

ГОУ ВПО "КЕМЕРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"

Кафедра аналитической химии

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

**Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Аналитическая химия»
для студентов 2 курса химического факультета**

Кемерово 2004

Составители:

доценты кафедры аналитической химии к.х.н. Шрайбман Г. Н.,
к.х.н. Серебренникова Н. В., ст. преподаватель кафедры аналитической химии
Халфина П.Д.

Потенциометрическое титрование: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Аналитическая химия» для студентов 2 курса химического факультета/ ГОУ ВПО "Кемеровский государственный университет; сост. Г. Н. Шрайбман, Н.В. Серебренникова, П.Д. Халфина. - Кемерово, 2004. -

В настоящем пособии приведена в кратком виде сущность метода потенциометрического титрования, включены описания 4 лабораторных работ для определений по методам кислотно-основного, окислительно-восстановительного и осадительного титрования с использованием разных индикаторных электродов. Студенты знакомятся с принципами измерения ЭДС и аппаратурой двух видов для этих целей: рН-метром и потенциометром постоянного тока. Приведены контрольные вопросы к теоретической части и каждой из работ.

Методические указания предназначены для выполнения лабораторного практикума в соответствии с программой курса «Аналитическая химия» и могут быть полезны при выполнении курсовой работы студентами второго курса химического факультета.

Рассмотрено
на заседании кафедры
аналитической химии
_____ 2004 г.

Зав. кафедрой АХ,
д.х.н., проф. В. А. Невоструев

Утверждено
методической комиссией
химического факультета
_____ 2004 г.

Председатель методкомиссии,
к.х.н., доцент Н.В. Серебренникова

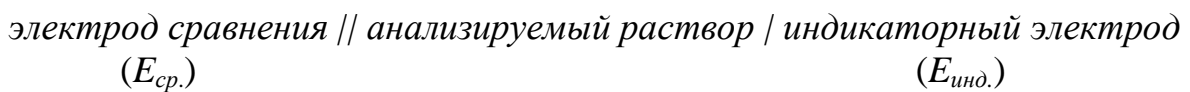
СОДЕРЖАНИЕ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	4
1.1. Сущность потенциометрического метода анализа	4
1.2. Индикаторные электроды и электроды сравнения	5
Индикаторные электроды.....	6
Электроды сравнения.....	9
Электрохимическая ячейка (гальванический элемент).....	10
1.3. Аппаратура и техника измерений в потенциометрии	11
Компенсационный метод измерения ЭДС.....	12
1.4. Способы установления точки эквивалентности	14
Контрольные вопросы.....	16
2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	16
Работа 2.1. Определение хлороводородной и борной кислот	18
при их совместном присутствии в растворе	18
Подготовка <i>pH</i> -метра к работе и проведение измерений.....	19
Стеклянный электрод для измерения <i>pH</i>	21
Контрольные вопросы.....	26
Работа 2.2. Определение кобальта (II) в растворе потенциометрическим окислительно-восстановительным титрованием.....	28
Потенциометр постоянного тока высокоомный <i>P-307</i> . Измерение ЭДС..	29
Контрольные вопросы.....	32
Работа 2.3. Определение свинца (II) в растворе потенциометрическим титрованием по методу осаждения	33
Контрольные вопросы.....	35
Работа 2.4. Определение иодидов и хлоридов в растворе	36
при их совместном присутствии	36
Контрольные вопросы.....	38
ЛИТЕРАТУРА	39

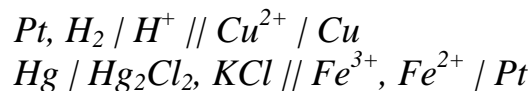
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Сущность потенциометрического метода анализа

Потенциометрические методы анализа основаны на измерении равновесной разности потенциалов между двумя электродами, один из которых является *индикаторным (или рабочим)*, другой – *электродом сравнения*. Равновесный потенциал *индикаторного электрода* зависит от концентрации (точнее – активности) анализируемого компонента в растворе. Для измерения разности потенциалов (ЭДС) собирают электрохимическую ячейку, включающую *гальваническую цепь* из двух полуэлементов:



Например:



При погружении двух электродов в анализируемый раствор возникающая разность потенциалов составляет электродвижущую силу гальванической цепи, которая измеряется практически в отсутствие тока:

$$\text{ЭДС} = |E_{\text{ср.}} - E_{\text{инд.}}| \quad (1)$$

Измерительными устройствами в данном методе анализа служат потенциометры разных типов.

Потенциометрические методы анализа можно применять в соответствии с уравнением Нернста для определения активности (концентрации) компонента в растворе (*прямая потенциометрия*), а также для индикации точки эквивалентности в процессе титрования (*потенциометрическое титрование*).

В *потенциометрическом титровании* индикация точки эквивалентности проводится по резкому скачку величины измеряемой ЭДС, которая изменяется благодаря изменению равновесного потенциала индикаторного электрода ($E_{\text{инд.}}$) в результате химической реакции с участием потенциалопределяющего компонента. Величина скачка связана с заменой одной потенциалопределяющей реакции, протекающей до точки эквивалентности, на другую после ее достиже-

ния. Кривые титрования, построенные в координатах ЭДС (мВ) – объем титранта (мл), аналогичны расчетным кривым титрования в разных методах титриметрии с использованием индикаторов.

Метод потенциометрического установления точки эквивалентности по своим возможностям превосходит титриметрические методы с применением цветных индикаторов. Он *обладает большей точностью, чувствительностью, позволяет анализировать окрашенные и мутные растворы, допускает возможность дифференцированного определения веществ в одном растворе и позволяет автоматизировать процесс титрования*. Как и в обычном титриметрическом анализе, в потенциометрическом титровании используются реакции нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления. Требования к реакциям титрования те же, что и при химической индикации: высокая скорость прямой реакции; строгая стехиометричность и практическая необратимость, отсутствие побочных реакций.

Для проведения потенциометрического титрования, прежде всего, подбирают подходящий индикаторный электрод, электрод сравнения и тип электрохимической ячейки (*с переносом или без переноса*).

1.2. Индикаторные электроды и электроды сравнения

Возникновение электродного потенциала связано с электрохимическим процессом на границе раздела «металл – раствор». Это явление происходит, например, при погружении металла в раствор собственной соли, или индифферентного электрода из благородного металла в раствор, содержащий окислительно-восстановительную (редокс) пару:



При установлении динамического равновесия типа (2) или (3) (потенциалопределяющие реакции), т.е. при существовании сбалансированного обмена зарядами между электродом и раствором, электрод приобретает равновесный потенциал E . Зависимость равновесного потенциала электрода от активности

потенциалопределяющих компонентов редокс - систем математически выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К); F -число Фарадея (96490 Кл/моль); T – абсолютная температура (К); E - равновесный потенциал; E^0 – стандартный потенциал редокс-пары, равный E , когда $a_{Ox} = a_{Red} = 1$.

После подстановки постоянных величин и переходя к десятичным логарифмам, получаем коэффициенты 0,059 при 25⁰ С и 0,058 при 20⁰ С. Тогда уравнение Нернста при 25⁰ С можно представить в виде:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (5)$$

При использовании общих (аналитических) концентраций окисленной и восстановленной форм (c_{Ox} и c_{Red}) с учетом известных соотношений, выраженных через коэффициенты активности γ_{Ox} , γ_{Red} и молярные доли α_{Ox} , α_{Red} компонентов полуреакции

$$\begin{aligned} a_{Ox} &= \gamma_{Ox} [Ox] & a_{Red} &= \gamma_{Red} [Red] \\ [Ox] &= \alpha_{Ox} c_{Ox} & [Red] &= \alpha_{Red} c_{Red}, \end{aligned}$$

уравнение (5) можно записать в следующем виде:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{Ox} \alpha_{Ox}}{\gamma_{Red} \alpha_{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \quad (6)$$

Сумма первых двух членов в уравнении (6) представляет собой *формальный потенциал* $E_{Ox/Red}^{0'}$, применимый к данным условиям. Он равен равновесному потенциалу при общих концентрациях окисленной и восстановленной форм, равных 1. Коэффициент γ зависит от ионной силы раствора, а коэффициент α - от концентрации компонентов, сохраняющих свою степень окисления, но реагирующих с участниками потенциалопределяющей реакции.

Индикаторные электроды.

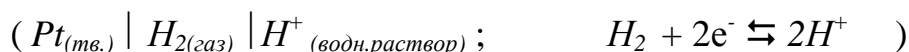
Для проведения потенциометрического титрования прежде всего подбирают подходящий индикаторный электрод. Выбор индикаторного электрода основывается на существовании зависимости потенциала электрода от концен-

трации титруемых ионов или от концентрации реагента, который вступает в химическую реакцию с определяемым ионом, т. е. один из участников реакции титрования должен являться участником электродного процесса. Помимо этого требования, необходимо, чтобы электрод обладал химической инертностью по отношению к другим компонентам анализируемого раствора, а его потенциал должен быть воспроизводимым и устанавливаться достаточно быстро.

В потенциометрии используют металлические (инертные, I и II рода) и мембранные электроды.

1. **Инертные или редокс-электроды** представляют собой благородный металл (*Pt, Au, Pd, Ir*), погруженный в раствор, содержащий компоненты редокс-пары. Потенциал такого электрода определяется окислительно-восстановительными свойствами компонентов потенциалоопределяющей реакции и их концентрацией согласно уравнениям (3), (5) и (6).

