легче рассчитать концентрации. До точки эквивалентности удобнее поэтому рассчитывать потенциал пары титруемого вещества, в данном случае $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, после момента эквивалентности потенциал пары вещества титранта $\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$.

В момент эквивалентности потенциал системы

$$\varphi_{\text{т.е.}} = \frac{\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0}{2}, \quad (33)$$

находят решение системы двух уравнений (31, 32) с учетом стехиометрии реакции.

В общем случае для реакции



$$\varphi_{\text{т.е.}} = \frac{a\varphi_{\text{Восст.}}^0 + b\varphi_{\text{Окисл.}}^0}{a + b}, \quad (34)$$

где a , b – стехиометрические коэффициенты, соответственно при окислителе и восстановителе в уравнении реакций.

Таким образом, можно теоретически рассчитать потенциал системы и изменение его для каждого конкретного титрования и построить кривую титрования – графическую зависимость потенциала от объема (количества) прибавляемого титранта, по которой найти скачок титрования и выбрать необходимый индикатор.

Но можно потенциометрически измерять потенциал системы при титровании экспериментально, то есть обойтись без расчетов, и, построив кривую титрования по данным измерений, отражающую динамику реакции, определить точку эквивалентности на скачке титрования и, следовательно, эквивалентный объем титранта, после чего остается только рассчитать количество определяемого вещества по формуле:

$$g_A = \frac{V_B \cdot N_B \cdot \mathcal{E}_A}{1000}, \quad (35)$$

где g_A – масса определяемого вещества, г;

$\mathcal{E}_A$ – эквивалент определяемого вещества;

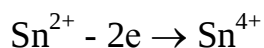
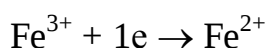
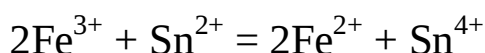
N_B , V_B – соответственно, концентрация (н) и объем (мл) титранта, израсходованного на реакцию с определяемым веществом.

Кроме того, потенциометрическое титрование позволяет дифференцированно определять вещества (окислители или восстановители), находящиеся в смеси. При титровании раствора, содержащего два (и более) восстановителя (окислителя), наблюдается соответствующее количество скачков титрования – два (и более) если между стандартными потенциалами титруемых веществ имеется достаточно большое различие. Если разница составляет более 0,2 В, скачки титрования отчетливо различимы, что позволяет определить содержание каждого компонента.

2.4.1. Определение содержания железа в растворе.

Железо в анализируемых объектах обычно находится в окисленном до Fe(III) состоянии. Поэтому при определении предварительно восстанавливают его до Fe(II), затем титруют окислителем.

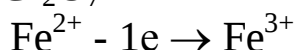
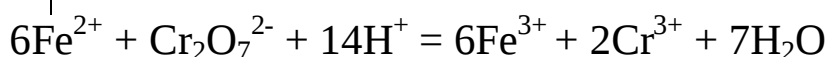
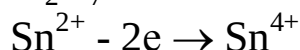
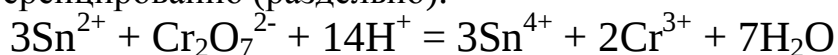
В данной работе для определения содержания железа в растворе FeCl₃ восстанавливают Fe(III) до Fe(II) хлоридом олова, прибавляя его в избытке для полноты восстановления:



А затем титруют Fe(II) раствором окислителя - K₂Cr₂O₇. В титруемом растворе находится два восстановителя - избыточно добавленное олово Sn(II) и Fe(II), поэтому они титруются оба, вначале - Sn(II), так как это более сильный восстановитель $\varphi^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 \text{ В}$, а потом Fe(II)

$$\varphi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}.$$

Большая разница стандартных потенциалов позволяет титровать их дифференцированно (раздельно):



На кривой потенциометрического титрования получается два скачка титрования: первый, соответствующий полному окислению Sn(II), второй - полному окислению Fe(II).

Порядок выполнения работы. До начала работы необходимо:

1. подключить измерительный прибор к электросети для прогрева в течение 15 - 20 минут;

2. электроды и магнитный элемент тщательно промыть дистиллированной водой и протереть фильтровальной бумагой.

