

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Учебно-методическое пособие по
дисциплинам «Аналитическая химия»
и «Аналитическая химия и физико-
химические методы анализа» для студентов
химико-технологических специальностей**

Минск 2005

УДК 543(076)(083.5)

ББК

Ф

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета.

Составители:

А.Е. Соколовский, Е.В. Радион

Под общей редакцией канд. хим. наук, доцента *Е.В. Радион*

Рецензенты

Профессор кафедры аналитической химии БГУ, доктор химических наук *А.Л. Гулевич*; доцент кафедры физической и коллоидной химии, канд. хим. наук *Л.Я. Крисько*

Аналитическая химия. Справочные материалы : Учебно-методическое пособие по дисциплинам «Аналитическая химия» и «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей. / сост. А.Е. Соколовский, Е.В. Радион ; под общ. ред. Е.В. Радион – Мн. : БГТУ, 2005. 80 с.

ISBN 985-434-463-0

УДК 543(076)(083.5)

ББК Ф

ISBN 985-434-463-0

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2005

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия, являясь фундаментальной наукой, имеет большое практическое значение в жизни общества, поскольку создает средства для химического анализа и обеспечивает его осуществление. Химико-аналитические расчеты базируются на относительно небольшом количестве формул и правил и огромном массиве физико-химических констант и справочных данных.

Издания, в которых содержались бы формулы, условия и критерии, с одной стороны, и справочные величины – с другой, практически отсутствуют. Поэтому в настоящем пособии справочные материалы приведены именно в таком сочетании, что окажет Вам помощь при выполнении всех видов расчётов и выборе оптимальных условий проведения анализа с целью ответа на практические вопросы и выполнения зачётных экспериментальных работ.

Пособие включает пять разделов в соответствии с программой лабораторного практикума по химическим методам анализа. Внутри разделов справочные материалы сгруппированы в последовательности их использования при изучении курса. Каждую таблицу предваряют краткие сведения о том, каким образом используются данные конкретного вида для решения химико-аналитических задач.

➤ Условия, требования и количественные критерии приведены в рамках и выделены другим шрифтом.

● Маркером выделены примеры решения расчётных и практических задач.

При подготовке таблиц использованы следующие справочные издания:

- 1) Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
- 2) Справочник химика-аналитика / Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.
- 3) Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Мир, 2001. – 267 с.
- 4) Коренман Я.И., Суханов П.Т., Калинкина С.П. Задачник по аналитической химии. Титриметрические методы анализа. – Воронеж: ВГТА, 2001. – 336 с.

1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

1.1. Общие вопросы теории растворов

Таблица 1. Коэффициенты активности различных ионов

Коэффициенты активности ионов используют во всех случаях, когда требуется перейти от термодинамической константы равновесия K^0 (табличная величина, выражается через *активности* исходных веществ и продуктов реакции) к реальной константе K (выражается через *равновесные концентрации*).

Для обратимой химической реакции

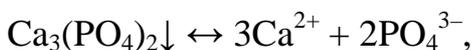


соотношение между термодинамической и реальной константами равновесия имеет вид:

$$K^0 = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow K^0 = K \cdot \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b},$$

где a – активности веществ; f – коэффициенты активности.

● *Пример 1.* В насыщенном растворе малорастворимой соли $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ устанавливается равновесие между осадком и раствором:



которое описывается константой – произведением растворимости. В табл. 6 приведено термодинамическое значение $\text{ПР}^0 = 2,0 \cdot 10^{-29}$. Оно пригодно для расчёта растворимости соли, если ионная сила $\mu = 0$.

Для расчёта растворимости в присутствии постороннего сильно-го электролита необходимо воспользоваться реальной константой (ПР), которая вычисляется на основании табличных величин – значения ПР^0 и значений коэффициентов активности ионов осадка при данной ионной силе.

В табл. 1 находим значения коэффициентов активности ионов кальция (II) и фосфат-ионов при $\mu = 0,1$:

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = 0,405, \quad f_{\text{PO}_4^{3-}} = 0,095 .$$

Тогда:

$$IP = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = \frac{IP^0}{f_{Ca^{2+}}^3 \cdot f_{PO_4^{3-}}^2} = \frac{2,0 \cdot 10^{-29}}{0,405^3 \cdot 0,095^2} = 1,4 \cdot 10^{-25} .$$

Если в таблице отсутствуют данные о значении коэффициента активности какого-либо иона для конкретного значения ионной силы, то значение f рассчитывают по эмпирическим уравнениям Дебая – Хюккеля и Дэвиса с учётом закона ионной силы Льюиса и Рендалла:

«В достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности большинства одинаково заряженных ионов приблизительно одинаковы».

Таблица 1

Коэффициенты активности различных ионов

Ионы	Значение коэффициента активности при ионной силе, μ						
	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
1	2	3	4	5	6	7	8
H ⁺	0,975	0,967	0,933	0,914	0,88	0,86	0,83
Li ⁺	0,975	0,965	0,929	0,907	0,87	0,835	0,80
Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , Tl ⁺	0,975	0,964	0,924	0,898	0,85	0,80	0,75
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	0,975	0,964	0,925	0,899	0,85	0,805	0,755
OH ⁻ , HS ⁻ , SCN ⁻ , ClO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , MnO ₄ ⁻ , OCN ⁻ , F ⁻	0,975	0,964	0,926	0,900	0,855	0,81	0,76
ClO ₂ ⁻ , IO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , Na ⁺	0,975	0,964	0,928	0,902	0,86	0,82	0,775
Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻	0,903	0,867	0,740	0,660	0,545	0,445	0,355
Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻	0,903	0,868	0,744	0,67	0,555	0,465	0,38

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Mg^{2+}, Be^{2+}	0,906	0,872	0,755	0,69	0,595	0,52	0,45
$Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}$	0,903	0,868	0,742	0,665	0,55	0,455	0,37
$Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$	0,905	0,870	0,749	0,675	0,57	0,485	0,405
$PO_4^{3-}, [Fe(CN)_6]^{3-}$	0,796	0,725	0,505	0,395	0,25	0,16	0,095
$Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, In^{3+}, Sc^{3+}$	0,802	0,738	0,54	0,445	0,325	0,245	0,18
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	0,668	0,57	0,31	0,20	0,10	0,048	0,021

Таблица 2. Коэффициенты активности различных ионов при высоких значениях ионной силы

Данные этой таблицы используются аналогично данным табл. 1. Они рассчитаны по уравнению Дэвиса с учётом закона ионной силы Льюиса и Рендалла.

Таблица 2

Коэффициенты активности различных ионов при высоких значениях ионной силы

μ	Значения коэффициента активности при заряде иона, Z					
	1	2	3	4	5	6
0,05	0,84	0,50	0,21	0,062	0,013	0,0019
0,1	0,81	0,44	0,16	0,037	0,0058	0,00060
0,2	0,80	0,41	0,14	0,028	0,0038	0,00033
0,3	0,81	0,42	0,14	0,032	0,0046	0,00043
0,4	0,82	0,45	0,17	0,042	0,0072	0,00082
0,5	0,84	0,50	0,21	0,062	0,013	0,0020
0,6	0,87	0,56	0,27	0,098	0,027	0,0054
0,7	0,89	0,63	0,36	0,16	0,058	0,016
0,8	0,92	0,72	0,48	0,27	0,13	0,054
0,9	0,96	0,83	0,66	0,48	0,31	0,19
1,0	0,99	0,96	0,91	0,85	0,78	0,69

1.2. Приготовление растворов и расчёт результатов анализа

Таблица 3. Относительные атомные массы

Точными значениями атомных масс необходимо пользоваться в двух случаях:

- 1) при расчёте результатов анализа;
- 2) при расчёте концентрации стандартного раствора, приготовленного по точной навеске вещества.

При выполнении других расчётов, например расчёта ориентировочной навески, вполне можно использовать и округлённые значения атомных масс.