Если в равновесии участвуют компоненты газовой фазы, то равновесный потенциал электрода зависит и от давления газа. Примерами таких *газовых электродов* являются кислородный и водородный электроды. Равновесный (реальный) потенциал водородного электрода



при постоянных температуре и давлении газа 1 атм (101,3 кПа) зависит от *pH* раствора:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{H^+}^2 = -0,059pH \quad (7)$$

В стандартных условиях (25⁰ С, 1 атм, $a(H^+) = 1$) он принят за 0,000 В – *стандартный водородный электрод*. Несмотря на удобную зависимость равновесного потенциала водородного электрода от *pH* раствора, в лабораторной практике кислотно-основного титрования он используется редко из-за проблем работы с газообразным водородом.

2. **Электроды I рода** представляют собой металл, погруженный в раствор собственных ионов. Согласно реакции (2) их потенциал определяется активностью катиона (например, Ag^+ для серебряного электрода):

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (8)$$

3. К *электродам II рода* относятся металлические электроды, покрытые пленкой малорастворимого электролита, в состав которого входит металл и анион, в раствор которого погружен электрод. Потенциал электродов II рода определяется активностью аниона X :



$$E = E_{MX/M, X^-}^0 + 0,059 \lg 1/a_{X^-} = E_{MX/M, X^-}^0 - 0,059 \lg a_{X^-} \quad (10)$$

Примерами индикаторных электродов II рода являются хлорсеребряный и каломельный электроды. Более широко они используются в качестве электродов сравнения.

4. В *мембранных электродах* потенциалоопределяющая реакция включает и разность потенциалов на границе раздела фаз, и равновесие ионного обмена между подвижным ионом мембраны и раствора. Мембрана разделяет исследуемый раствор и вспомогательный внутренний раствор. Потенциал мембранного электрода зависит от активности *основного иона* и состава раствора. При отсутствии мешающих ионов, конкурирующих с основным ионом (заряд z_i) в реакции ионного обмена в мембране, потенциал электрода определяется уравнением Доннана:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i \quad (11)$$

При наличии мешающих ионов равновесный потенциал мембранного электрода зависит и от их активностей (уравнение Никольского-Эйземана):

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i + \sum_j k_{ij} a_j^{z_i/z_j}), \quad (12)$$

где E_M^0 – постоянная при данных условиях величина, определяемая свойствами (строением, толщиной) мембраны; k_{ij} – *потенциометрический коэффициент селективности* i -того иона по отношению к j -иону.

Электродная реакция: $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$.

Величина потенциала такого электрода зависит от $ПП^T_{AgCl}$ (K^0_S) и активности аниона, ее легко связать с потенциалом серебряного электрода I рода:

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059 \lg a_{Ag^+}; \quad a_{Ag^+} = \frac{ПП^T_{AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059 \lg \frac{ПП^T_{AgCl}}{a_{Cl^-}} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059 \lg ПП^T_{AgCl} - 0,059 \lg a_{Cl^-}$$

$$E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059 \lg ПП^T_{AgCl} = E^0_{Ag,AgCl/Cl^-}$$

Отсюда:

$$E = E^0_{AgCl/Ag,Cl^-} - 0,059 \lg a_{Cl^-} \quad (13)$$

Аналогично потенциал каломельного электрода $(Pt)Hg|Hg_2Cl_2 | Cl^-$ с электродной реакцией $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$ зависит от активности ионов Cl^- :

$$E = E^0_{Hg_2Cl_2/2Hg,2Cl^-} - 0,059 \lg a_{Cl^-} \quad (14)$$

Равновесные потенциалы насыщенных электродов сравнения (использован насыщенный раствор KCl) при 25^0 С составляют, соответственно:

$$E_{AgCl/Ag,Cl^-} = 0,222 \text{ В} \quad \text{и} \quad E_{Hg_2Cl_2/2Hg,2Cl^-} = 0,242 \text{ В.}$$

Электрохимическая ячейка (гальванический элемент)

При составлении исследуемой электрохимической ячейки индикаторный электрод и электрод сравнения могут быть погружены в один и тот же раствор (ячейка *без переноса*), если состав раствора позволяет выполнять электродам свое назначение. В этом случае равновесие устанавливается быстрее и ЭДС гальванического элемента выражается уравнением (1).

В электрохимических ячейках *с переносом* электроды погружают в два разных раствора, контакт между которыми осуществляют либо через пористую перегородку, либо, в лабораторной практике, с помощью *солевого мостика* – *электролитического ключа*. Он представляет собой стеклянную U-образную трубку, заполненную набухшими агар-агаром (или желатином), пропитанным насыщенным раствором сильного индифферентного электролита: KCl , KNO_3 ,

NH_4NO_3 . На границе раздела двух электролитов вследствие различия в подвижностях ионов возникает потенциал *жидкостного соединения* или *диффузионный потенциал* (E_d) величиной от долей милливольт до десятков милливольт. Тогда величину ЭДС выражают:

$$ЭДС = E_{ср.} - E_{инд.} + E_d \quad (15)$$

Солевой мостик позволяет снизить и практически исключить величину E_d , особенно при использовании электролита с примерно одинаковыми подвижностями катиона и аниона.

1.3. Аппаратура и техника измерений в потенциометрии

ЭДС электрохимической ячейки в потенциометрии необходимо измерить в условиях выполнения уравнения Нернста, то есть потенциалы электродов должны быть равновесными. Для этого необходимо обеспечить отсутствие протекания тока в цепи с измерительной ячейкой во избежание поляризации электродов и искажения результатов. Измерение ЭДС практически в отсутствие тока осуществляется в приборах – потенциометрах различных типов.

Классическим методом измерения ЭДС в отсутствие тока является *компенсационный метод*. Компенсационный метод измерения ЭДС с использованием компенсационной схемы Поггендорфа используется в высокоомных потенциометрах постоянного тока типа Р-300, Р-307, которые могут работать с металлическими электродами. В этом методе измеряемая ЭДС сравнивается с регулируемой ЭДС от внешнего источника: при их выравнивании ток в цепи с исследуемой ячейкой, наблюдаемый с помощью чувствительного гальванометра, равен нулю.

Некомпенсационный метод измерения ЭДС реализуется, например, в *электронных вольтметрах* (цифровых или со шкалой, градуированной в мВ и единицах рН), позволяющих работать с токами менее 10^{-10} А и ячейками с высоким сопротивлением. Высокое сопротивление ($\sim 10^8$ Ом) имеют ячейки со стеклянным и другими мембранными индикаторными электродами, а также с неводными растворами. Эти приборы, называемые рН-метрами или иономерами, имеют электронную схему с высоким входным сопротивлением ($\sim 10^{11}$ Ом),

на несколько порядков превышающим сопротивление ячейки, и электронным усилителем тока. При переключении режима работы они позволяют измерять и ЭДС ячеек с низким сопротивлением. Современные иономеры серийно выпускаются с приложением набора индикаторных электродов и электродов сравнения.

Существуют и другие некомпенсационные методы, используемые в потенциометрическом титровании, рассмотрение которых выходит за рамки данного пособия.

Компенсационный метод измерения ЭДС.

На рис. 1 представлена принципиальная схема компенсационного измерения ЭДС, предложенная Поггендорфом.

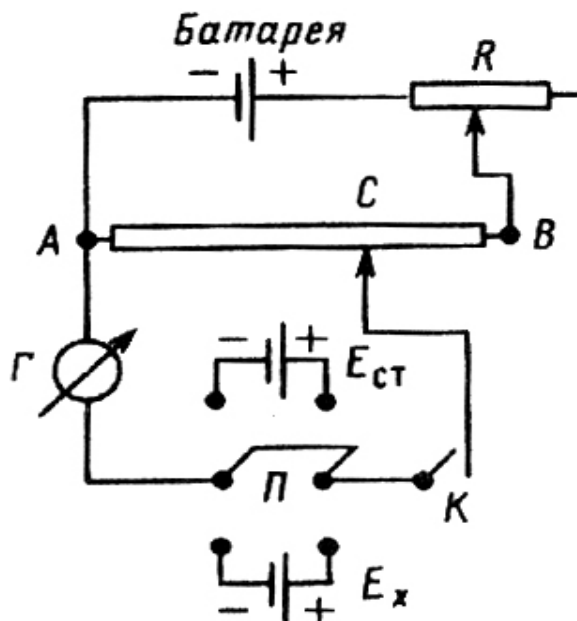


Рис. 1. Схема потенциометра

AB – реохорд (линейный делитель напряжения); C – скользящий контакт; R – сопротивление для калибрования AB ; Π – переключатель с $E_{ст}$ на E_x ; K – телеграфный ключ для кратковременного замыкания цепи.

Напряжение от батареи, регулируемое переменным сопротивлением R , подается на участок AB внешней цепи. Подвижный контакт C позволяет подавать в цепь напряжение, необходимое для компенсации ЭДС стандартного ($E_{ст}$) или исследуемого гальванического элемента (E_x). Их включение производится переключателем Π , а для кратковременного замыкания цепи служит ключ K . В

момент компенсации ЭДС ток в нижней цепи не протекает и гальванометр Γ покажет отсутствие тока (при компенсации добиваются, чтобы стрелка гальванометра установилась на нуле).

Сопротивление вдоль реохорда AB длиной l_{AB} изменяется линейно, поэтому по закону Ома падение напряжения между его точками (E_{AB} , E_{AC}) составляет:

$$E_{AB} = IR_{AB} = kIl_{AB}; \quad E_{AC} = IR_{AC} = kIl_{AC},$$

откуда $E_{AC} = E_{AB} (l_{AC}/l_{AB})$.

Из этого уравнения следует, что при $E_{AC} = E_x$ или $E_{AC} = E_{ст}$, ток в нижнем контуре (рис. 1) не протекает (при положении подвижного контакта в точке C).