К анализируемому раствору хлорида железа, полученному у лаборанта, приливают цилиндром 50 мл раствора HCl (1:1) и из бюретки 5 % раствор SnCl₂ по каплям до обесцвечивания раствора, после чего приливают избыток SnCl₂ в количестве 1 мл. В раствор помещают магнитный элемент и

опускают электроды так, чтобы они не касались магнитного элемента и стенок стакана. Включают электромагнитную мешалку и подбирают режим перемешивания. Включают измерительный прибор и измеряют э.д.с. полученного гальванического элемента. Затем титруют 0,1 н раствором $K_2Cr_2O_7$, приливая его по 0,2 мл. После прибавления каждой порции титранта измеряют э.д.с. (~через 10 секунд). Титрование ведут до тех пор, пока не будут зафиксированы два скачка потенциала и когда дальнейшее прибавление титранта мало будет изменять величину э.д.с. (~до 700 мВ, т.е. до 0,7 В). Первый скачок потенциала будет соответствовать полному окислению Sn^{2+} , второй окислению - Fe^{2+} .

Результаты измерений заносят в таблицу:

Таблица 2

Объем титранта, Мл	Э.д.с., мВ

На основании полученных данных строят кривую потенциометрического титрования в координатах э.д.с. - объем титранта, мл. На первом скачке титрования находят точку эквивалентности, которой соответствует эквивалентный объем титранта V_1 , израсходованный на окисление олова, на втором скачке точку эквивалентности, которой соответствует объем титранта V_2 , израсходованный на титрование $Sn(II)$ и $Fe(II)$.

Содержание железа (г) в анализируемом растворе вычисляют по формуле:

$$g_{Fe} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N_{K_2Cr_2O_7} \cdot \mathcal{E}_{Fe}}{1000}, \quad (36)$$

где $N_{K_2Cr_2O_7}$ - концентрация раствора $K_2Cr_2O_7$, (н);

$\mathcal{E}_{Fe}$ - эквивалент железа, равный его атомной массе.

2.4.2. Контрольные вопросы.

1. Потенциометрический метод анализа. Основы метода.
2. Прямая потенциометрия, ее возможности и ограничения.
3. Потенциометрическое титрование. Области применения.
4. Окислительно-восстановительное титрование. Определяемые вещества и титранты метода.
5. Количественная зависимость потенциала системы от различных факторов.
6. Принципы расчета кривой окислительно-восстановительного титрования. Покажите это на примере титрования железа бихроматом калия.

7. Электроды, применяемые в окислительно-восстановительном титровании.

8. Возможности дифференцированного определения окислителей (восстановителей) при их совместном присутствии.

Список рекомендуемой литературы.

1. Ю. С. Ляликов. Физико-химические методы анализа. М., "Химия", 1974, гл. X.

2. А. П. Крешков. Основы аналитической химии. М., "Химия", 1970, ч. 2, стр. 230 - 239, ч. 3 стр. 36 - 49.

3. Д. Петерс, Дж. Хайс, Г. Хифтье. Химическое разделение и измерение. М., "Химия", 1978, стр. 388 - 398.

4. Под ред. В. Б. Алесковского. Физико-химические методы анализа. М., "Химия", 1988. стр. 232 - 245.

3. Кондуктометрия. Работа № 9.

3.1. Теоретические основы метода.

Метод анализа, основанный на измерении электропроводности, называется кондуктометрическим или кондуктометрией. В зависимости от природы частиц, переносящих электричество, проводники делятся на проводники первого рода - металлы, в которых перенос электричества осуществляется электронами, и проводники второго рода - растворы, в которых перенос электричества осуществляется ионами. В кондуктометрии рассматривают и исследуют именно проводники второго рода.

Способность проводить электрический ток - важнейшее физико-химическое свойство растворов электролитов. Эту способность характеризуют сопротивлением или электрической проводимостью. Электропроводностью раствора W (L) называют величину, обратную его сопротивлению:

$$W = \frac{I}{R} . \quad (37)$$

Единицами измерения электропроводности являются Ом^{-1} и сименс (См). Сопротивление раствора электролита зависит, как и в случае проводников первого рода, от природы и размеров проводника:

$$R = \rho \frac{l}{S} , \quad (38)$$

где ρ - удельное сопротивление, равное сопротивлению столба жидкости объемом в 1 см^3 . Если $l = 1 \text{ см}$, $S = 1 \text{ см}^2$, $\rho = R$;

l - расстояние (см) между электродами, с помощью которых ведется измерение сопротивления раствора;

S - площадь электродов (см²).

Величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью:

$$\kappa = \frac{I}{\rho}, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}. \quad (39)$$

Удельная электропроводность соответствует электропроводности 1 см³ раствора электролита, расположенного между электродами площадью 1 см² и отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см. Удельная электропроводность - величина, позволяющая сравнивать значения электропроводности электролитов, полученные с различными парами электродов. Она зависит от природы электролита, концентрации ионов, их зарядов и температуры. Влияние природы электролита на электропроводность выражается через влияние скорости движения ионов в растворе и их заряды. Влияние концентрации таково: в разбавленных растворах с увеличением концентрации удельная проводимость возрастает; при больших концентрациях ($> 3 - 5 \text{ M}$) κ уменьшается. В случае слабых электролитов это связано с уменьшением степени диссоциации, а в случае сильных электролитов обусловлено возрастанием ионной силы раствора и уменьшением активности ионов. Повышение температуры на 1 °C ведет к увеличению удельной проводимости приблизительно на 2 %, что связано в основном с увеличением скорости движения ионов. Для исключения этого влияния при точных измерениях температуру раствора поддерживают постоянной. Удельная электропроводность, отнесенная к числу грамм-эквивалентов в 1 мл раствора, называется эквивалентной электропроводностью λ :

$$\lambda = \kappa/n, \quad (40)$$

где n - число грамм-эквивалентов в 1 мл раствора.

Если концентрация электролита (c) выражена в грамм-эквивалентах на 1000 мл раствора, тогда в 1 мл содержится $c/1000$ грамм-эквивалентов.

В этом случае эквивалентная проводимость будет равна:

$$\lambda = \kappa \frac{1000}{c}, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2/\text{Г-экв}. \quad (41)$$

Эквивалентная электропроводность возрастает с уменьшением концентрации электролита и при бесконечном разбавлении, когда $c \rightarrow 0$, достигает некоторого предельного значения λ_{∞} , которое определяется только подвижностями ионов:

$$\lambda_{\infty} = u_+ + u_- \quad (42)$$

Подвижности ионов u_+ , u_- - это абсолютные скорости движения ионов, выраженные в единицах проводимости:

$$u_+ = F \cdot v_+, \quad (43)$$

$$u_- = F \cdot v_-, \quad (44)$$

где F - число Фарадея;

v_+ , v_- - абсолютные скорости ионов, то есть скорости движения ионов при градиенте потенциала 1 В/см.

Влияние температуры на λ проявляется через изменение подвижности ионов с изменением температуры.

Подвижности большинства ионов определены и являются справочными данными, что позволяет рассчитывать электропроводность любого раствора с достаточной точностью и предвидеть характер изменения электропроводности в процессе титрования.

Из вышесказанного об удельной проводимости, учитывая, что

$$W = \kappa \frac{S}{l}, \quad (45)$$

следует

$$W = K'(C_+ Z_+ U_+ + C_- Z_- U_-) \frac{S}{l}, \quad (46)$$

где C_+ , C_- - концентрации катиона аниона в моль/л.

Для данной пары электродов $\frac{S}{l} = \text{const}$ и поэтому можно записать:

$$W = K(C_+ Z_+ U_+ + C_- Z_- U_-) \quad (47)$$

Когда в растворе присутствует несколько электролитов, уравнение приобретает вид:

$$W = K \sum_{i=1}^n c_i z_i u_i \quad (48)$$

Уравнение справедливо для разбавленных растворов. С ростом концентрации, то есть с ростом ионной силы, справедливость этого соотношения уменьшается в связи с уменьшением коэффициентов активности, а значит активных концентраций ионов.

В процесс электропроводности вносят свой вклад все заряженные частицы, находящиеся в растворе, поэтому кондуктометрический метод малоизбирательный, неспецифический метод анализа.

Однако кондуктометрия имеет свои области применения и обладает целым рядом достоинств и преимуществ.