Таблица 3

Относительные атомные массы

Элемент	Масса	Элемент	Масса
1	2	3	4
Ag	107,868	F	18,9984
Al	26,9815	Fe	55,845
As	74,922	Ga	69,723
Au	196,967	Ge	72,61
B	10,811	H	1,00794
Ba	137,33	Hg	200,59
Be	9,0122	I	126,904
Bi	208,980	In	114,82
Br	79,904	Ir	192,22
C	12,011	K	39,0983
Ca	40,078	La	138,906
Cd	112,411	Li	6,941
Ce	140,115	Mg	24,305
Cl	35,453	Mn	54,938
Co	58,933	Mo	95,94
Cr	51,996	N	14,0067
Cu	63,546	Na	22,9898

1	2	3	4
Nb	92,906	Se	78,96
Ni	58,693	Si	28,086
O	15,9994	Sn	118,71
P	30,9738	Sr	87,62
Pb	207,2	Ta	180,948
Pd	106,42	Te	127,60
Pt	195,078	Th	232,038
Ra	226,025	Ti	47,87
Rb	85,468	Tl	204,383
Re	186,207	U	238,028
Rh	102,905	V	50,942
Ru	101,07	W	183,84
S	32,066	Y	88,906
Sb	121,76	Zn	65,39
Sc	44,956	Zr	91,224

Таблица 4. Растворимость неорганических и некоторых органических соединений в воде

При приготовлении водных растворов из навесок кристаллических растворимых веществ часто возникает вопрос: «Можно ли приготовить раствор заданной концентрации?». Он легко решается на основании данных о растворимости, приведённых в этой таблице.

● *Пример 2.* Необходимо приготовить раствор с концентрацией $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, равной 0,1 моль/л, из кристаллического вещества $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Рассчитаем навеску для приготовления 100 мл (0,1 л) такого раствора:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \\ = 0,1 \cdot 0,1 \cdot 381,372 = 3,8137 \text{ г.}$$

Далее воспользуемся табличными данными: при комнатной температуре (20° С) растворимость этой соли составляет 2,7 г в 100 г

воды. Учитывая, что плотность *разбавленных растворов* ($\omega < 5\%$; $C < 1$ моль/л) практически равна плотности растворителя, в данном случае воды, переведем растворимость в необходимые единицы измерения – 2,6 г на 100 мл раствора. Эта величина меньше рассчитанной навески, следовательно, при комнатной температуре приготовить раствор с концентрацией $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, равной 0,1 моль/л, из кристаллического вещества $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ невозможно.

Таблица 4

Растворимость неорганических и некоторых органических соединений в воде

Вещество	Растворимость г/100 г воды при температуре, °С		Вещество	Растворимость г/100 г воды при температуре, °С	
	20	100		20	100
1	2	3	1	2	3
AgNO_3	227,9	900,0	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	62,6	—
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45,9	49,0	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	95,0
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	73,9	159,7	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	91,9	—
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	36,4	89,0	FeCl_3	—	536,9
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35,7	58,8	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	82,5	—
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	74,5	—	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	26,5	—
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	159,0	H_3BO_3	5,04	40,3
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	129,3	—	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9,52	—
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	—	363,7	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	139,2	344,4
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,2036	0,1619	(винная)		
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	52,9	—	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (янтарная)	6,91	121,3
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	106,2	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (лимонная)	146,0	—
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100,0	—	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	5,9	154
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	36,3	—	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	110,5	155,7
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	38,5	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	36,4	78,6
CrO_3	167,4	206,7	KCl	34,0	56,7
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	72,7	110,0	K_2CrO_4	61,81	75,5
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	124,8	—	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	12,0	97,0
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	247,3			
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	20,7	75,4			

1	2	3	1	2	3
$K_3[Fe(CN)_6]$	42,9	91,6	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	2,7	—
$K_4[Fe(CN)_6] \times$ $\times 3H_2O$	28,9	77,8	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	—	52,5
KI	144	208	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	21,5	—
$KMnO_4$	6,4	—	$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	—	45,5
KNO_2	298,4	412,9	$Na_2C_2O_4$	3,41	6,5
KNO_3	31,6	246	NaCl	36,0	39,8
K_2SO_4	11,11	24,1	$NaHCO_3$	9,6	—
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	54,5	73,0	$NaNO_3$	88	180
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	70,1	—	$NaOH \cdot H_2O$	109	—
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	35,5	—	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	26,9	—
$MgSO_4 \cdot H_2O$	—	68,3	Na_2SO_3	—	26,6
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	73,9	—	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	19,4	—
$MnCl_2 \cdot 2H_2O$	—	115,3	$Na_2SO_4 \cdot H_2O$	—	42,5
$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	142,8	—	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	70,0	—
$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	62,9	—	$Na_2S_2O_3$	—	266
$MnSO_4 \cdot H_2O$	—	34,0	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	61,0	—
NH_4Cl	37,2	77,3	$NiCl_2 \cdot 2H_2O$	—	88,0
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \times$ $\times 6H_2O$	22,5	—	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98,32	—
NH_4NO_3	192	871,0	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	—	76,7
$(NH_4)_2SO_4$	75,4	101,7	$ZnCl_2 \cdot 1,5H_2O$	367,5	—
			$ZnCl_2$	—	614,4
			$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	118,34	—
			$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	54,4	—
			$ZnSO_4 \cdot H_2O$	—	60,5

Таблица 5. Плотность водных растворов кислот и оснований

Данные этой таблицы необходимы во всех случаях приготовления растворов, связанных с измерением их плотности (ρ). Имея экспериментальные данные о плотности раствора, можно по табличным данным быстро определить его концентрацию – массовую долю (%), молярную (моль/л) или массовую (г/л) концентрацию.

● *Пример 3.* В лаборатории есть раствор HCl ($\rho = 1,085$ г/мл). Необходимо приготовить из него 500 мл 0,2 М раствора.

По таблице определяем молярную концентрацию раствора HCl с такой плотностью: $C_1(HCl) = 5,192$ моль/л. Затем по закону

эквивалентов рассчитываем, какой объем этого раствора потребуется для приготовления 500 мл 0,2 М раствора:

$$C_1(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}) = C_2(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl});$$

$$5,192 \cdot V_1(\text{HCl}) = 0,2 \cdot 500;$$

$$V_1(\text{HCl}) = 0,2 \cdot 500 / 5,192 = 19,3 \text{ мл.}$$

Кроме того, можно использовать данные табл. 5 для быстрого перехода от одного способа выражения концентрации к другому при проведении ориентировочных и вспомогательных расчетов.

Таблица 5

Плотность водных растворов кислот и оснований

Азотная кислота			
ρ, г/мл	Концентрация		
	%	моль/л	г/л
1	2	3	4
1,000	0,3296	0,0523	3,295
1,005	1,255	0,2001	12,61
1,010	2,164	0,3468	21,85
1,015	3,073	0,4950	31,19
1,020	3,982	0,6445	40,61
1,025	4,883	0,7943	50,05
1,030	5,784	0,9454	59,57
1,035	6,661	1,094	68,93
1,040	7,530	1,243	78,32
1,045	8,398	1,393	87,77
1,050	9,259	1,543	97,22
1,055	10,12	1,694	106,7
1,060	10,97	1,845	116,3
1,065	11,81	1,997	125,8
1,070	12,65	2,148	135,3
1,080	14,31	2,453	154,6
1,085	15,13	2,605	164,1

Продолжение табл. 5

1	2	3	4
1,090	15,95	2,759	173,8
1,095	16,76	2,913	183,5
1,100	17,58	3,068	193,3
1,105	18,39	3,224	203,1
1,110	19,19	3,381	213,0
1,115	20,00	3,539	223,0
1,120	20,79	3,696	232,9
1,125	21,59	3,854	242,8
1,130	22,38	4,012	252,8
1,135	23,16	4,171	262,8
1,140	23,94	4,330	272,8
1,145	24,71	4,489	282,9
1,150	25,48	4,649	292,9
1,155	26,24	4,810	303,1
1,160	27,00	4,970	313,2
1,165	27,76	5,132	323,4
1,170	28,51	5,293	333,5
1,175	29,25	5,455	343,7
1,180	30,00	5,618	354,0
1,185	30,74	5,780	364,2
1,190	31,47	5,943	374,5
1,195	32,21	6,110	385,0
1,200	32,94	6,273	395,3
1,205	33,68	6,440	405,8
1,210	34,41	6,607	416,3
1,215	35,16	6,778	427,1
1,220	35,93	6,956	438,3
1,225	36,70	7,135	449,6
1,230	37,48	7,315	460,9
1,235	38,25	7,497	472,4