Если переключатель Π замкнут на стандартную ячейку $E_{ст}$, то

$$E_{ACст} = E_{ст} = E_{AB} (l_{ACст}/l_{AB}),$$

а если введена измерительная ячейка E_x , то

$$E_{ACx} = E_x = E_{AB} (l_{ACx}/l_{AB}).$$

Из двух последних уравнений можно получить, что

$$E_x = E_{ст} (l_{ACx} / l_{ACст}). \quad (16)$$

В качестве стандартной ячейки используют элемент Вестона (рис. 2).

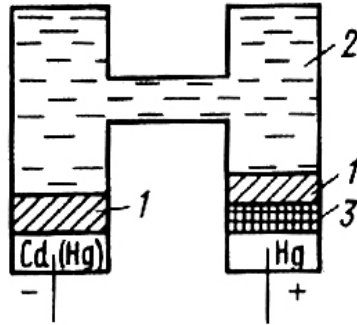


Рис. 2. Элемент Вестона ($Cd(Hg) | CdSO_4 \cdot 8/3H_2O_{(нас.)}, Hg_2SO_{4(мс.)} | Hg$)

1-кристаллы $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$; 2- насыщенный раствор $CdSO_4$;

3 – слой $Hg_2SO_{4(мс.)}$.

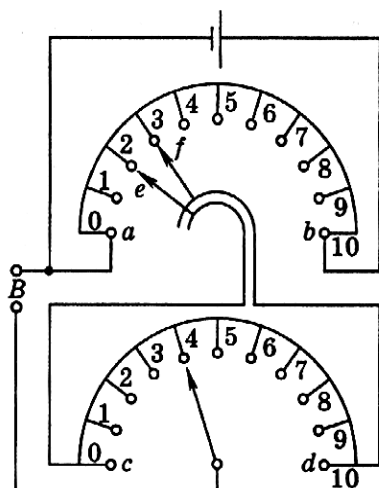
Этот гальванический элемент при замыкании цепи служит источником тока, в котором протекают электрохимические реакции:

на аноде: $Cd(Hg) \rightarrow Cd^{2+} + Hg_{(ж)} + 2e^-$; на катоде: $Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg_{(ж)}$

Он имеет постоянное (до 20 лет) и воспроизводимое значение ЭДС, составляющее при 25^0C 1,0183 В.

При измерении контакт C устанавливают на отметку, соответствующую 1,0183 В. Периодически замыкая ключ K , регулируют величину сопротивления R до отсутствия тока в нижнем контуре. Затем, не нарушая баланса цепи, переводят переключатель Π для включения ячейки E_x в цепь. Перемещая контакт C , снова добиваются с помощью ключа K отсутствия тока в нижнем контуре («зайчик» или стрелка гальванометра – на нуле). Если шкала AC_x градуирована в вольтах, можно сразу записать показания.

Принципиальная схема компенсационных измерений сохраняется и в современных потенциометрах, использующих вместо реохорда шунтирующие декады (рис. 3). Каждая состоит из 10 катушек одинакового сопротивления. Если



на декаду ab приходится 1 В, то между клеммами ef – 0,1 В; на декаду cd отбирается 0,1 В и делится на 10 следующих катушек и т.д. Показания потенциометра на рис. 3 составляют 0,24 В. В потенциометре Р-307 6 декад, точность измерения 0,000001 В, что достигается также благодаря высокой чувствительности зеркального гальванометра.

Рис. 3. Принципиальная схема шунтирующих декад

Автоматизацию потенциометрического титрования позволяют осуществить блоки автоматического титрования, например БАТ-15, в котором реализуется принцип титрования до заданной величины ЭДС, заранее выбранной для конкретной системы. По достижении заданной ЭДС прерывается подача титранта из бюретки.

1.4. Способы установления точки эквивалентности

Вид кривых титрования, полученных потенциометрическим методом, совпадает с расчетными кривыми в титриметрии, т.к. вместо логарифма активности ионов по оси ординат откладывают пропорциональную ей величину потенциала (ЭДС). Точку эквивалентности находят по резкому скачку ЭДС, измеряемой в процессе титрования, используя графические приемы, представленные на

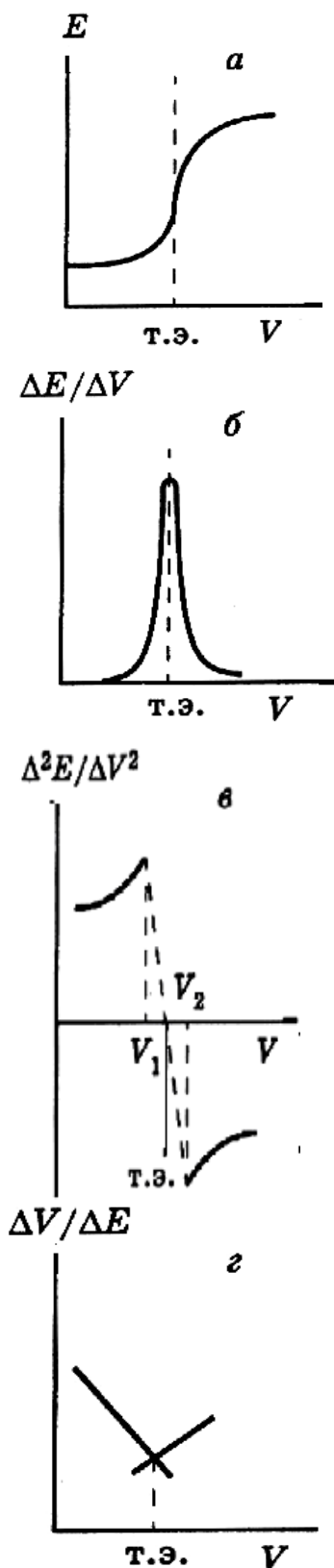


Рис. 4. Кривые потенциметрического титрования:
 а - обычная кривая;
 б - дифференциальная кривая;
 в - кривая по второй производной;
 г - кривая по методу Грана.

рис. 4 (а-г). При этом пренебрегают ошибками, возникающими для реакций с неодинаковыми стехиометрическими коэффициентами у участников, т.к. они, как правило, меньше 0,01 %, т.е. меньше точности анализа. Здесь ЭДС = E .

На рис. 4 а представлена интегральная кривая титрования в координатах $E - V$, которую строят по экспериментальным точкам. Затем проводят касательные к пологим участкам и, восстанавливая к ним перпендикуляр, в точке пересечения находят $V_{т.э.}$.

Более простым и точным способом нахождения точки эквивалентности является построение дифференциальной кривой в координатах $\Delta E/\Delta V - V$, которая при $V_{т.э.}$ имеет острый максимум (рис.4 б).

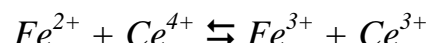
На рис. 4 в показано, что $V_{т.э.}$ можно установить по второй производной $\Delta^2 E/\Delta V^2$, которая в точке эквивалентности равна нулю.

Очевидно, что формы кривых а и в рис. 4 имеют обратное изображение, если ЭДС гальванического элемента не увеличивается, а уменьшается в ходе титрования.

В простом и удобном *методе Грана* точку эквивалентности находят по графику, построенному в координатах $\Delta V/\Delta E - V$ (рис. 4 г). Перед точкой эквивалентности и после нее кривая Грана линейна, а $V_{т.э.}$ находится в месте пересечения этих прямых. Достоинства и удобства метода Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, поскольку $V_{т.э.}$ определяется с большей точностью.

Возникновение скачка ЭДС объясняется неравномерным изменением концентрации определяемого вещества при добавлении одинаковых порций титранта и заменой одной потенциалопределяющей реакции, протекающей до точки эквивалентности, на другую после ее достижения. Величина скачка зависит от разности стандартных или формальных потенциалов соответствующих редокс- пар.

Например, для реакции потенциометрического титрования железа (II):



начало скачка соответствует недотитровыванию Fe^{2+} на 0,1 %, т.е. отношение $[Ox_1]/[Red_1] = [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 99,9/0,1 = 10^3$, и электродный потенциал равен

$$E_{нач.} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg 10^3$$

После точки эквивалентности при появлении такого же избытка титранта Ce^{4+} : $[Ox_2]/[Red_2] = [Ce^{4+}]/[Ce^{3+}] = 0,1/99,9 = 10^{-3}$ и потенциал определяется равенством:

$$E_{кон..} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + 0,059 \lg 10^{-3}$$

Скачок потенциала ΔE составит:

$$\Delta E = |E_{кон..} - E_{нач..}| = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg 10^{-6} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,035$$

Рассматривая скачок потенциала для реакций осаждения и комплексообразования можно показать, что он тем больше, чем меньше растворимость малорастворимого соединения и прочнее комплекс с титрантом.

Контрольные вопросы.

1. На чем основаны потенциометрические методы анализа?
2. В чем состоит сущность и назначение метода прямой потенциометрии?
3. Как осуществляется потенциометрическое титрование и в чем заключаются его преимущества перед индикаторным?
4. Как классифицируют электроды по механизму возникновения потенциала?