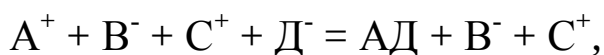
Прямой кондуктометрический метод анализа основан на зависимости проводимости от концентрации. Построив график зависимости электропроводности от концентрации стандартных растворов электролита и измерив, электропроводность анализируемого раствора, можно по графику

найти его концентрацию. Метод обладает высокой точностью, простотой измерения и удобен для автоматизации контроля. Необходимо только помнить, что вследствие неспецифичности измеряемой величины малейшие примеси влияют на электропроводность, искажая результаты. Однако этот недостаток метода тоже иногда используется в анализе, например, при контроле качества дистиллированной воды, контроле очистки питьевой воды, сточных вод, при контроле операций промывки осадков, регенерации ионитов и др. Методом прямой кондуктометрии проводят оценку речных и морских вод, определяют степень минерализации и необходимое разбавление минеральных вод в курортных зонах, анализируют солевые растворы в различных производствах, определяют содержание серной или уксусной кислот в их концентрированных растворах (так как безводные H_2SO_4 и CH_3COOH почти не проводят ток и электропроводность сильно увеличивается в зависимости от содержания воды), определяют CO_2 в элементном анализе и в печных газах, измеряя электропроводность растворов-поглотителей и во многих других случаях.

В растворах, содержащих один электролит, с помощью кондуктометрических измерений можно определять и некоторые индивидуальные характеристики электролитов, такие как подвижности ионов, числа переноса, константы диссоциации слабых электролитов, константы нестойкости и величины произведения растворимости. Кондуктометрические измерения применяют для исследования кинетики химических реакций, если в реакции участвуют ионы и изменение электропроводности соответствует скорости реакции.

Большое практическое применение получил косвенный кондуктометрический метод - кондуктометрическое титрование, в котором точка эквивалентности устанавливается по изменению проводимости. В процессе титрования в результате протекающих в растворе химических реакций изменяется число и тип ионов и во многих случаях за ходом титрования можно следить, измеряя электропроводность раствора через равные промежутки времени.

Большинство кондуктометрических титрований основано на реакции:



Где АД может быть нерастворимым или малодиссоциированным соединением. Следовательно, в процессе титрования происходит замещение ионов A^+ ионами C^+ и в зависимости от того, выше или ниже подвижность ионов C^+ по сравнению с ионами A^+ , происходит повышение или понижение электропроводности раствора в начале титрования - до точки эквивалентности.

Рассмотрим титрование кислоты HCl раствором NaOH :



До начала титрования электропроводность раствора определяется ионами H^+ и Cl^- . В ходе титрования концентрация ионов Cl^- остается постоянной и на изменение проводимости раствора не влияет, а высокоподвижные ионы H^+ ($u_{\text{H}^+} = 349,8$) связываются в молекулы H_2O и заменяются на Na^+ ($u_{\text{Na}^+} = 50,1$). При этом электропроводность раствора заметно уменьшается, так как подвижность ионов Na^+ составляет только 1/7 от подвижности ионов гидроксония. Когда практически все ионы H^+ будут связаны, добавление титранта после точки эквивалентности приводит к увеличению концентрации ионов Na^+ и OH^- ($u_{\text{OH}^-} = 198,0$) и электропроводность резко возрастает (рис. 7).

Кривая кондуктометрического титрования
хлористоводородной кислоты раствором гидроксида натрия.

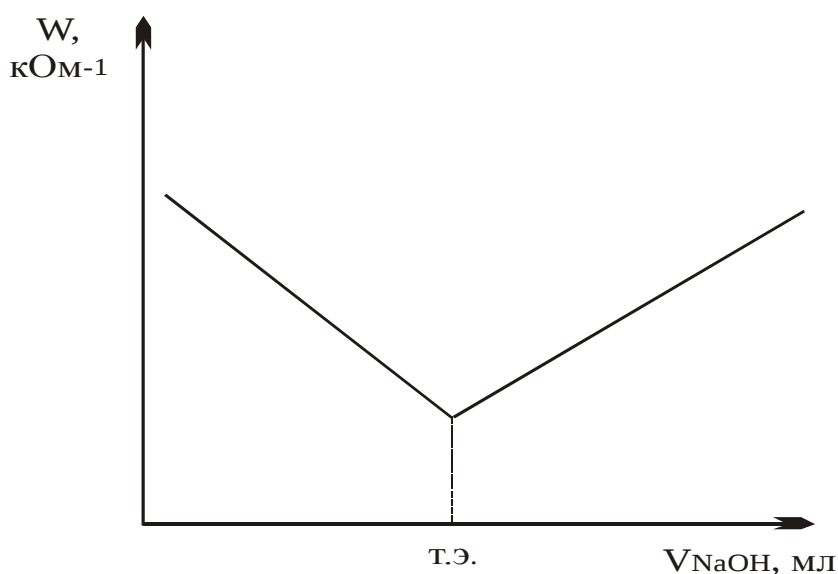


Рис. 7.