Продолжение табл. 5

1	2	3	4
1,240	39,02	7,679	483,8
1,245	39,80	7,861	495,5
1,250	40,58	8,049	507,2
1,255	41,36	8,237	519,0
1,260	42,14	8,426	530,9
1,265	42,92	8,616	542,9
1,270	43,70	8,808	555,0
1,275	44,48	9,001	567,2
1,285	46,06	9,394	591,9
1,290	46,85	9,590	604,3
1,295	47,63	9,789	616,8
1,300	48,42	9,990	629,5
1,305	49,21	10,19	642,1
1,310	50,00	10,39	654,7
Серная кислота			
1,000	0,261	0,0266	2,608
1,005	0,986	0,1010	9,906
1,010	1,731	0,1783	17,49
1,015	2,485	0,2595	25,45
1,020	3,242	0,3372	33,07
1,025	4,000	0,4180	41,99
1,030	4,746	0,4983	48,87
1,035	5,493	0,5796	56,85
1,040	6,237	0,6613	64,86
1,045	6,956	0,7411	72,69
1,050	7,704	0,8250	80,92
1,055	8,415	0,9054	88,80
1,060	9,129	0,9856	96,67
1,065	9,843	1,066	104,6
1,070	10,56	1,152	113,0

Продолжение табл. 5

1	2	3	4
1,075	11,26	1,235	121,1
1,080	11,96	1,317	129,2
1,085	12,66	1,401	137,4
1,090	13,36	1,484	145,6
1,095	14,04	1,567	153,7
1,100	14,73	1,652	162,0
1,105	15,41	1,735	170,2
1,110	16,08	1,820	178,5
1,115	16,76	1,905	186,8
1,120	17,43	1,990	195,2
1,125	18,09	2,075	203,5
1,130	18,76	2,161	211,9
1,135	19,42	2,247	220,4
1,140	20,08	2,334	228,9
1,145	20,73	2,420	237,4
1,150	21,38	2,507	245,9
1,155	22,03	2,594	254,4
1,160	22,67	2,681	263,0
1,165	23,31	2,768	271,6
1,170	23,95	2,857	280,2
1,175	24,58	2,945	288,8
1,180	25,21	3,033	297,5
1,185	25,84	3,122	306,2
1,190	26,47	3,211	314,9
1,195	27,10	3,302	323,9
1,200	27,72	3,391	332,6
1,205	28,33	3,481	341,4
1,210	28,95	3,572	350,3
1,215	29,57	3,663	359,3
1,220	30,18	3,754	368,2

Продолжение табл. 5

1	2	3	4
1,225	30,79	3,846	377,2
1,230	31,40	3,938	386,2
1,235	32,01	4,031	395,4
1,240	32,61	4,123	404,4
1,245	33,22	4,216	413,5
1,250	33,82	4,310	422,7
1,255	34,42	4,404	431,9
1,260	35,01	4,498	441,2
1,265	35,60	4,592	450,4
1,270	36,19	4,686	459,6
1,275	36,78	4,781	468,9
1,280	37,36	4,876	478,2
1,285	37,95	4,972	487,6
1,290	38,53	5,068	497,1
1,295	39,10	5,163	506,4
1,300	39,68	5,259	515,8
1,305	40,25	5,356	525,3
1,310	40,82	5,452	534,7
1,315	41,39	5,549	544,2
1,320	41,95	5,646	553,8
1,325	42,51	5,743	563,3
1,330	43,07	5,840	572,8
1,335	43,62	5,938	582,4
1,340	44,17	6,035	591,9
1,345	44,72	6,132	601,4
1,350	45,26	6,229	610,9
1,355	45,80	6,327	620,6
1,360	46,33	6,424	630,1
1,365	46,86	6,522	639,7
1,370	47,39	6,620	649,3

Продолжение табл. 5

1	2	3	4
1,375	47,92	6,718	658,9
1,380	48,45	6,817	668,6
1,385	48,97	6,915	678,2
1,390	49,48	7,012	687,7
1,395	49,99	7,110	697,3
1,400	50,50	7,208	707,0
Хлороводородная кислота			
1,000	0,360	0,099	3,60
1,005	1,360	0,375	13,65
1,010	2,364	0,655	23,87
1,015	3,374	0,939	34,24
1,020	4,388	1,227	44,74
1,025	5,408	1,520	55,42
1,030	6,433	1,817	66,25
1,035	7,464	2,118	77,22
1,040	8,490	2,421	88,27
1,045	9,510	2,725	99,35
1,050	10,52	3,029	110,4
1,055	11,52	3,333	121,5
1,060	12,51	3,638	132,6
1,065	13,50	3,944	143,8
1,070	14,49	4,253	155,1
1,075	15,48	4,565	166,4
1,080	16,47	4,878	177,8
1,085	17,45	5,192	189,3
1,090	18,43	5,509	200,9
1,095	19,41	5,829	212,5
1,100	20,39	6,150	224,2
1,105	21,36	6,472	236,0
1,110	22,33	6,796	247,8

Продолжение табл. 5

1	2	3	4
1,115	23,29	7,122	259,7
1,120	24,25	7,449	271,6
1,125	25,22	7,782	283,7
1,130	26,20	8,118	296,0
1,135	27,18	8,459	308,4
1,140	28,18	8,809	321,2
1,145	29,17	9,159	333,9
1,150	30,14	9,505	346,6
1,155	31,14	9,863	359,6
1,160	32,14	10,22	372,8
1,165	33,16	10,59	386,3
1,170	34,18	10,97	399,9
1,175	35,20	11,34	413,6
1,180	36,23	11,73	427,7
1,185	37,27	12,11	441,6
1,190	38,32	12,50	455,8
1,195	39,37	12,90	470,5
1,198	40,00	13,14	479,1
Гидроксид калия			
1,000	0,197	0,035	1,964
1,005	0,743	0,133	7,463
1,010	1,295	0,233	13,07
1,015	1,84	0,333	18,68
1,020	2,38	0,433	24,30
1,025	2,93	0,536	30,07
1,030	3,48	0,639	35,85
1,035	4,03	0,744	41,75
1,040	4,58	0,848	47,58
1,045	5,12	0,954	53,53
1,050	5,66	1,06	59,48

Продолжение табл. 5

1	2	3	4
1,060	6,74	1,27	71,26
1,070	7,82	1,49	83,60
1,080	8,89	1,71	95,95
1,090	9,96	1,94	108,9
1,100	11,03	2,16	121,2
1,110	12,08	2,39	134,1
1,120	13,14	2,62	147,0
1,130	14,19	2,86	160,5
1,140	15,22	3,09	173,4
1,150	16,26	3,33	186,8
1,160	17,29	3,58	200,9
1,170	18,32	3,82	214,3
1,180	19,35	4,07	228,4
1,190	20,37	4,32	242,4
1,200	21,38	4,57	256,4
1,210	22,38	4,83	271,0
1,220	23,38	5,08	285,0
1,230	24,37	5,34	299,6
1,240	25,36	5,60	314,2
1,250	26,34	5,87	329,4
1,260	27,32	6,13	344,0
1,270	28,89	6,40	359,1
1,280	29,25	6,67	374,3
1,290	30,21	6,95	390,0
1,300	31,15	7,22	405,1
1,310	32,09	7,49	420,3
1,320	33,03	7,77	436,0
1,330	33,97	8,05	451,7
1,340	34,90	8,33	467,7
1,350	35,82	8,62	483,7

Продолжение табл. 5

1	2	3	4
1,360	36,73	8,90	499,4
1,370	37,65	9,19	515,7
1,380	38,56	9,48	531,9
1,390	39,46	9,78	548,8
1,400	40,37	10,07	565,0
1,410	41,26	10,37	581,9
1,420	42,15	10,67	598,7
1,430	43,04	10,97	615,5
1,440	43,92	11,28	632,9
1,450	44,79	11,58	649,7
1,460	45,66	11,88	666,6
1,470	46,53	12,19	684,0
1,480	47,39	12,50	701,4
1,490	48,25	12,82	719,3
1,500	49,10	13,13	736,7
1,510	49,95	13,45	754,7
1,520	50,80	13,76	772,1
Гидроксид натрия			
1,000	0,159	0,0398	1,592
1,005	0,602	0,151	6,040
1,010	1,04	0,264	10,56
1,020	1,94	0,494	19,76
1,030	2,84	0,731	29,24
1,040	3,74	0,971	38,84
1,050	4,65	1,222	48,88
1,060	5,56	1,474	58,96
1,070	6,47	1,731	69,24
1,080	7,38	1,992	79,68
1,090	8,28	2,257	90,28
1,100	9,19	2,527	101,1