5. Какие функции выполняют индикаторные электроды и электроды сравнения?
6. Какая зависимость выражается уравнением Нернста? Как выглядит эта зависимость для разных типов металлических электродов? Стандартный и формальный равновесный потенциал.
7. Как возникает потенциал мембранных электродов? Как он связан с активностью потенциалопределяющих ионов?
8. Что такое $k_{A,B}$? Какая величина $k_{A,B}$ выгоднее для определения A , 10^{-3} или 10^{-2} ?
9. В каких условиях серебряный электрод I рода превращается в электрод II рода?
10. По каким принципам производят выбор индикаторных электродов для метода потенциометрического титрования?
11. Какая величина является аналитическим сигналом в потенциометрических методах? От каких параметров электрохимической ячейки она зависит?
12. Каково назначение электролитического ключа в ячейках *с переносом*?
13. Почему измерение ЭДС гальванического элемента необходимо проводить в отсутствие тока в цепи? Почему ее нельзя измерить обычным вольтметром?
14. В чем состоит компенсационный метод измерения ЭДС?
15. Как работает схема Поггендорфа?
16. Объясните устройство и назначение элемента Вестона.
17. Объясните принцип работы шунтирующих декад в потенциометрах типа *P-307*?
18. Как устанавливают точку эквивалентности в потенциометрическом титровании? В чем достоинства того или иного метода?
19. Когда целесообразно применять *метод Грана* для установления точки эквивалентности?
20. Как определить потенциал индикаторного электрода в точке эквивалентности?
21. Чем объясняется происхождение скачка на кривых потенциометрического титрования?

2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для выполнения предлагаемых лабораторных работ необходимо собрать установку, которая включает электрохимическую ячейку (стр. 10), магнитную мешалку, бюретку и потенциометр. Отличительной особенностью потенциометрического титрования от индикаторного является добавление титранта удобными порциями. Вблизи точки эквивалентности не титруют «по каплям», а лишь уменьшают порции титранта, например, до цены деления бюретки.

Работа 2.1. Определение хлороводородной и борной кислот при их совместном присутствии в растворе

Сущность работы. Определение основано на последовательном титровании кислот раствором гидроксида натрия. Борная кислота очень слабая кислота ($pK_{a1} = 9,24$), поэтому непосредственное титрование ее в водном растворе по кислотно-основному методу невозможно вследствие отсутствия скачка изменения pH . Однако борная кислота образует с органическими соединениями маннитом, глицерином и другими комплексные кислоты достаточной силы: для маннитоборной кислоты $pK_a = 4,0$, для глицериноборной – $pK_a = 6,5$. Это позволяет оттитровывать любую из них 0,1М раствором $NaOH$. При применении маннита скачок на кривой титрования более резкий, его можно вводить в виде твердой фазы, не разбавляя раствор, что определяет преимущества маннита.

Таким образом, сущность дифференцированного определения HCl и H_3BO_3 при совместном присутствии заключается в том, что 1-ой стадией является титрование HCl в присутствии очень слабой H_3BO_3 , а на 2-ой стадии – титрование маннитоборной кислоты после перевода в нее H_3BO_3 . При этом должно выполняться условие: концентрация ионов водорода слабой кислоты ($[H^+] = \sqrt{K_a C_{HA}}$) должна быть значительно меньше концентрации недотитрованной части сильной кислоты. Например, если титруют 100 мл 0,1М HCl с точностью 0,1 %, то в конце титрования окажется раствор HCl с концентрацией 10^{-4} моль/л. Тогда концентрация ионов водорода, получаемая за счет диссоциации

H_3BO_3 должна быть менее 10^{-4} моль/л. Для такого случая это условие выполняется вплоть до $c(H_3BO_3) = 1$ моль/л.

Потенциометрическое титрование позволяет проводить подобные определения с большой точностью. Титрование проводят с помощью *стеклянного индикаторного электрода* (сопротивление 100-500 Мом), поэтому используют *pH-метр*. Из полученных кривых титрования находят объемы $V(NaOH)$ в двух точках эквивалентности и рассчитывают содержание HCl и H_3BO_3 в растворе.

Подобная задача встречается при анализе многих минералов и материалов, содержащих бор, когда анализируемую пробу растворяют в сильных кислотах в присутствии окислителей. При этом бор находится в растворе в виде борной кислоты в смеси с другими сильными кислотами, чаще всего с HCl . Определение бора сводится к установлению содержания борной кислоты.

Необходимые аппаратура, посуда и реактивы

1. *pH-метр* марки “*Mera-ELWRO*”.
2. Стекланный электрод, комбинированный с хлорсеребряным электродом сравнения, марки *OP-8073*.
3. Магнитная мешалка.
4. Бюретка вместимостью 25 мл.
5. Пипетка вместимостью 10 мл.
6. Колба мерная вместимостью 50 мл.
7. Стакан для титрования.
8. Часовое стекло.
9. Технические весы.

Реактивы: раствор $NaOH$, 0,1М; маннит; буферные растворы с *pH* 4,02 и 9,18; контрольные растворы (0,1М HCl и H_3BO_3).

Подготовка *pH-метра* к работе и проведение измерений

В данной работе измерения *pH* проводятся некомпенсационным методом на приборе *pH-метр «Mera-ELWRO»*, имеющем высокое входное сопротивление ($\sim 10^{12}$ Ом). Расположение регуляторов на верхней панели прибора показано на рис. 5. Прибор имеет шкалу, градуированную в *mV* и единицах *pH*. Рекомендуется следующий порядок работы на *pH-метре*.

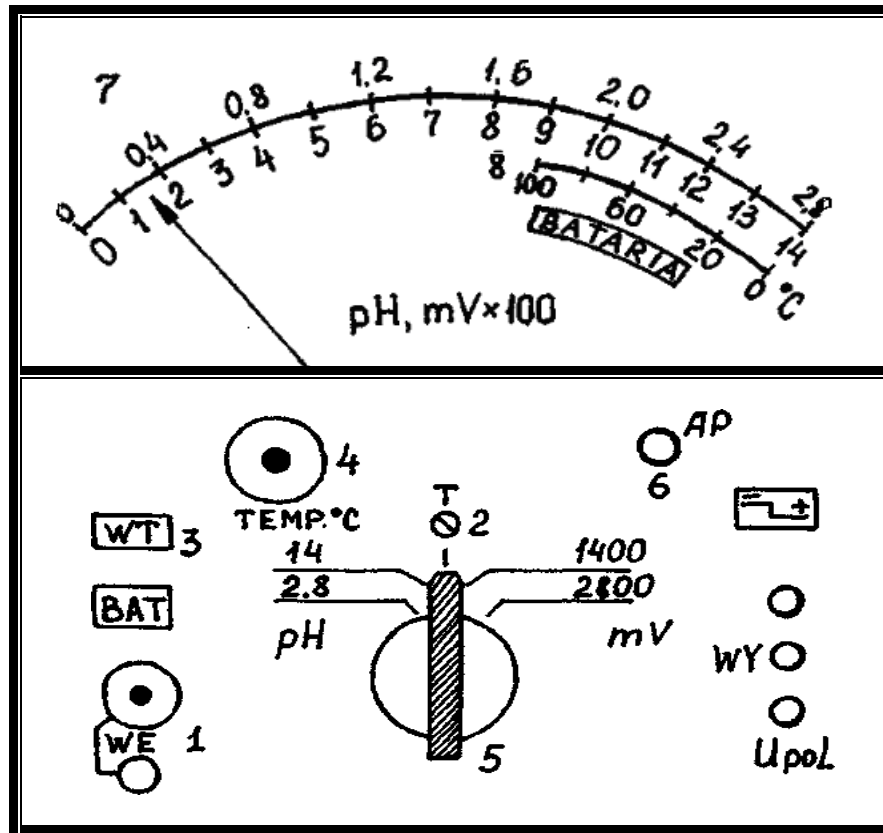


Рис. 5. Верхняя панель *pH*-метра «Mera-ELWRO»:

1 – клемма для подключения комбинированного электрода; 2 – регулятор «механического нуля»; 3 – кнопка включения питания; 4 – регулировка температуры; 5 – переключатель вида работ; 6 – регулятор настройки по буферным растворам; 7 – шкала *pH*; 8 – шкала температур.

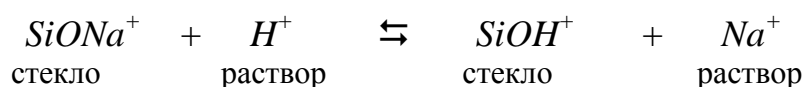
1. Подключить *pH*-метр к сети 220 В с помощью сетевого шнура.
2. Комбинированный стеклянный электрод подключить к *pH*-метру в положение 1.
3. Положение стрелки прибора должно соответствовать значению шкалы 0. Для установки механического нуля можно воспользоваться регулятором 2.
4. Включить прибор нажатием кнопки 3 за 20-30 мин. до проведения измерений.
5. С помощью регулятора 4 установить нужное значение температуры по шкале температур. Переключатель 5 при этом должен находиться в положении T.

6. При проведении измерений pH в интервале 0-14 переключатель **5** установить в положение **14 pH** . Для точных измерений pH в интервале 0 – 2,8 переключатель установить в положение **2,8 pH** .
7. Проверить настройку прибора по двум буферным растворам: $pH = 4,02$ и $pH = 9,18$. Для этого электрод последовательно погрузить в стаканчик с соответствующим буферным раствором. В случае несовпадения показаний по шкале прибора с соответствующим значением pH провести настройку с помощью регулятора **6**.
8. После проведения настройки можно приступать к измерению pH исследуемого раствора.
9. После окончания работы прибор выключить, вернув регулятор **5** в положение **T**, отжав кнопку **3** и отключив от сети.

Стеклянный электрод для измерения pH

Наибольшее практическое применение для измерения pH раствора нашел индикаторный стеклянный электрод, являющийся разновидностью мембранных электродов с твердой мембраной (рис. 6). Чаще других в паре с ним используют хлорсеребряный электрод сравнения, разновидность которого представлена на рис. 7.