Такой тип кривой титрования получается при титровании сильных кислот сильными основаниями (так же как и при титровании сильного основания сильной кислотой) и во всех других случаях, когда более подвижный ион при титровании заменяется в растворе менее подвижным.

Если при титровании заменяющие друг друга ионы имеют близкие по значению подвижности, электропроводность до точки эквивалентности будет практически неизменна, а затем избыток титранта вызовет ее резкое увеличение (рис. 8).

Кривая кондуктометрического титрования
нитрата серебра хлоридом бария.

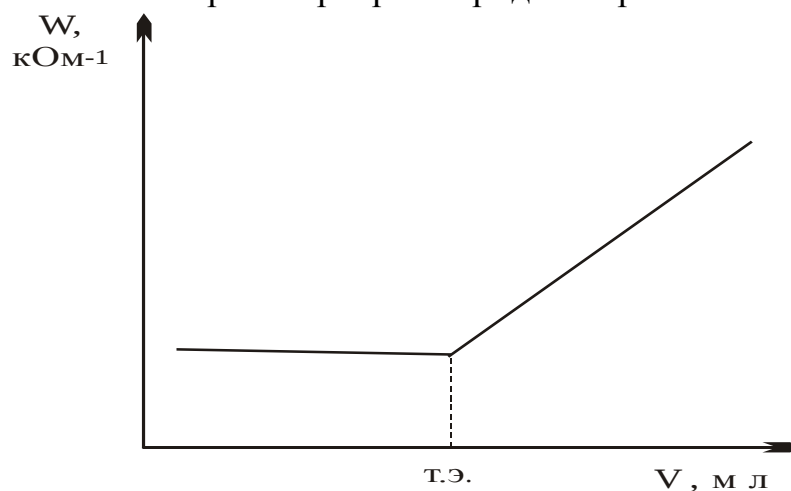


Рис. 8.

Наконец, при титровании проводимость раствора до точки эквивалентности и за этой точкой может возрастать. Это происходит во всех случаях, когда менее подвижный ион заменяется в ходе реакции на более подвижный (рис. 9).

Кривая титрования сульфата натрия
гидроксидом бария.

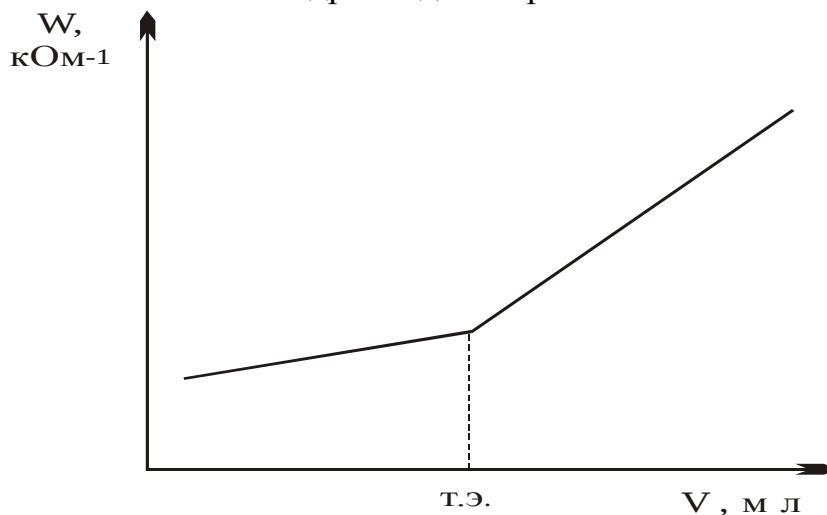
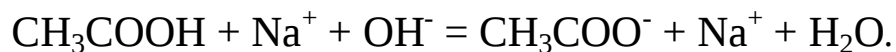


Рис. 9.

В рассмотренных выше примерах соединения, принимающие участие в реакциях, почти полностью диссоциированы.

При титровании слабых электролитов необходимо учитывать степень диссоциации.