Продолжение табл. 5

1	2	3	4
1,110	10,10	2,802	112,1
1,120	11,01	3,082	123,3
1,130	11,92	3,367	134,7
1,140	12,83	3,655	146,2
1,150	13,73	3,947	157,9
1,160	14,64	4,244	169,8
1,170	15,54	4,545	181,8
1,180	16,44	4,850	194,0
1,190	17,34	5,160	206,4
1,200	18,25	5,476	219,0
1,210	19,16	5,796	231,8
1,220	20,07	6,122	244,9
1,230	20,98	6,451	258,0
1,240	21,90	6,788	271,5
1,250	22,82	7,129	285,2
1,260	23,73	7,475	299,0
1,270	24,64	7,824	313,0
1,280	25,56	8,178	327,1
1,290	26,48	8,539	341,6
1,300	27,41	8,906	356,2
1,310	28,33	9,278	371,1
1,320	29,26	9,656	386,2
1,330	30,20	10,04	401,6
1,340	31,14	10,43	417,2
1,350	32,10	10,83	433,2
1,360	33,06	11,24	449,6
1,370	34,03	11,65	466,0
1,380	35,01	12,08	483,2
1,390	36,00	12,51	500,4
1,400	36,99	12,95	518,0

Продолжение табл. 5

1	2	3	4
1,410	37,99	13,39	535,6
1,420	38,99	13,84	553,6
1,430	40,00	14,30	572,0
1,440	41,03	14,77	590,8
1,450	42,07	15,25	610,0
1,460	43,12	15,74	629,6
1,470	44,17	16,23	649,2
1,480	45,22	16,73	669,2
1,490	46,27	17,23	689,2
1,500	47,33	17,75	710,0
1,510	48,38	18,26	730,4
Аммиак			
0,998	0,0465	0,0273	0,46
0,996	0,512	0,299	5,1
0,994	0,977	0,570	9,7
0,992	1,43	0,834	14,2
0,990	1,89	1,10	18,7
0,988	2,35	1,36	23,3
0,986	2,82	1,63	27,8
0,984	3,30	1,91	32,5
0,982	3,78	2,18	37,1
0,980	4,27	2,46	41,8
0,978	4,76	2,73	46,4
0,976	5,25	3,01	51,2
0,974	5,79	3,29	55,9
0,972	6,25	3,57	60,7
0,970	6,75	3,84	65,3
0,968	7,26	4,12	70,0
0,966	7,77	4,41	75,1
0,964	8,29	4,69	79,9

Окончание табл. 5

1	2	3	4
0,962	8,82	4,98	84,7
0,960	9,34	5,27	89,6
0,958	9,87	5,55	94,4
0,956	10,40	5,84	99,3
0,954	10,95	6,13	104,2
0,952	11,49	6,42	109,1
0,950	12,03	6,71	114,1
0,948	12,58	7,00	119,0
0,946	13,14	7,29	124,0
0,944	13,71	7,60	129,2
0,942	14,29	7,91	134,5
0,940	14,88	8,21	139,6
0,938	15,47	8,52	144,8
0,936	16,06	8,83	150,1
0,934	16,55	9,13	155,2

2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

2.1. Равновесие в системе осадок – раствор

Таблица 6. Произведения растворимости

Произведение растворимости – одна из основных характеристик осадка, численное значение которой необходимо для решения многих химико-аналитических задач:

- 1) расчёт растворимости осадков при заданных условиях:
 - в воде (через PP^0 при $\mu \rightarrow 0$ или через PP при $\mu > 0$);
 - в присутствии одноимённых ионов (через PP^0 при $\mu \rightarrow 0$ или через PP при $\mu > 0$);
 - в присутствии разноимённых ионов (через PP);
- 2) расчёт условий растворения и осаждения осадков:
 - условий количественного осаждения малорастворимого соединения (см. Пример 4);
 - условий начала образования осадка;
 - условий, при которых осадок не выпадает;
- 3) прогнозирование возможности выпадения осадка при смешении растворов заданной концентрации (путём сравнения PP^0 и $ПС$);
- 4) выбор осадителя и осаждаемой формы для конкретного иона (см. Пример 5);
- 5) оценка возможности обнаружения или количественного определения конкретного иона с использованием реакций осаждения (см. Пример 6).

При решении некоторых из этих задач используются следующие условия, требования и количественные критерии.

- Осадок выпадает при условии $ПС \geq PP^0$.
- Осадок растворяется при условии $ПС < PP^0$.
- Осаждение считается количественным, если остаточная концентрация осаждаемого иона в растворе не превышает 10^{-6} моль/л.
- Осадитель должен образовывать с определяемым ионом как можно менее растворимое соединение.
- В качестве осаждаемой формы пригодны только те осадки, для которых $PP^0 \leq 10^{-8}$ (для бинарных электролитов).

● *Пример 4.* При какой концентрации фторид-ионов магний (II) количественно осадится в виде MgF_2 ?

Равновесие



характеризуется табличной величиной произведения растворимости:

$$PP^0 = a_{Mg^{2+}} \cdot a_{F^-}^2 = 6,5 \cdot 10^{-9} .$$

Поскольку в насыщенном растворе малорастворимого электролита $\mu \rightarrow 0$, то активности можно заменить на концентрации. После подстановки $[Mg^{2+}] = 10^{-6}$ моль/л получим:

$$[F^-] = \sqrt{\frac{PP^0}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6,5 \cdot 10^{-9}}{10^{-6}}} = 8,06 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} .$$

● *Пример 5.* Выбрать осаждаемую форму и осадитель для гравиметрического определения алюминия (III).

Из приведённых в таблице осадков, содержащих ион алюминия (III), наименее растворимым является $Al(OH)_3$, следовательно, он является подходящей гравиметрической формой, а в качестве осадителя можно использовать щёлочи либо гидроксид аммония. Однако в избытке щелочей амфотерный гидроксид $Al(OH)_3$ растворяется, поэтому осаждение надо проводить раствором NH_4OH .

● *Пример 6.* Можно ли использовать реакцию образования MgC_2O_4 для количественного определения магния (II) с использованием гравиметрического или перманганатометрического методов анализа ?

По значению $PP^0 = 8,6 \cdot 10^{-5}$ можно сделать вывод, что осадок MgC_2O_4 в заметной степени растворим, следовательно, он не может служить осаждаемой формой в гравиметрическом методе анализа и не позволит с достаточной точностью провести титриметрическое определение.

Таблица 6

Произведения растворимости важнейших малорастворимых веществ

Формула вещества	ПР	Формула вещества	ПР
1	2	3	4
Ag_3AsO_3	$1 \cdot 10^{-17}$	Ag_3AsO_4	$1 \cdot 10^{-22}$

Продолжение табл. 6

1	2	3	4
AgBO ₂	$4 \cdot 10^{-3}$	Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	AgSeCN	$4,0 \cdot 10^{-16}$
AgBrO ₃	$5,5 \cdot 10^{-5}$	Ag ₂ SeO ₃	$9,8 \cdot 10^{-16}$
AgC ₂ H ₃ O ₂	$4 \cdot 10^{-3}$	Ag ₂ SeO ₄	$5,6 \cdot 10^{-8}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	AgVO ₃	$5 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$	Ag ₂ WO ₄	$5,5 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$3,5 \cdot 10^{-11}$	AlAsO ₄	$1,6 \cdot 10^{-16}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	Al(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-34}$
AgClO ₂	$2 \cdot 10^{-4}$	AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$
AgClO ₃	$5,0 \cdot 10^{-2}$	Ba ₃ (AsO ₄) ₂	$7,8 \cdot 10^{-51}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Ba(BrO ₃) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1 \cdot 10^{-10}$	BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Ag ₃ Fe(CN) ₆	$1 \cdot 10^{-22}$	BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Ag ₄ Fe(CN) ₆	$8,5 \cdot 10^{-45}$	BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ HVO ₄	$2 \cdot 10^{-14}$	BaF ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Ba ₂ Fe(CN) ₆	$3 \cdot 10^{-8}$
AgIO ₃	$3,0 \cdot 10^{-8}$	Ba(IO ₃) ₂	$1,5 \cdot 10^{-9}$
AgMnO ₄	$1,6 \cdot 10^{-3}$	BaMnO ₄	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ MoO ₄	$2,8 \cdot 10^{-9}$	BaMoO ₄	$4 \cdot 10^{-8}$
AgN ₃	$2,9 \cdot 10^{-9}$	Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6 \cdot 10^{-39}$
AgNO ₂	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Ba ₂ P ₂ O ₇	$3 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ O (Ag ⁺ , OH ⁻)	$1,95 \cdot 10^{-8}$	BaSO ₃	$8 \cdot 10^{-7}$
AgOCN	$2,3 \cdot 10^{-7}$	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	BaS ₂ O ₃	$1,6 \cdot 10^{-5}$
AgReO ₄	$7,95 \cdot 10^{-5}$	BaSeO ₄	$5 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	BeCO ₃	$1 \cdot 10^{-3}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	BeMoO ₄	$3,2 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ SO ₃	$1,5 \cdot 10^{-14}$	Be(OH) ₂	$4,9 \cdot 10^{-22}$
AgSO ₃ NH ₂	$1 \cdot 10^{-1}$	BiAsO ₄	$2,8 \cdot 10^{-10}$