Чувствительным элементом стеклянного электрода является шарик (мембрана) диаметром 15-20 мм с толщиной стенок 0,06-0,1 мм, изготовленной из стекла особого состава, расположенной на конце стеклянной трубки (рис. 6). Внутри шарика – раствор с определенным значением pH (чаще 0,1М HCl), в который погружен хлорскребряный электрод сравнения. Перед работой стеклянный электрод некоторое время выдерживают в 0,1М HCl . При этом ионы H^+ из раствора обмениваются на ионы Na^+ из мембраны, и в системе устанавливается равновесие:



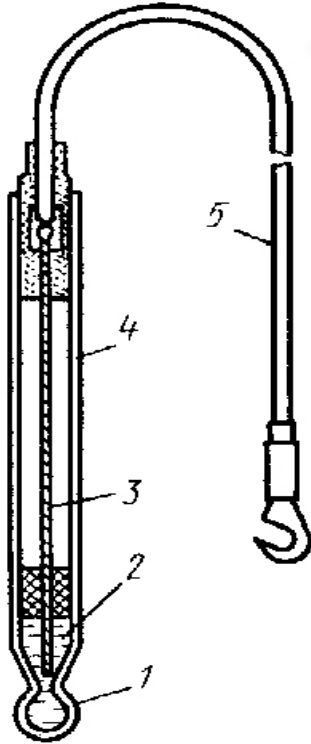


Рис. 6. Устройство индикаторного стеклянного электрода

1- стеклянная pH - чувствительная мембрана; 2 - 0,1М раствор HCl ; 3 - хлорсеребряный электрод сравнения; 4 - стеклянная трубка; 5 - контакт для подключения к pH -метру.

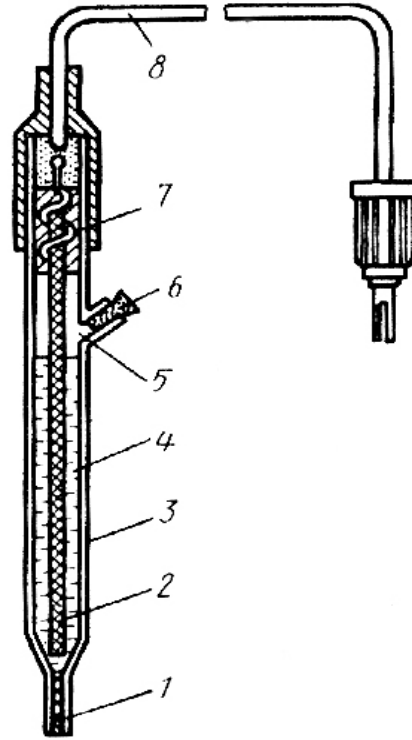


Рис. 7. Устройство хлорсеребряного электрода сравнения.

1,2 - асбестовое волокно (электролитический контакт); 3 - стеклянный корпус; 4 - насыщенный раствор KCl ; 5,6 - отверстие для заливки раствора KCl и пробка; 7 - серебряная проволока, покрытая $AgCl$; 8 - контакт для подключения к прибору.

Если подготовленный таким образом электрод опустить в анализируемый раствор, содержащий ионы H^+ , установится ионообменное равновесие между раствором и внешней поверхностью мембраны $H^+(раствор) \rightleftharpoons H^+(стекло)$, приводящее к возникновению потенциала E_1 :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(X)}}{\bar{a}_{H^+(см.1)}}$$

На внутренней поверхности стекла также возникает потенциал, E_2 , который остается постоянным в растворе, где является постоянной a_{H^+} .

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(p-p)}}{\bar{a}_{H^+(см.2)}}$$

При этом опытами с изотопом водорода показано, что ионы H^+ не проходят сквозь мембрану. Предполагается, что переносчиками тока являются ионы Na^+ , которые передвигаются только на несколько атомных диаметров и передают свою энергию другому носителю (подобно шарам, уложенным в ряд: если ударить по крайнему справа, крайний слева откатится).

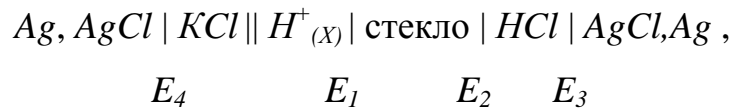
Суммарный потенциал стеклянной мембраны будет равен

$$E_M = E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(X)} \bar{a}_{H^+(cm.2)}}{\bar{a}_{H^+(cm.1)} a_{H^+(p-p)}}.$$

С учетом величин, поддерживаемых постоянными

$$E_M = const + \frac{RT}{z_i F} \ln a_{H^+(X)} \quad (17)$$

Для определения pH в исследуемый раствор погружается стеклянный индикаторный электрод и проточный хлорсеребряный электрод сравнения. В *комбинированном стеклянном электроде* в одну трубку помещены хлорсеребряный электрод сравнения и стеклянный с разделением электролитических контактов и контактов к прибору. В обоих случаях измерение pH со стеклянным электродом сводится к измерению ЭДС цепи:



которая складывается из *алгебраической суммы* потенциалов, возникающих на отдельных поверхностях разделов фаз

$$\text{ЭДС} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4$$

Очевидно, что переменной величиной, зависящей от pH исследуемого раствора, является только E_1 и, соответственно, величина измеряемой ЭДС:

$$\text{ЭДС} = const - 2,303 \frac{RT}{F} \ln a_{H^+(X)} = const + 2,303 \frac{RT}{F} pH \quad (18)$$

В *const*, обозначаемую иногда как $E_{стекл.}^0$, входят потенциалы внешнего и внутреннего электродов сравнения, а также *потенциал асимметрии*. Он связан с формирующимся при изготовлении или эксплуатации различием структуры и

состава стекла внешней и внутренней поверхности мембраны (по сути – это отклонение от нуля $E_M = E_1 - E_2$ при одинаковом составе внешнего и внутреннего растворов. Очевидно, что E_M и измеряемая ЭДС зависят от температуры, и следует корректировать показания с помощью температурного компенсатора.

Диапазон pH , в котором стеклянный электрод сохраняет линейную зависимость потенциала (и ЭДС) от pH , т. е. выполняет электродную функцию, зависит от сорта стекла. Например, для состава I (корнинг 015: 22% Na_2O , 6% CaO , 72% SiO_2), это интервал pH от 0 до 9, а для состава II (SiO_2 , CaO , BaO , Cs_2O , Li_2O , La_2O_3) – от 0,5 до 14. При $pH > 9-10$ для состава I возникает “щелочная ошибка” вследствие обмена ионов Na^+ из раствора, поскольку становится справедливым уравнение Никольского (12). Для состава II даже при высоком pH потенциометрический коэффициент селективности k_{H^+, Na^+} менее 10^{-3} .

Точность показаний стеклянного электрода снижается в присутствии белков и других органических соединений с большими молекулами, способными адсорбироваться на поверхности стекла, но мало зависит от присутствия окислителей и восстановителей.

Правила обращения со стеклянным (комбинированным) электродом

Подготовленный к работе электрод хранят в дистиллированной воде или 0,1М растворе HCl . Перед проведением измерений электрод следует тщательно промыть дистиллированной водой. Перед погружением в буферный раствор остатки воды удалить осторожным промоканием фильтровальной бумагой. При погружении комбинированного электрода в исследуемые растворы следует следить за глубиной погружения: место выхода электролитического контакта с внутренним раствором электрода должно находиться в исследуемом растворе. При проведении титрования следует избегать повреждения мембраны якорьком магнитной мешалки, поэтому расстояние от дна стакана для титрования до мембраны должно быть ~1,5 см. После окончания измерений электрод следует промыть и погрузить в стаканчик с дистиллированной водой.

Выполнение работы.

1. Подготовить pH -метр к работе.
2. Полученный контрольный раствор доводят дистиллированной водой до метки в колбе вместимостью 50 мл и перемешивают.
3. На технических весах берут две навески маннита по 1,00 г на часовых стеклах (или кусочках кальки).
4. Заполняют бюретку 0,1000 М раствором $NaOH$ (при необходимости уточняют концентрацию по стандартному раствору HCl).
5. В подготовленный стакан для титрования помещают якорь магнитной мешалки, вносят аликвотную часть анализируемого раствора (10 мл) и разбавляют небольшим количеством дистиллированной воды с учетом правила погружения стеклянного (комбинированного) электрода.
6. Стакан с титруемым раствором устанавливают на мешалку и погружают электрод в раствор, передвигая его с помощью держателя на штативе.
7. Устанавливают бюретку в положение, удобное для титрования. Включают мешалку.
8. Проводят ориентировочное титрование, добавляя титрант равномерными порциями по 0,5 мл и измеряя pH после каждой порции титранта. Результаты заносят в таблицу 2.

Таблица 2. Результаты первого (ориентировочного) титрования

V_{NaOH} , мл	0	0,5	1,0	n	введен маннит	$n+0,5$	$n+1,0$	$n+n_1$
pH									
ΔpH									

По первому максимальному значению ΔpH обнаруживают первый скачок, соответствующий титрованию HCl . После очередной порции титранта, когда наблюдается уменьшение ΔpH , к раствору прибавляют 1 г маннита. Записывают значение pH при том же объеме щелочи и продолжают титрование порциями по 0,5 мл $NaOH$ до обнаружения второго резкого изменения pH (второго

максимального ΔpH), соответствующего скачку титрования маннитоборной кислоты.

Выполняют точное титрование новой аликвотной порции (10 мл) контрольного раствора при тех же условиях, прибавляя титрант в области конечных точек титрования порциями по 0,1 мл. Результаты вносят в таблицу 3, заполняя ее подобно таблице 2, но выполняя при этом дополнительные расчеты.

Таблица 3. Результаты второго (точного) титрования

V_{NaOH} , мл	pH	ΔV	ΔpH	$\Delta pH/\Delta V$

Введение маннита проводят в тот момент, когда после достижения первого скачка pH (максимального ΔpH) прилито 2-3 порции титранта по 0,1 мл. Объемы 0,1М $NaOH$, соответствующие первой и второй точкам эквивалентности (V_1 и V_2) находят из дифференциальных кривых (см. рис. 4): $\Delta pH/\Delta V - V$.