Рассмотрим титрование уксусной кислоты гидроксидом натрия:



Несмотря на то, что в ходе реакции сильно подвижный H^+ - ион заменяется менее подвижным ионом Na^+ , электропроводность раствора до точки эквивалентности увеличивается в связи с тем, что вместо слабого электролита (степень диссоциации $\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,013$) образуется сильный электролит - ацетат натрия. До точки эквивалентности повышение электропроводности будет незначительным, а за ней, когда в раствор будут введены избыточные ионы Na^+ и OH^- , наступит резкое увеличение электропроводности. Гидролиз соли, образующейся при титровании, уменьшает диссоциацию слабой кислоты, вследствие чего вначале проводимость раствора может падать и это отражается на кривой титрования (рис. 10).

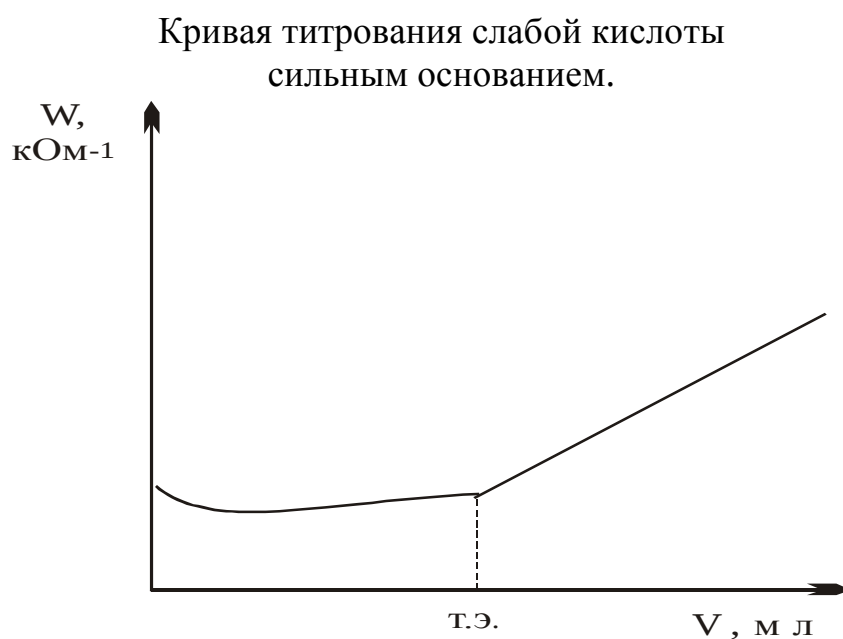
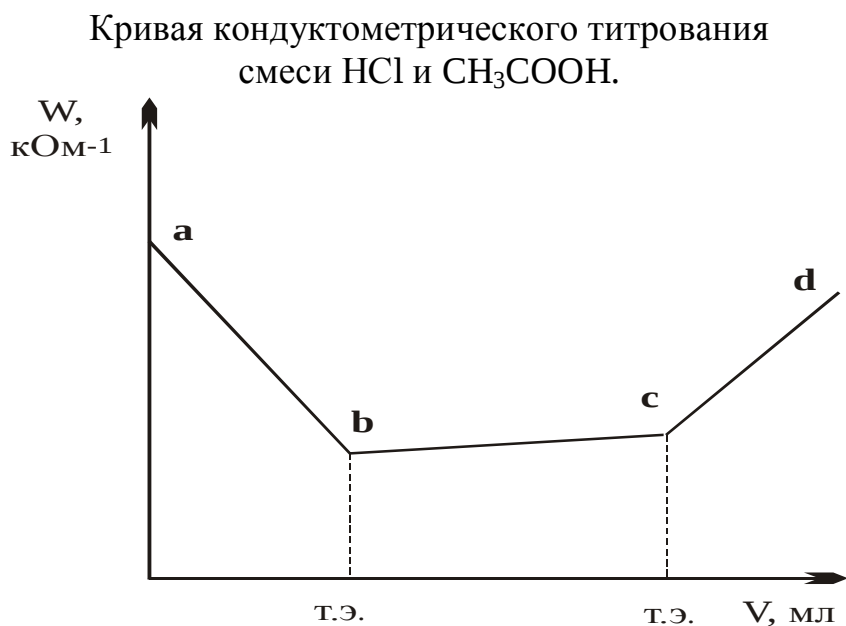


Рис. 10.