Продолжение табл. 6

1	2	3	4
BiI_3	$8,1 \cdot 10^{-19}$	Ce(OH)_3	$1,5 \cdot 10^{-20}$
Bi(OH)_3	$3,2 \cdot 10^{-32}$	CoCO_3	$1,05 \cdot 10^{-10}$
BiPO_4	$1,3 \cdot 10^{-23}$	CoC_2O_4	$6,3 \cdot 10^{-8}$
Bi_2S_3	$1 \cdot 10^{-97}$	$\text{Co}_2\text{Fe(CN)}_6$	$4,8 \cdot 10^{-38}$
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	$6,8 \cdot 10^{-19}$	$\text{Co(IO}_3)_2$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
$\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарترات)	$7,7 \cdot 10^{-7}$	Co(OH)_2	$2,0 \cdot 10^{-16}$
CaCO_3	$3,8 \cdot 10^{-9}$	Co(OH)_3	$4 \cdot 10^{-45}$
CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$\text{CoS } \alpha$	$4,0 \cdot 10^{-21}$
CaCrO_4	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$\text{CoS } \beta$	$2,0 \cdot 10^{-25}$
CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	CoSeO_3	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ca(NH}_4)_2\text{Fe(CN)}_6$	$4 \cdot 10^{-8}$	CrAsO_4	$7,8 \cdot 10^{-21}$
$\text{Ca(IO}_3)_2$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	Cr(OH)_2	$1,0 \cdot 10^{-17}$
Ca(OH)_2	$6,5 \cdot 10^{-6}$	Cr(OH)_3	$6,3 \cdot 10^{-31}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$	CrPO_4	$2,4 \cdot 10^{-23}$
CaPO_3F (Ca^{2+} , PO_3F^{2-})	$4 \cdot 10^{-3}$	CsClO_4	$4 \cdot 10^{-3}$
CaSO_3	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$	$7,6 \cdot 10^{-36}$
CaSO_4	$2,5 \cdot 10^{-5}$	CuBr	$5,25 \cdot 10^{-9}$
CaSeO_3	$4,7 \cdot 10^{-6}$	CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$
CaSiF_6	$8,1 \cdot 10^{-4}$	CuCO_3	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CaWO_4	$9,0 \cdot 10^{-9}$	CuC_2O_4	$3 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$	$2,2 \cdot 10^{-33}$	CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Cd(CN)_2	$1,0 \cdot 10^{-8}$	CuCrO_4	$3,6 \cdot 10^{-6}$
CdCO_3	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$\text{Cu}_2\text{Fe(CN)}_6$	$1,3 \cdot 10^{-16}$
CdC_2O_4	$1,5 \cdot 10^{-8}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
$\text{Cd}_2\text{Fe(CN)}_6$	$4,2 \cdot 10^{-18}$	$\text{Cu(IO}_3)_2$	$7,4 \cdot 10^{-8}$
Cd(OH)_2	$5,9 \cdot 10^{-15}$	CuN_3	$5,0 \cdot 10^{-9}$
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	Cu_2O (2Cu^+ , OH^-)	$1 \cdot 10^{-14}$
CdSeO_3	$5,0 \cdot 10^{-9}$	Cu(OH)_2	$8,3 \cdot 10^{-20}$
$\text{Ce(IO}_3)_4$	$5 \cdot 10^{-17}$	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	$1,7 \cdot 10^{-34}$

Продолжение табл. 6

1	2	3	4
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$8,3 \cdot 10^{-16}$	$\text{MgK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$5 \cdot 10^{-9}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	$\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$4 \cdot 10^{-8}$
Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	MgNH_4PO_4	$2,5 \cdot 10^{-13}$
CuSCN	$4,8 \cdot 10^{-15}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$7,1 \cdot 10^{-12}$
CuSe	$1 \cdot 10^{-49}$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-13}$
CuSeO_3	$1,7 \cdot 10^{-8}$	MgSO_3	$3 \cdot 10^{-3}$
FeAsO_4	$5,8 \cdot 10^{-21}$	MgSeO_3	$4,4 \cdot 10^{-6}$
FeCO_3	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$	$1,9 \cdot 10^{-29}$
FeC_2O_4	$2 \cdot 10^{-7}$	MnCO_3	$1,8 \cdot 10^{-11}$
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	$3,0 \cdot 10^{-41}$	MnC_2O_4	$5 \cdot 10^{-6}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$7,1 \cdot 10^{-16}$	$\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$7,9 \cdot 10^{-13}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$	MnNH_4PO_4	$1 \cdot 10^{-12}$
FePO_4	$1,3 \cdot 10^{-22}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	$\text{Mn}(\text{OH})_3$	$1 \cdot 10^{-36}$
HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$\text{In}(\text{OH})_3$	$1,2 \cdot 10^{-37}$	MnSeO_3	$5,4 \cdot 10^{-8}$
In_2S_3	$5,75 \cdot 10^{-74}$	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
K_3AlF_6	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
$\text{K}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}$	$2,25 \cdot 10^{-8}$	$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$	$3 \cdot 10^{-5}$
$\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	$9 \cdot 10^{-6}$
K_2PdCl_6	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Na_3AlF_6	$4,1 \cdot 10^{-10}$
K_2PtCl_6	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$\text{NaSb}(\text{OH})_6$	$4 \cdot 10^{-8}$
La_2S_3	$2,0 \cdot 10^{-13}$	Na_2SiF_6	$2,8 \cdot 10^{-4}$
Li_3PO_4	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$	$3,1 \cdot 10^{-26}$
$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$	$2,1 \cdot 10^{-20}$	$\text{Ni}(\text{CN})_2$	$3 \cdot 10^{-23}$
MgCO_3	$2,1 \cdot 10^{-5}$	NiCO_3	$1,3 \cdot 10^{-7}$
MgC_2O_4	$8,6 \cdot 10^{-5}$	NiC_2O_4	$4 \cdot 10^{-10}$
MgF_2	$6,5 \cdot 10^{-9}$	$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2$	$1 \cdot 10^{-4}$
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$	$3 \cdot 10^{-3}$	$\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$1,3 \cdot 10^{-15}$