По формулам:

$$m_{HCl} = \frac{(V_1 \cdot c)_{NaOH} \cdot M_{HCl} \cdot V_{MK}}{1000 \cdot V_n} ; \quad m_{H_3BO_3} = \frac{[(V_1 - V_2) \cdot c] \cdot M_{H_3BO_3} \cdot V_{MK}}{1000 \cdot V_n} ,$$

используя найденные объемы щелочи, израсходованные на титрование HCl и H_3BO_3 в аликвоте, находят их содержание в исследуемом растворе (г); рассчитывают относительную погрешность определения.

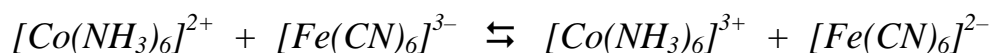
Контрольные вопросы.

1. Что включает установка для потенциометрического титрования?
2. Какие электроды можно использовать как индикаторные для кислотно-основного титрования?
3. Какие из pH - чувствительных электродов являются ионоселективными?

4. Какие требования предъявляются к измерительной схеме при работе с ячейками с высоким сопротивлением, в том числе с мембранными электродами?
5. Порядок работы на pH -метре. Настройка прибора по буферным растворам. Регистрация pH при титровании.
6. Как формируется потенциал стеклянного электрода? Каким уравнением его можно представить?
7. Каково происхождение потенциала асимметрии мембранных электродов?
8. С какой целью при измерениях ЭДС проводят температурную компенсацию?
9. Какие компоненты входят в состав стекла, используемого в качестве мембраны? Какие характеристики электрода зависят от состава стекла?
10. Какие ионы переносят ток в толще и в поверхностных слоях стекла? Какой ионообменный процесс идет на границе мембрана-раствор?
11. Какой член в уравнении потенциала характеризует селективность водород-селективного стеклянного электрода?
12. Зачем стеклянный электрод калибруют по буферным растворам?
13. Чем ограничен интервал pH , в котором выполняется водородная функция? Может ли водород-селективный стеклянный электрод проявить натриевую функцию?
14. Опишите конструкцию и потенциал комбинированного стеклянного электрода, используемого в работе.
15. Как определить по кривой титрования точку эквивалентности наиболее корректно?
16. На чем основано раздельное титрование смеси хлороводородной и борной кислот? Какие условия должны при этом выполняться?
17. Какова роль маннита (глицерина), добавляемого в титруемый раствор?
18. Какие требования предъявляются к реакции титрования слабых кислот и как они выполняются до и после перевода борной кислоты в маннитоборную ?
19. Какую величину pH следует задать при автоматическом титровании фосфорной кислоты щелочью? По какой формуле при выбранном значении pH рассчитывают массу кислоты?
20. Какова могла быть разность показаний pH -метра в шкале концентраций и в шкале активностей для раствора 10^{-4} М HCl в 10^{-2} М $NaCl$?

Работа 2.2. Определение кобальта (II) в растворе потенциометрическим окислительно-восстановительным титрованием

Сущность работы. Оксидиметрическое определение кобальта основано на реакциях окисления комплексных ионов $Co(II)$ гексацианоферратом (III) калия в аммиачной среде:



Аммиачный комплекс кобальта (III) имеет ярко-вишневую окраску, интенсивность которой возрастает по мере приближения к точке эквивалентности. Поэтому данный метод является характерным примером, показывающим преимущества потенциометрической индикации конечной точки титрования по сравнению с использованием цветных индикаторов. Индикаторным электродом в данном методе служит *инертный Pt-электрод*, потенциал которого до точки эквивалентности связан с соотношением концентрации (активности) компонентов редокс-пары $[Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+}$:

$$E = E^0_{[Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+}} + 0,0591g \frac{[Co(NH_3)_6]^{3+}}{[Co(NH_3)_6]^{2+}},$$

а после точки эквивалентности – редокс-пары $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$:

$$E = E^0_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}} + 0,0591g \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

Величина скачка определяется разностью стандартных потенциалов соответствующих редокс-пар.

Необходимые аппаратура, посуда и реактивы

1. Потенциометр типа *P-307*.
2. Аккумуляторная батарея (2 В).
3. Гальванометр типа *M 195*.
4. Нормальный элемент Вестона.
5. Платиновый проволочный электрод.
6. Хлорсеребряный (или каломельный) электрод сравнения.
7. Бюретка вместимостью 5 мл.
8. Пипетки вместимостью 10 мл и 1 мл.
9. Мерный цилиндр вместимостью 20 мл
10. Магнитная мешалка.

Реактивы: стандартный 0,035М раствор $K_3[Fe(CN)_6]$; 20 %-ный раствор хлорида аммония; 25 %-ный водный раствор аммиака; контрольный (0,1 М) раствор соли кобальта; дистиллированная вода.

Потенциометр постоянного тока высокоомный P-307. Измерение ЭДС.

Потенциометр P-307 предназначен для измерения разности потенциалов в ячейках с металлическими электродами. Верхний предел измерений 1,911110 В, цена наименьшего деления 1 мкВ. Прибор рассчитан на работу с внешними источниками постоянного тока напряжением 1,95 – 3,5 В. Принцип компенсационных измерений ЭДС описан в разделе 1.3 и проиллюстрирован рис. 1,2,3.

Как было показано в разделе 1.3, сущность компенсационных измерений ЭДС с помощью высокоомного потенциометра постоянного тока (P-307) и высокочувствительного зеркального гальванометра (M 195) заключается в плавном выравнивании точно фиксируемого выходного напряжения потенциометра (E_{AC}) и измеряемой величины разности потенциалов между электродами ячейки E_x и $E_{ст}$ ($E_{н.э.}$). В момент равенства этих величин ток через гальванометр равен нулю, потенциалы электродов соответствуют равновесным значениям.

На рис. 8 представлена верхняя панель потенциометра с клеммами и регуляторами.

Порядок измерения ЭДС на потенциометре P-307

1. Собирают электрическую цепь, подключая электролитическую ячейку к клеммам (X_1 или X_2), гальванометр – к клеммам (Γ), элемент Вестона – к клеммам ($HЭ$), батарею аккумуляторов – к клеммам ($Б$). Включают в сеть 220 В осветитель гальванометра (следить за появлением светового указателя). С помощью регулятора механического нуля гальванометра устанавливают световой указатель (“зайчик”) на нуль. Переключатель чувствительности установить в положение ($\times 10$).

2. Проводят настройку потенциометра по ЭДС элемента Вестона. С помощью регулятора **5** фиксируют значение $E_{н.э.}$, соответствующее данной температуре. Ручками курбелей (декадных переключателей) **10-13** выставляют значение $E_{н.э.}$, соответствующее данной температуре. Переключатель **6** переводят в

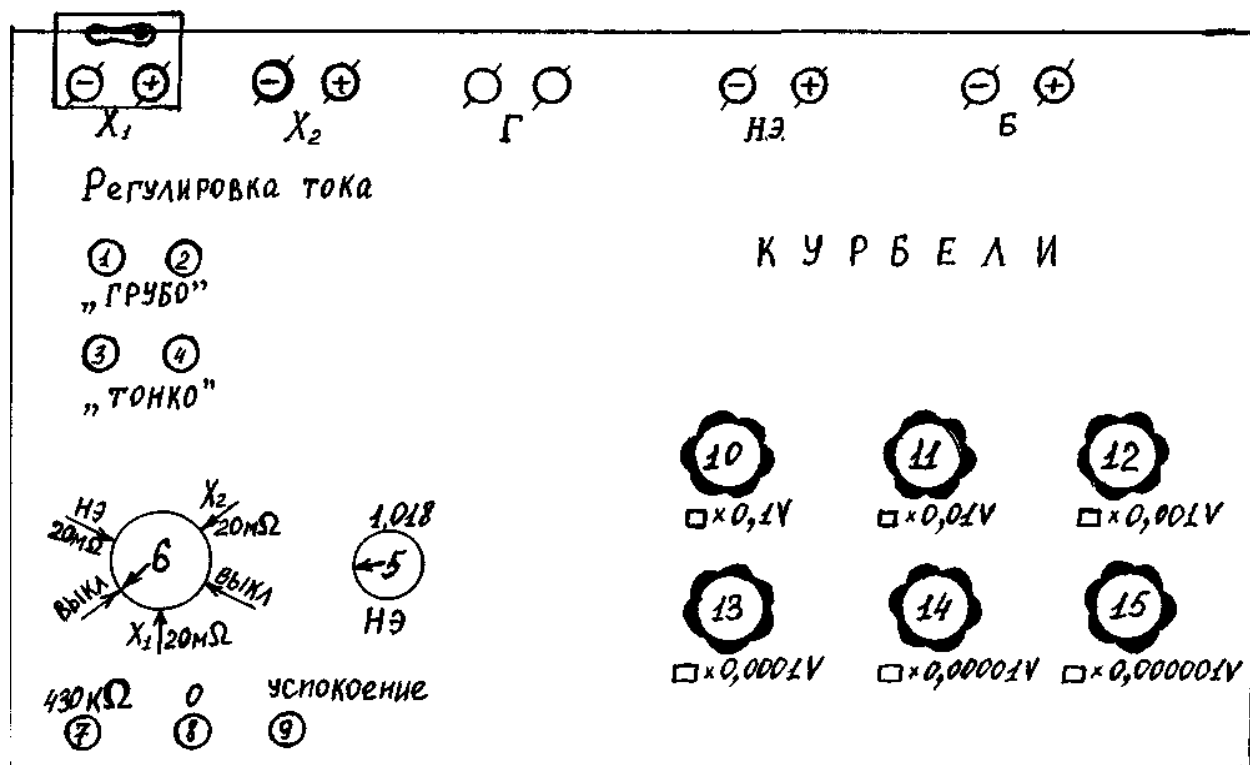


Рис. 8. Панель потенциометра *P-307*.