Кондуктометрическое титрование пригодно также для дифференцированного определения компонентов в смесях. На рис. 11 показана кривая титрования смеси соляной и уксусной кислот.



Участок ab соответствует титрованию соляной кислоты, bc - уксусной, cd - избытку NaOH ; точки b и c - точки эквивалентности, соответствующие нейтрализации HCl и CH_3COOH .

Вблизи точек эквивалентности кривые кондуктометрического титрования почти всегда отклоняются от линейной зависимости, которая наблюдается для точек, удаленных от действительной конечной точки титрования. Поэтому обычно соединяют несколько точек до и после точки эквивалентности прямыми линиями и по точке пересечения этих прямых находят конечную точку титрования (рис. 12). Как видно из рассмотренных примеров, большое значение имеют подвижности ионов, знание которых с учетом силы электролитов и химического равновесия дает возможность предвидеть возможность предполагаемого титрования и объяснить характер кривой титрования.

Для определения количественного содержания веществ кондуктометрическим титрованием используются реакции кислотно - основного взаимодействия, реакции образования малорастворимых соединений и реакции комплексообразования.

Кондуктометрическое титрование расширяет область применения титриметрического анализа, позволяя титровать окрашенные и мутные растворы, где применение химических индикаторов невозможно. Более точно устанавливается конечная точка при титровании слабых электролитов, в том числе и слабых кислот и оснований, возможно дифференцированное определение веществ в смесях.

Кривая титрования сильной кислоты
сильным основанием.

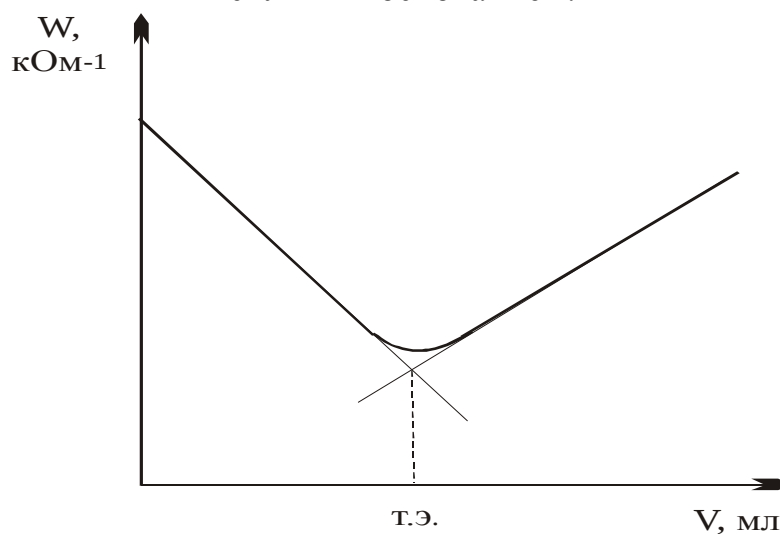


Рис. 12.

Одним из основных преимуществ кондуктометрического обнаружения конечной точки титрования является то, что его можно применять для титрования сильно разбавленных растворов. Метод позволяет определять концентрации от 10^{-1} до 10^{-6} М. Относительная ошибка определения в большинстве случаев находится в пределах 0,1 - 2 % в зависимости от определяемых концентраций.

Для кондуктометрического титрования требуется довольно простая аппаратура. Обычная установка состоит из электродов, погруженных в раствор, который соответствующим образом перемешивается; электроды соединены с измерительным мостиком. Для добавления титранта используется бюретка.

Кондуктометрические измерения сводятся к измерению сопротивления раствора. Измерения проводят с помощью моста Кольрауша, аналогичного мостику Уитстона, с той лишь разницей, что для предотвращения электролиза исследуемого раствора и поляризации электродов применяют переменный ток. Мостовые измерения дают большую точность, однако вследствие необходимости уравнивания, не являются непрерывными и относительно длительны. Поэтому для серийных анализов применяют показывающие (цифровые и стрелочные) приборы. Принцип их работы основан на том, что падение напряжения замеряется на рабочем сопротивлении, которое вызывает изменение тока в зависимости от сопротивления ячейки (раствора). Electroдами служат платиновые пластины, покрытые тонким слоем платиновой черни. Платинирование значительно увеличивает поверхность электродов и уменьшает их поляризацию. Электроды закреплены в специальной обойме так, что расстояние между ними постоянно. Так как в кондуктометрическом титровании имеет значение не абсолютная величина электропроводности, а

изменение ее в процессе титрования, нет необходимости знать площадь поверхности электродов (S) и расстояние (l) между ними.