1	2	3	4
Ni(IO ₃) ₂	1,4·10 ⁻⁸	Sc(OH) ₃	5,0·10 ⁻³⁷
Ni(OH) ₂	2,0·10 ⁻¹⁵	SnI ₂	8,3·10 ⁻⁶
Ni ₂ P ₂ O ₇	1,7·10 ⁻¹³	Sn(OH) ₂	6,3·10 ⁻²⁷
NiS	3,2·10 ⁻¹⁹	Sn(OH) ₄	1·10 ⁻⁵⁷
NiSeO ₃	1,0·10 ⁻⁵	SnS	2,5·10 ⁻²⁷
Pb ₃ (AsO ₄) ₂	4,1·10 ⁻³⁶	Sr ₃ (AsO ₄) ₂	1,3·10 ⁻¹⁸
PbBr ₂	9,1·10 ⁻⁶	SrCO ₃	1,1·10 ⁻¹⁰
Pb(BrO ₃) ₂	8,0·10 ⁻⁶	SrC ₂ O ₄	1,6·10 ⁻⁷
PbCO ₃	7,5·10 ⁻¹⁴	SrCrO ₄	3,6·10 ⁻⁵
PbC ₂ O ₄	4,8·10 ⁻¹⁰	SrF ₂	2,5·10 ⁻⁹
PbCl ₂	1,6·10 ⁻⁵	Sr(IO ₃) ₂	3,3·10 ⁻⁷
PbCrO ₄	1,8·10 ⁻¹⁴	SrMoO ₄	2·10 ⁻⁷
PbF ₂	2,7·10 ⁻⁸	Sr(OH) ₂	3,2·10 ⁻⁴
Pb ₂ Fe(CN) ₆	9,55·10 ⁻¹⁹	Sr ₃ (PO ₄) ₂	1·10 ⁻³¹
PbI ₂	1,1·10 ⁻⁹	SrSO ₃	4·10 ⁻⁸
Pb(IO ₃) ₂	2,6·10 ⁻¹³	SrSO ₄	3,2·10 ⁻⁷
PbMoO ₄	4,0·10 ⁻⁶	SrSeO ₃	4,4·10 ⁻⁶
Pb(N ₃) ₂	2,6·10 ⁻⁹	Y(OH) ₃	6,3·10 ⁻²⁵
Pb(OH) ₂	7,9·10 ⁻¹⁶	Zn ₃ (AsO ₄) ₂	1,3·10 ⁻²⁸
Pb ₃ (PO ₄) ₂	7,9·10 ⁻⁴³	Zn(CN) ₂	2,6·10 ⁻¹³
PbS	2,5·10 ⁻²⁷	ZnCO ₃	1,45·10 ⁻¹¹
Pb(SCN) ₂	2,0·10 ⁻⁵	ZnC ₂ O ₄	2,75·10 ⁻⁸
PbSO ₄	1,6·10 ⁻⁸	Zn ₂ Fe(CN) ₆	2,1·10 ⁻¹⁶
PbS ₂ O ₃	4,0·10 ⁻⁷	Zn(IO ₃) ₂	2,0·10 ⁻⁸
PbSe	1·10 ⁻³⁸	Zn(OH) ₂	1,4·10 ⁻¹⁷
PbSeO ₃	3·10 ⁻¹²	Zn ₃ (PO ₄) ₂	9,1·10 ⁻³³
PbSeO ₄	1,45·10 ⁻⁷	ZnS	1,6·10 ⁻²⁴
PbWO ₄	4,5·10 ⁻⁷	ZnSe	1·10 ⁻³¹
Pb(OH) ₄	3,0·10 ⁻⁶⁶	ZnSeO ₃	1,9·10 ⁻⁸

Таблица 7. Значения рН осаждения гидроксидов металлов

Значения рН начала осаждения гидроксидов металлов, практически полного их осаждения, а также начала растворения и полного растворения осадков амфотерных гидроксидов необходимы во всех случаях выбора оптимального интервала значений рН с целью обнаружения, разделения и количественного определения ионов многовалентных металлов.

● *Пример 7.* В какой среде можно оттитровать комплексонометрически ион Fe^{3+} при его концентрации в растворе $\sim 0,01$ моль/л ?

Поскольку гидроксид железа (III) из 0,01 М раствора начинает осаждаться при $pH = 2,3$, то титрование можно провести только в кислой среде.

● *Пример 8.* Можно ли разделить ионы Cr^{3+} и Mg^{2+} при их концентрациях 0,01 моль/л, регулируя значение рН раствора ?

$Cr(OH)_3$ практически полностью осаждается при $pH = 6,8$, а начинает растворяться при $pH = 9,4$. $Mg(OH)_2$ начинает осаждаться при $pH = 10,4$, полнота осаждения его достигается при $pH = 12,4$. Следовательно, в интервале $6,8 < pH < 9,4$ ион Cr^{3+} будет находиться в осадке, а ион Mg^{2+} – в растворе, т. е. разделение возможно.

Таблица 7

Значения рН осаждения гидроксидов металлов

Гидроксид	Значения рН				
	начала осаждения при исходной концентрации осаждаемого иона, равной		практически полного осаждения (остаточная концентрация меньше $10^{-5}M$)	начала растворения осадка (осаждение перестает быть полным)	полного растворения выпавшего осадка
	1 М	0,01 М			
1	2	3	4	5	6
$Sn(OH)_4$	0	0,5	1	13	15
$TiO(OH)_2$	0	0,5	2,0	—	—
$Sb(OH)_3$	0,2	0,9	1,9	6,9	—
$Sn(OH)_2$	0,9	2,1	4,7	10,0	13,5
HgO	1,3	2,4	5,0	11,5	—

1	2	3	4	5	6
Fe(OH) ₃	1,5	2,3	4,1	14	—
ZrO(OH) ₂	1,7	2,7	4,2	—	—
Ga(OH) ₃	1,7	2,4	3,6	5,6	—
In(OH) ₃	2,9	3,6	4,6	11	—
Al(OH) ₃	3,3	4,0	5,2	7,8	10,8
Cr(OH) ₃	4,0	4,7	6,8	9,4	12–13
Cu(OH) ₂	4,2	6,2	7,1	14	—
Be(OH) ₂	5,2	6,2	8,8	13,5	—
Zn(OH) ₂	5,4	6,4	8,0	10,5	12–13
Ag ₂ O	6,2	8,2	11,2	12,7	—
Pb(OH) ₂	6,4	7,4	9,0	10,5	—
Fe(OH) ₂	6,5	7,5	9,7	13,5	—
Co(OH) ₂	6,6	7,6	9,2	14,1	—
Ni(OH) ₂	6,7	7,7	9,5	13,2	—
Cd(OH) ₂	7,2	8,2	9,7	13,7	—
Mn(OH) ₂	7,8	8,8	10,4	14	—
Mg(OH) ₂	9,4	10,4	12,4	—	—

2.2. Выбор условий гравиметрического определения

Большинство вопросов, связанных с выбором условий гравиметрического определения, решается на основании значений ПР⁰ (см. пояснения к табл. 6, п. 2, 4, 5). Однако прогнозирование возможности изоморфного соосаждения можно провести только на основании данных о радиусах ионов.

Таблица 8. Ионные радиусы

Сопоставляя радиусы осаждаемого и примесного ионов, можно предположить, будет ли происходить загрязнение осаждаемой формы за счет изоморфизма.

При выяснении этого вопроса используются следующие условия и количественные критерии:

- Изоморфизм наблюдается для ионов с близкими радиусами: $\Delta r \leq 10 - 15 \%$.
- Осаждаемый и изоморфно соосаждаемый ионы должны образовывать соединения с одинаковым типом кристаллической решётки.

● *Пример 9.* Требуется провести гравиметрическое определение Ba^{2+} (осадить BaSO_4 , взвесить BaSO_4) в присутствии микроколичеств Pb^{2+} . Можно ли предполагать загрязнение осаждаемой формы за счет изоморфизма ?

Ионы Ba^{2+} и Pb^{2+} имеют радиусы 0,143 и 0,132 нм соответственно, их сульфаты BaSO_4 и PbSO_4 имеют одинаковый тип кристаллической решётки. На основании расчёта

$$\Delta r = [(0,143 - 0,132) / 0,143] \cdot 100 \% = 7,7 \%$$

делаем вывод, что Pb^{2+} может заместить Ba^{2+} в кристаллической решётке BaSO_4 . Следовательно, при проведении анализа необходимо принять меры для уменьшения изоморфизма.

Таблица 8

Ионные радиусы

Элемент, ион	Заряд иона	Радиус, нм			
		по Гольдшмидту	по Полингу	по Белову и Бокию	по другим авторам
1	2	3	4	5	6
Al	+3	0,057	0,050	0,057	—
Ba	+2	0,143	0,135	0,138	—
Be	+2	0,034	0,031	0,034	—
Br	+7	—	0,039	0,039	—
	+5	—	—	—	0,0147
	-1	0,196	0,195	0,196	—
CN	-1	—	—	—	0,192
Ca	+2	0,106	0,098	0,104	—
Cd	+2	0,103	0,097	0,099	—
Cl	+7	—	0,026	0,026	—
	+5	—	—	—	0,034
	-1	0,181	0,181	0,181	—
ClO_4^-	-1	—	—	—	0,236