Клеммы для подключения: *Г* – гальванометра; *НЭ* – элемента Вестона; *Б* – батареи аккумуляторов; *X₁* и *X₂* – электролитических ячеек.

1, 2 – регулировка тока «грубо»; *3, 4* – регулировка тока «тонко»;

5 – переключатель на значение $E_{н.э.}$ при данной $t, ^\circ\text{C}$;

6 – переключатель рода работ;

7, 8, 9 – кнопки для включения гальванометра;

10 – 15 – курбелы (декадные переключатели).

положение *НЭ*. Производят настройку прибора при помощи регуляторов сначала *1, 2* («грубо»), а затем *3, 4* («тонко») кратковременным нажатием сначала кнопки *7* – замыкание цепи через высокоомное сопротивление, а затем – кнопки *8* до установления «зайчика» гальванометра на нуль.

3. Для измерения ЭДС исследуемой ячейки E_x ручку переключателя *6* переводят в положение *X₁* или *X₂*, в зависимости от того, к каким клеммам подключена электролитическая ячейка.

4. Ручками курбелей *10-12* (достаточно измерить ЭДС с точностью до 1 мВ) и нажатием кнопок *7* и *8* производят компенсацию измеряемой величины ЭДС до установления «зайчика» гальванометра на нуль. По цифрам в окошечках декадных переключателей *10-12* отсчитывают значение измеряемой ЭДС.

4. После окончания измерений устанавливают переключатель *б* в положение «*выкл.*», отключают батарею, выключают осветитель гальванометра из сети и арретируют гальванометр.

Выполнение работы.

1. Ознакомиться с устройством потенциометра *P-307*, выполнить соответствующие подготовительные операции, провести настройку потенциометра по *НЭ*.

2. Полученный контрольный раствор доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

3. Заполняют бюретку рабочим раствором $K_3[Fe(CN)_6]$.

4. Аликвотную часть исследуемого раствора (10 мл) отбирают в стакан для титрования и добавляют к ней 10 мл 20 %-го раствора NH_4Cl и 10 мл 25 %-го раствора аммиака. Полученный раствор разбавляют до 60-70 мл.

5. Погружают в раствор промытые дистиллированной водой электроды и якорь магнитной мешалки. (Электроды должны быть подключены к клеммам (X_1): индикаторный (*Pt*) – к клемме «-», электрод сравнения – «+»).

6. Включают мешалку и проводят ориентировочное титрование, добавляя титрант порциями по 0,5 мл и измеряя *ЭДС* после каждой порции титранта. При достижении значения *ЭДС*, близкой к нулю, производят переключение полярности электродов тумблером возле клеммы (X_1). Строят приблизительный график $E - V$ и находят область скачка титрования.

7. Выполняют 3 точных титрования с новыми аликвотными частями исследуемого раствора, приливая в области скачка порции титранта по 0,1 мл. Помнить о переключении полярности электродов в момент прохождения *ЭДС* через нуль. Результаты вносят в таблицу, подобную таблице 4.

8. Строят интегральные и дифференциальные кривые титрования (см. рис. 4) и находят точку эквивалентности.

9. Содержание Co^{2+} (мг) рассчитывают по формуле:

$$m = (c \cdot V)_{K_3[Fe(CN)_6]} \cdot M_{Co} \cdot \frac{V_{MK}}{V_n}$$

Результат представляют в границах доверительного интервала. Рассчитывают относительную погрешность определения.

10. По окончании работы электроды промывают дистиллированной водой. Электрод сравнения погружают в насыщенный раствор KCl или дистиллированную воду.

Таблица 4. Результаты титрования $Co(II)$

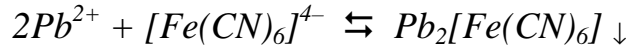
$V_{K3[Fe(CN)6]}$, мл	ΔV	E , mV	ΔE	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$

Контрольные вопросы.

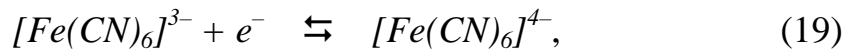
1. По какой реакции, в каких условиях проводят титрование кобальта (II) гексацианоферратом (III) калия? Какие индикаторные электроды можно использовать для этих целей?
2. Объясните происхождение скачка на кривой потенциометрического титрования кобальта (II).
3. Каким уравнением характеризуется потенциал индикаторного электрода до и после точки эквивалентности?
4. Какой из методов обработки кривой титрования приводит к меньшей погрешности в определении объема титранта в точке эквивалентности?
5. Какой принцип лежит в основе измерения ЭДС компенсационным методом?
6. Что включает установка для потенциометрического титрования?
7. Охарактеризуйте возможности измерения ЭДС на потенциометре $P-307$.
8. Опишите порядок работы на потенциометре $P-307$?
9. Опишите устройство и назначение элемента Вестона.
10. Покажите, можно ли провести титрование кобальта (II) гексацианоферратом (III) калия в отсутствие аммиака?

Работа 2.3. Определение свинца (II) в растворе потенциометрическим титрованием по методу осаждения

Сущность работы. Свинец (II) титруют гексацианоферратом (II) калия, $K_4[Fe(CN)_6]$, в уксуснокислой среде в присутствии небольшого количества $K_3[Fe(CN)_6]$. Это позволяет использовать инертный редокс-электрод (Pt) в качестве индикаторного. Реакция титрования протекает с образованием осадка согласно уравнению:



Потенциалоопределяющая реакция для индикаторного редокс-электрода



а его потенциал согласно уравнению Нернста

$$E = E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^0 + 0,0591g \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \quad (20)$$

При постоянной концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$, не участвующего в реакции титрования, потенциал индикаторного электрода зависит лишь от концентрации титрующего иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$. До точки эквивалентности в растворе присутствуют титруемые ионы Pb^{2+} , связывающие ионы титранта $[Fe(CN)_6]^{4-}$ в малорастворимое соединение $Pb_2[Fe(CN)_6]$.

Из выражения для $ПП_{Pb_2[Fe(CN)_6]}(K_s)$ можно видеть, что

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

и при подстановке этого выражения в уравнение (20) получаем:

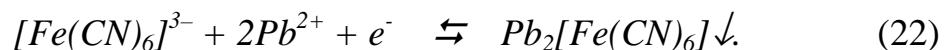
$$E = E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^0 - 0,0591g ПП_{Pb_2[Fe(CN)_6]} + 0,0591g[Fe(CN)_6^{3-}] + 0,0591g[Pb^{2+}]^2 \quad (21)$$

Сумма первых двух слагаемых представляет собой формальный потенциал

$$E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^{0'}$$

в данных условиях для редокс-пары $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$

или $E_{Fe(CN)_6^{3-}, Pb^{2+}/Pb_2[Fe(CN)_6]}^0$ для потенциалоопределяющей реакции



Этой реакции соответствует уравнение Нернста:

$$E = E_{Fe(CN)_6^{3-}, Pb^{2+} / Pb_2[Fe(CN)_6]}^0 + 0,059 \lg [Fe(CN)_6^{3-}] + 0,059 \lg [Pb^{2+}]^2. \quad (23)$$

Таким образом, до точки эквивалентности потенциалоопределяющей электродной реакцией является (22), а потенциал индикаторного электрода зависит от концентрации ионов согласно уравнениям (21) и (23). После точки

эквивалентности ионы Pb^{2+} находятся в осадке, $[Pb^{2+}]^2 = \frac{PP_{Pb_2[Fe(CN)_6]}}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$, поэтому

уравнение (23) можно преобразовать в уравнение (24):

$$E = E_{Fe(CN)_6^{3-}, Pb^{2+} / Pb_2[Fe(CN)_6]}^0 + 0,059 \lg PP_{Pb_2[Fe(CN)_6]} + 0,059 \lg \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \quad (24)$$

Уравнением (24) определяется потенциал индикаторного электрода после точки эквивалентности. Достаточно резкий скачок потенциала вблизи точки эквивалентности обусловлен изменением E в уравнениях (23) и (24) на величину $0,059 \lg PP_{Pb_2[Fe(CN)_6]}$.

Необходимые аппаратура, посуда и реактивы

В данной работе используются те же принципы измерения ЭДС, что и в работе 2.2, тот же индикаторный электрод (Pt) и электрод сравнения. Поэтому при выполнении работы используются аппаратура и посуда, указанные в соответствующем разделе работы 2.2. Там же приведено описание потенциометра Р-307, его настройка и порядок измерений.

Реактивы: 0,034М рабочий раствор $K_4[Fe(CN)_6]$; 1 %-ный раствор $K_3[Fe(CN)_6]$; 1М уксусная кислота; контрольный раствор (~0,1 М) $Pb(NO_3)_2$.

Выполнение работы.

1. Ознакомиться с порядком измерений ЭДС на потенциометре Р-307. Провести настройку по НЭ.
2. Полученный контрольный раствор в колбе вместимостью 50 мл доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.
3. Заполняют бюретку стандартным раствором $K_4[Fe(CN)_6]$.

4. Отбирают аликвотную часть исследуемого раствора (10 мл) в стакан для титрования, приливают 20 мл (мерным цилиндром) 1М раствора уксусной кислоты и 1 мл 1 %-ного раствора $K_3[Fe(CN)_6]$.