3.2. Определение содержания кислот методом кондуктометрического титрования.

В данной работе надо провести три анализа (титрования):

1. сильной HCl кислоты;
2. слабой уксусной кислоты;
3. смеси кислот HCl и CH_3COOH .

Титрантом во всех случаях является раствор NaOH .

При кондуктометрическом титровании исключительно важное значение имеет выбор концентрации титранта. Очень концентрированные растворы дают большую ошибку за счет неточности самого титрования, а очень разбавленные дают пологие кривые, на которых определение точки эквивалентности затруднительно. Учитывая эти факторы и изменение объема раствора в процессе титрования для уменьшения влияния разбавления на проводимость используют титранты, концентрация которых в 10 - 20 раз выше концентрации анализируемых растворов.

Титрование во всех трех случаях ведут следующим образом. Полученный для анализа раствор помещают в сосуд для титрования, куда опускают электроды. В раствор добавляют дистиллированной воды, чтобы уровень раствора был на 1 - 2 см выше электродов. Титрование ведут при постоянном перемешивании, прибавляя титрант по 0,5 мл. Измерения проводят с помощью универсального цифрового измерителя, на цифровом табло которого появляются значения сопротивления. Измерения снимают каждый раз через 5 - 10 секунд после прибавления очередной порции титранта.

Титрование заканчивают, когда прибавлено в первом случае 7 мл титранта, во втором - 8 мл и в третьем - 14 - 15 мл.

Результаты измерений заносят в таблицу 3.

Таблица 3.

Номер опыта	Объем прибавляемого титранта NaOH , мл	Сопротивление раствора R , кОм	$\frac{1}{R} = W$, кОм^{-1}

По результатам титрования во всех трех случаях строят графики зависимости электропроводности от объема прибавляемого титранта. То есть, на оси абсцисс откладывают число миллилитров прибавляемого титранта, а на оси ординат - соответствующие величины электропроводности. Получатся кривые титрования, изображенные на рис. 7, 10, 11, построенные в координатах электропроводность - объем титранта.

На основании полученных кривых титрования рассчитывают содержание кислот во всех растворах и их концентрации в первых двух случаях:

$$g_{\text{к-ты}} = \frac{V_{\text{NaOH}} N_{\text{NaOH}} \mathcal{E}_{\text{кисл}}}{1000}, \quad (49)$$

$$N_{\text{к-ты}} = \frac{V_{\text{NaOH}} N_{\text{NaOH}}}{V_{\text{кисл.}}}, \quad (50)$$

где $g_{\text{к-ты}}$ - определяемое содержание кислоты, г;

V_{NaOH} - объем титранта, пошедшего на титрование в момент эквивалентности, мл;

N_{NaOH} - нормальность раствора титранта, н;

$\mathcal{E}_{\text{кисл.}}$ - эквивалентная масса определяемой кислоты.

Полученные результаты показывают лаборанту и рассчитывают ошибку определения.

Примечание. Если измерения проводят с помощью кондуктометра, шкала которого показывает величины электропроводности, то в табл. 3 вместо R будет величина W.

3.2.1. Контрольные вопросы.

1. Сущность кондуктометрического метода анализа.
2. Характеристики электропроводности раствора.
3. Понятие об удельной и эквивалентной проводимости.
4. Факторы, влияющие на проводимость растворов электролитов.
5. Прямая кондуктометрия. Область применения прямой кондуктометрии. Достоинства метода.
6. Кондуктометрическое титрование. Области применения. Преимущества метода.
7. Привести примеры кондуктометрических титрований. Объяснить характер кривых титрования.
8. Факторы, влияющие на характер кривых титрования.
9. Как по кривым кондуктометрического титрования определяют количественное содержание электролитов?
10. Измерение проводимости растворов электролитов. Электроды, применяемые в кондуктометрии.

Список рекомендуемой литературы.

1. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. 1974, гл. IX.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. т. 3, 1970, с. 72 - 112.
3. Лопатин Б. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. 1975, с. 88 - 95.
4. Барковский В. Ф., Гораденцева Т. Б., Топорова Н. Б. Основы физико-химических методов анализа. 1983, с. 87 - 100.