Продолжение табл. 8

1	2	3	4	5	6
Co	+3	—	—	0,064	—
	+2	0,082	0,072	0,078	—
Cr	+6	0,035	0,052	0,035	0,052
	+3	—	0,064	0,064	—
	+2	—	—	0,083	0,083
CrO ₄ ²⁻	-2	—	—	—	0,300
Cs	+1	0,165	0,169	0,165	—
Cu	+2	—	—	0,080	0,072
	+1	—	0,096	0,098	0,096
F	-1	0,133	0,136	0,133	—
Fe	+3	0,067	0,060	0,067	—
	+2	0,083	0,075	0,080	—
I	+7	—	0,050	0,050	—
	+5	0,094	—	—	—
	-1	0,220	0,216	0,220	—
K	+1	0,133	0,133	0,133	—
Li	+1	0,078	0,060	0,068	—
Mg	+2	0,078	0,065	0,074	—
Mn	+7	—	0,046	0,046	—
	+4	0,052	0,050	0,052	—
	+3	0,070	0,062	0,070	—
	+2	0,091	0,080	0,091	—
NH ₄ ⁺	+1	0,143	—	—	0,159
NO ₃ ⁻	-1	—	—	—	0,189
Na	+1	0,098	0,095	0,098	—
Ni	+2	0,078	0,069	0,074	—
OH ⁻	-1	—	—	—	0,153
PO ₄ ³⁻	-3	—	—	—	0,300
Pb	+4	0,084	0,084	0,076	—
	+2	0,132	0,121	0,126	—
S	+6	0,034	0,029	0,029	—
	+4	—	—	—	0,037
	-2	0,174	0,184	0,182	—

1	2	3	4	5	6
SO_4^{2-}	-2	—	—	—	0,295
SiO_4^{4-}	-4	—	—	—	0,290
Sn	+4	0,074	0,071	0,067	—
	+2	—	—	0,102	0,093
Sr	+2	0,127	0,113	0,120	—
Zn	+2	0,083	0,074	0,083	—

2.3. Расчёт результатов гравиметрического определения

Таблица 9. Аналитические и стехиометрические множители (гравиметрические факторы)

Гравиметрические факторы (F) используют для облегчения и ускорения расчёта результатов анализа.

● *Пример 10.* Рассчитать содержание NH_4^+ в пробе, если после проведения гравиметрического определения по схеме



масса гравиметрической формы (Pt) составила 0,0243 г.

Воспользуемся табличным значением $F = 0,1849$ для этого случая анализа:

$$m(\text{NH}_4^+) = m(\text{Pt}) \cdot F = 0,0243 \cdot 0,1849 = 0,0045 \text{ г.}$$

Таблица 9

Аналитические и стехиометрические множители

Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	Множитель	Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	Множитель
1	2	3	4	5	6
Ag	AgBr	0,5745	Bi	Bi_2O_3	0,8970
	AgCl	0,7526	Br	AgBr	0,4255
	AgI	0,4595	C	BaCO_3	0,06087
Al	Al_2O_3	0,5293	Ca	CaCO_3	0,4004
	$\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$	0,05872		$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,2743
Ba	BaCrO_4	0,5421	Cd	CdO	0,8754
	BaSO_4	0,5884		$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,5638
Be	BeO	0,3603			

Окончание табл. 9

1	2	3	4	5	6
Ce	CeO ₂	0,8141	K	KClO ₄	0,2822
Cl	AgCl	0,2474	Mg	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,2184
Co	Co ₂ P ₂ O ₇	0,4039	Mn	Mn ₂ P ₂ O ₇	0,3871
Cr	BaCrO ₄	0,2053	N	Pt	0,1436
	Cr ₂ O ₃	0,6842	NH ₄	Pt	0,1849
Cu	CuO	0,7989	Ni	NiO	0,7858
F	CaF ₂	0,4867	P	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,2783
Fe	Fe ₂ O ₃	0,6994	Pb	PbCrO ₄	0,641
Ga	Ga ₂ O ₃	0,7440	S	BaSO ₄	0,1374
Ge	GeO ₂	0,6941	SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	0,4116
HBr	AgBr	0,4309	Si	SiO ₂	0,4674
HI	AgI	0,5448	Sn	SnO ₂	0,7877
H ₃ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,8806	Sr	SrC ₂ O ₄ ·H ₂ O	0,452
H ₂ SO ₄	BaSO ₄	0,4202	Ti	TiO ₂	0,5994
I	AgI	0,5405	Zn	ZnO	0,8034
In	In ₂ O ₃	0,8271		Zn ₂ P ₂ O ₇	0,4292

3. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

3.1. Кислотно-основное равновесие

Таблица 10. Константы ионизации кислот (K_a)

Константа ионизации – основная характеристика слабой кислоты или кислоты средней силы, численное значение которой необходимо для решения многих химико-аналитических задач:

1) расчёт pH в растворах:

- слабых кислот и их солей;
- кислот средней силы и их солей;
- многоосновных кислот и их солей;
- буферных смесей на основе слабых кислот и их солей, кислот средней силы и их солей, многоосновных кислот и их солей;
- амфолитов;

2) расчёт кривых кислотно-основного титрования:

- слабых и многоосновных кислот сильными основаниями;
- солей слабых и многоосновных кислот сильными кислотами;
- смесей кислот и смесей кислота + соль слабого основания;

3) прогнозирование возможности титрования слабых кислот и их солей;

4) прогнозирование числа точек эквивалентности и числа скачков на кривых титрования многоосновных кислот и их солей;

5) расчёт кислотной и солевой ошибок титрования.

При решении некоторых из этих задач используются следующие условия, требования и количественные критерии:

- Кислота считается слабой, если степень диссоциации $\alpha < 5 \%$, и кислотой средней силы, если $\alpha > 5 \%$.
- Приближёнными формулами для расчёта значения pH в растворе кислоты можно пользоваться, если выполняются следующие условия:
 $C_{\text{кисл}} > 10^{-4}$ моль/л,
 $C_{\text{кисл}} / K_a \geq 10^3$,
 $\alpha < 5 \%$.
- При $K_a < 10^{-8}$ или $K_a \cdot C_{\text{кисл}} < 10^{-10}$ – 10^{-11} скачок на кривой титрования отсутствует.
- Константы ионизации кислоты и сопряжённого с ней

основания в водном растворе взаимосвязаны соотношением:

$$K_a \cdot K_b = K_W = 10^{-14},$$

$$\text{или } pK_a + pK_b = 14.$$

- Если для многоосновной кислоты $K_1 / K_2 > 10^4$, то I и II т. э. располагаются на кривой титрования отдельно, кислота титруется ступенчато, а если $K_1 / K_2 < 10^4$, то I и II т. э. совпадают, кислота титруется сразу по двум ступеням.
- Если титруется смесь сильной и слабой кислот, то при выполнении условия $10^{-8} < K_a < 10^{-5}$ на кривой титрования будет две т. э. и два скачка, т. е. раздельное определение кислот возможно.

Очень часто для облегчения расчётов используется не значение самой константы ионизации K_a , а её отрицательный логарифм

$$pK_a = -\lg K_a,$$

который также приведен в таблице.

Таблица 10

Константы ионизации важнейших кислот

Название	Формула	K_a	pK_a
1	2	3	4
Адипиновая K_1 K_2	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	$3,9 \cdot 10^{-5}$ $3,9 \cdot 10^{-6}$	4,41 5,41
Азотистая	HNO ₂	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Азидоводородная	HN ₃	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70
Азотноватистая K_1 K_2	H ₂ N ₂ O ₂	$6,2 \cdot 10^{-8}$ $2,9 \cdot 10^{-12}$	7,21 11,54
Акриловая	CH ₂ =CHCOOH	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26
α-Аминопропионовая (α-Аланин)	CH ₃ CH(NH ₂)COOH	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89
β-Аминопропионовая (β-Аланин)	NH ₂ (CH ₂) ₂ COOH	$2,6 \cdot 10^{-11}$	10,58
Аминоуксусная (Глицин)	NH ₂ CH ₂ COOH	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77
Аскорбиновая K_1 K_2	H ₂ C ₆ H ₆ O ₆	$9,1 \cdot 10^{-5}$ $4,6 \cdot 10^{-12}$	4,04 11,34