5. Погружают в раствор промытые дистиллированной водой индикаторный электрод (Pt) и электрод сравнения, а также якорь магнитной мешалки. (Электроды должны быть подключены к клеммам (X_1) или (X_2) потенциометра).

6. Включают мешалку и проводят ориентировочное титрование, добавляя титрант порциями по 0,5 мл и измеряя ЭДС после каждой порции титранта. Строят приблизительный график $E - V$ и находят область скачка титрования.

7. Выполняют 3 точных титрования с новыми аликвотными частями задачи, приливая в области скачка титрования по 0,1 мл титранта.

8. Строят кривые титрования: интегральную (экспериментальную) и дифференциальные и находят объем титранта в точке эквивалентности. Оформление результатов (табл. 4), их обработку и представление проводят как в работе 2.2.

9. Содержание Pb^{2+} (мг) рассчитывают по формуле:

$$m = 2 \cdot c_{K_4[Fe(CN)_6]} \cdot V_{K_4[Fe(CN)_6]} \cdot M_{Pb} \cdot \frac{V_{MK}}{V_n}$$

10. По окончании работы электроды промывают дистиллированной водой. Электрод сравнения погружают в насыщенный раствор KCl или дистиллированную воду.

Контрольные вопросы.

1. На какой реакции основано потенциометрическое титрование ионов Pb^{2+} ?
2. Объясните устройство и назначение потенциометра типа $P-307$?
3. Объясните возможность использования редокс- электрода как индикаторного в реакции осадительного титрования Pb^{2+} .
4. Можно ли для целей осадительного титрования Pb^{2+} использовать электрод свинцовый электрод I рода?
5. С какой целью в титруемый раствор вводят немного $K_3[Fe(CN)_6]$?
6. Как изменяется потенциал индикаторного электрода до и после точки эквивалентности? Объясните происхождение скачка на кривой титрования.

7. Как выбрать индикаторный электрод в потенциометрическом осадительном титровании?
8. От чего зависит величина скачка на кривых осадительного титрования?

Работа 2.4. Определение иодидов и хлоридов в растворе при их совместном присутствии

Сущность работы. Определение основано на последовательном осаждении иодид- и хлорид-ионов раствором нитрата серебра. Вследствие различия в растворимости ($PP_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $PP_{AgI} = 8,3 \cdot 10^{-17}$) в первую очередь оттитровываются иодид-ионы, а затем – хлорид-ионы:



В качестве индикаторного электрода для потенциометрического титрования подобной системы можно использовать серебряный электрод (I рода). В моменты завершения первой и второй реакций наблюдается резкое изменение его потенциала вследствие изменения потенциалопределяющих реакций (стр. 10). Электродом сравнения служит насыщенный каломельный электрод (*н.к.э.*). При этом электрохимическую ячейку собирают как цепь *с переносом* (стр. 10), т.е. электроды погружают в соответствующие растворы, которые соединяют с помощью электролитического ключа (солевого мостика). Его заполняют раствором K_2SO_4 , но не KCl , во избежание диффузии Cl^- из соединительного мостика в титруемый раствор.

Так как $E_{н.к.э.} > E_{AgI/I, Ag}$, при титровании иодид-ионов индикаторный электрод подключают к клемме со знаком (-), а *н.к.э.* - к клемме со знаком (+). Когда иодид-ионы оттитрованы и начинается реакция 2), потенциал индикаторного электрода становится больше потенциала *н.к.э.*, поэтому необходимо переключить электроды к соответствующим клеммам: индикаторный электрод подключают к клемме (+), а *н.к.э.* - к клемме (-), что следует учитывать при записи результатов.

Необходимо помнить, что равновесный потенциал индикаторного электрода устанавливается во времени. Поэтому показание потенциометра, особен-

но вблизи точки эквивалентности, следует фиксировать только после того, как ЭДС примет постоянное значение в пределах 0,1 мВ; после этого можно добавлять следующую порцию титранта. Для уменьшения адсорбции Γ -ионов осадком AgI титрование ведут в присутствии постороннего электролита (обычно нитрата или ацетата бария или аммония).

Необходимые аппаратура, посуда и реактивы.

В данной работе используются те же принципы измерения ЭДС, что и в работе 2.2. Индикаторный электрод - серебряный, электрод сравнения - *н.к.э.* Дополнительная аппаратура и посуда указаны в соответствующем разделе работы 2.2. Там же приведено описание потенциометра *P-307*, его настройка и порядок измерений.

Реактивы: 10%-ный раствор $Ba(NO_3)_2$; рабочий раствор - 0,02М титрованный раствор $AgNO_3$; насыщенный раствор $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Выполнение работы.

1. Готовят к работе серебряный электрод. Очищают его от пленки галогенидов серебра, для чего опускают электрод в насыщенный раствор $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ на 10-15 минут, а затем тщательно промывают дистиллированной водой. Высушивают поверхность электрода фильтровальной бумагой.

2. Собирают установку для титрования. Настраивают потенциометр в соответствии с указаниями к работе 2.2.

3. Анализируемый раствор смеси иодид- и хлорид- ионов доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 50 мл. Оттуда берут пипеткой 10 мл в стакан для титрования и прибавляют цилиндром 10 мл раствора $Ba(NO_3)_2$. Бюретку заполняют рабочим раствором $AgNO_3$.

4. Погружают в испытуемый раствор индикаторный электрод и помеченный конец солевого мостика (во избежание загрязнения раствора Cl^- ионами). Другой конец погружают в стакан с насыщенным KCl , куда опущен электрод сравнения.

5. Включают магнитную мешалку и начинают ориентировочное титрование галогенидов, приливая из бюретки в стакан раствор титранта порциями по

0,2 мл. После каждой порции записывают объем прилитого раствора титранта и соответствующее ему значение ЭДС в цепи (E , мВ) в таблицу, подобную табл.2. При этом не следует забывать о переключении электродов в тот момент, когда величина ЭДС начнет изменяться в противоположном направлении.

6. Обнаружив два скачка потенциала, выполняют с новой порцией анализируемого раствора точное титрование, прибавляя раствор $AgNO_3$ по 0,1 мл, а около точки эквивалентности - по 2 капли. По данным, полученным в результате второго титрования, строят две кривые: в координатах $E - V(AgNO_3)$ и дифференциальную в координатах $\Delta E/\Delta V - V(AgNO_3)$ (рис.4). Находят объемы в точках эквивалентности: V_1 - объем $AgNO_3$, израсходованный на титрование иодид- ионов; V_2 - на титрование суммы иодид- и хлорид- ионов. Рассчитывают массу иодид- и хлорид- ионов в исходной смеси (мг).

7. После завершения работы растворы с осадком солей серебра вылить в специально приготовленную бутылку для последующей переработки. Отмеченный конец солевого мостика ополоснуть раствором тиосульфата, затем дистиллированной водой и опустить в соответствующий стакан с KNO_3 .

Контрольные вопросы.

1. Какие электродные функции имеют электроды I и II рода?
2. Как взаимосвязаны стандартные потенциалы электродов I и II рода?
3. Объясните возможность дифференцированного титрования иодида и хлорида в смеси раствором нитрата серебра. Возможно ли дифференцированное титрование бромида и иодида ($ПП(AgBr) = 5,3 \cdot 10^{-13}$)
4. Как изменяется электродная функция серебряного электрода в ходе титрования иодида и хлорида в смеси?
5. Можно ли при потенциометрическом определении хлорид- ионов заменить серебряный электрод на хлорсеребряный? Если да, как будет выглядеть кривая титрования?
6. Какие электроды можно использовать в качестве электродов сравнения при титровании галогенидов?
7. Какие требования предъявляются к электродам сравнения?
8. Как правильно поместить индикаторный электрод и электрод сравнения в электрохимическую ячейку при титровании галогенидов?

9. Что учитывают при заполнении солевого мостика при титровании галогенидов? Какие меры предосторожности следует применять при работе с ним?
10. Какую роль играет нитрат бария в процессе титрования галогенидов?
11. С какой целью серебряный электрод обрабатывают тиосульфатом натрия? В чем преимущество такой обработки перед обработкой раствором аммиака?
12. Каков нижний предел обнаружения галогенид-ионов методом потенциометрического титрования с серебряным электродом?
13. Какой принцип измерения ЭДС используется при использовании потенциометра Р-307?

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: Учеб. для вузов/Под ред. Ю.А. Золотова – М.: Высш. шк., 2000. – 486 с.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Учеб. пособие для вузов/Под ред. Ю.А. Золотова – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с.
4. Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Практикум по аналитической химии. – М.: Химия, 2000. – 328 с.
5. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высш. шк., 1991. – 256 с.
6. Янсон Э.Ю., Путнинь Я.К. Теоретические основы аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1980. – 260 с.
7. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн. третья. Изд-во 2-е, перераб. – М.: Химия, 1977. – 480 с.
8. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. – М.: Химия, 1974. – 536 с.
9. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. – М.: Высш. школа, 1975. – 295 с.
10. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Кн. 1. Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – 474 с.
11. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Пер. с англ. – Л.: Химия, 1968.

12. Захарова Э.А., Килина Э.Г. Электрохимические методы анализа. – Томск: Изд-во ТГУ, 1981. - 133 с.

13. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии (электрохимические методы анализа): Учебное пособие. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1992. - 192 с.

14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 454 с.

15. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.

Подписано к печати _____. Формат 60x84 I/16.
Печать офсетная. Бумага газетная. Печ. л. ___. Тираж 150 экз. Заказ №_____.

Кемеровский государственный университет. 650043, ул. Красная, 6.
Отпечатано в типографии издательства “Кузбассвузиздат”.
650043, Кемерово, ул. Ермака, 7.