Продолжение табл. 10

1		2	3	4
Бензойная		C_6H_5COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борная (орто-)	K_1	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
	K_2		$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
	K_3		$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Борная(тетра-)	K_1	$H_2B_4O_7$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
	K_2		$2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
Бромноватистая		$HBrO$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	8,66
Валериановая (норм.)		$CH_3(CH_2)_3COOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Валериановая (изо-)		$(CH_3)_2CHCH_2COOH$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,76
Ванадиевая (орто-)	K_1	H_3VO_4	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
	K_2		$3,2 \cdot 10^{-10}$	9,5
	K_3		$4,0 \cdot 10^{-15}$	14,4
Винная	K_1	$H_2C_4H_4O_6$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	3,04
	K_2		$4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
Вольфрамовая	K_1	H_2WO_4	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,20
	K_2		$2,0 \cdot 10^{-4}$	3,70
Галловая		$C_6H_2(OH)_3COOH$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
Германиевая	K_1	H_4GeO_4	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
	K_2		$2,0 \cdot 10^{-13}$	12,7
Гидросернистая (дитионистая)	K_1	$H_2S_2O_4$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	0,30
	K_2		$3,2 \cdot 10^{-3}$	2,50
Гидрохинон		$C_6H_4(OH)_2$ (1,4)	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
Гликолевая		$CH_2(OH)COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,88
Глицериновая		$CH_2(OH)CH(OH)COOH$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,52
Глутаминовая	K_1	$H_2C_5O_4H_7N$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	4,33
	K_2		$8,7 \cdot 10^{-11}$	10,06
Глутаровая	K_1	$HOOC(CH_2)_3COOH$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	4,34
	K_2		$5,4 \cdot 10^{-6}$	5,27
Глюконовая		$CH_2OH(CHOH)_4COOH$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Димолибденовая		$H_2Mo_2O_7$	$9,55 \cdot 10^{-6}$	5,02
Дихромовая	K_2	$H_2Cr_2O_7$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,64
Дитионовая	K_1	$H_2S_2O_6$	$6,3 \cdot 10^{-1}$	0,2
	K_2		$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,4
Дихлоруксусная		$CHCl_2COOH$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30

Продолжение табл. 10

1	2	3	4
Железисто- синеродистая	K_3 K_4 $H_4Fe(CN)_6$	$5,6 \cdot 10^{-3}$ $6,0 \cdot 10^{-5}$	2,25 4,22
Иодная	K_1 K_2 K_3 $HIO_4; H_5IO_6$	$2,45 \cdot 10^{-2}$ $4,3 \cdot 10^{-9}$ $1,0 \cdot 10^{-15}$	1,61 8,33 15,0
Иодноватая	HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Иодноватистая	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Коричная (транс-)	$C_6H_5CH=CHCOOH$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	4,43
Коричная (цис-)	$C_6H_5CH=CHCOOH$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,88
<i>m</i> -Крезол	$CH_3C_6H_4OH$ (1,3)	$8,1 \cdot 10^{-11}$	10,09
<i>o</i> -Крезол	$CH_3C_6H_4OH$ (1,2)	$6,3 \cdot 10^{-11}$	10,20
<i>p</i> -Крезол	$CH_3C_6H_4OH$ (1,4)	$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Кремневая (орто)	K_1 K_2 K_3 H_4SiO_4	$1,3 \cdot 10^{-10}$ $1,6 \cdot 10^{-12}$ $2,0 \cdot 10^{-14}$	9,9 11,8 13,7
Лимонная	K_1 K_2 K_3 $H_3C_6H_5O_7$	$7,4 \cdot 10^{-4}$ $2,2 \cdot 10^{-5}$ $4,0 \cdot 10^{-7}$	3,13 4,66 6,40
Малеиновая	K_1 K_2 $HOOCCH=CHCOOH$	$1,2 \cdot 10^{-2}$ $6,0 \cdot 10^{-7}$	1,92 6,22
Малоновая	K_1 K_2 $HOOCCH_2COOH$	$4,2 \cdot 10^{-2}$ $2,1 \cdot 10^{-6}$	1,38 5,68
Марганцовистая	K_1 K_2 H_2MnO_4	$\sim 10^{-1}$ $7,1 \cdot 10^{-11}$	~ 1 10,15
Масляная (норм.)	$CH_3CH_2CH_2COOH$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
Масляная (изо-)	$(CH_3)_2CHCOOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Миндальная	$C_6H_5CH(OH)COOH$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,37
Молибденовая	K_1 K_2 H_2MoO_4	$2,9 \cdot 10^{-3}$ $1,4 \cdot 10^{-4}$	2,54 3,86
Молочная	$CH_3CH(OH)COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Муравьиная	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая	K_1 K_2 K_3 H_3AsO_4	$5,6 \cdot 10^{-3}$ $1,7 \cdot 10^{-7}$ $2,95 \cdot 10^{-12}$	2,25 6,77 11,53
Мышьяковистая	H_3AsO_3	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23

Продолжение табл. 10

1	2	3	4
<i>o</i> -Нитробензойная	NO ₂ C ₆ H ₄ COOH (1,2)	6,8·10 ⁻³	2,17
<i>m</i> -Нитробензойная	NO ₂ C ₆ H ₄ COOH (1,3)	3,5·10 ⁻⁴	3,49
<i>n</i> -Нитробензойная	NO ₂ C ₆ H ₄ COOH (1,4)	3,7·10 ⁻⁴	3,43
8-Оксихинолин	C ₉ H ₇ ON	1,3·10 ⁻¹⁰	9,90
Пероксид водорода	H ₂ O ₂	2,0·10 ⁻¹²	11,70
Пикриновая	HOOC ₆ H ₂ (NO ₂) ₃	4,2·10 ⁻¹	0,38
Пирокатехин	C ₆ H ₄ (OH) ₂ (1,2)	<i>K</i> ₁	3,6·10 ⁻¹⁰
		<i>K</i> ₂	1,6·10 ⁻¹³
Пропионовая	CH ₃ CH ₂ COOH	1,3·10 ⁻⁵	4,87
Резорцин	C ₆ H ₄ (OH) ₂ (1,3)	<i>K</i> ₁	5,0·10 ⁻¹⁰
		<i>K</i> ₂	8,7·10 ⁻¹²
Салициловая	C ₆ H ₄ (OH)COOH	1,1·10 ⁻³	2,97
Себациновая	HOOC(CH ₂) ₈ COOH	<i>K</i> ₁	4,0·10 ⁻⁵
		<i>K</i> ₂	6,0·10 ⁻⁶
Селенистая	H ₂ SeO ₃	<i>K</i> ₁	1,8·10 ⁻³
		<i>K</i> ₂	3,2·10 ⁻⁹
Селеноводородная	H ₂ Se	<i>K</i> ₁	1,3·10 ⁻⁴
		<i>K</i> ₂	1,0·10 ⁻¹¹
Селеновая	H ₂ SeO ₄	1,2·10 ⁻²	1,92
Серная	H ₂ SO ₄	1,15·10 ⁻²	1,94
Сернистая	H ₂ SO ₃	<i>K</i> ₁	1,4·10 ⁻²
		<i>K</i> ₂	6,2·10 ⁻⁸
Сероводородная	H ₂ S	<i>K</i> ₁	1,0·10 ⁻⁷
		<i>K</i> ₂	2,5·10 ⁻¹³
Синильная	HCN	5,0·10 ⁻¹⁰	9,30
Сульфаминовая	H ₂ NSO ₃ H	1,01·10 ⁻¹	0,99
Сульфаниловая	H ₂ NC ₆ H ₄ SO ₃ H	6,3·10 ⁻⁴	3,20
Сульфосалициловая	C ₆ H ₃ (OH)(COOH)SO ₃ H	<i>K</i> ₂	3,1·10 ⁻³
		<i>K</i> ₃	2,0·10 ⁻¹²
Сурьмяная	H[Sb(OH) ₆]	4,0·10 ⁻⁵	4,40
Теллуристая	H ₂ TeO ₃	<i>K</i> ₁	2,7·10 ⁻³
		<i>K</i> ₂	1,8·10 ⁻⁸
Теллуrowодородная	H ₂ Te	<i>K</i> ₁	2,3·10 ⁻³
		<i>K</i> ₂	6,9·10 ⁻¹³
Теллуrowая		2,45·10 ⁻⁸	7,61

Продолжение табл. 10

1	2	3	4
Теллуровая	K_2 K_3 H_6TeO_6	$1,1 \cdot 10^{-11}$ $1 \cdot 10^{-15}$	10,95 15
Тиосерная	K_1 K_2 $H_2S_2O_3$	$2,5 \cdot 10^{-1}$ $1,9 \cdot 10^{-2}$	0,60 1,72
Трихлоруксусная	CCl_3COOH	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Угольная	K_1 K_2 $CO_2 + H_2O$	$4,5 \cdot 10^{-7}$ $4,8 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,32
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фенол	C_6H_5OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фосфористая	K_1 K_2 H_3PO_3	$1,6 \cdot 10^{-2}$ $2,0 \cdot 10^{-7}$	1,80 6,79
Фосфорная (орто-)	K_1 K_2 K_3 H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $5,0 \cdot 10^{-13}$	2,15 7,21 12,30
Фосфорная (пиро-)	K_1 K_2 K_3 K_4 $H_4P_2O_7$	$1,2 \cdot 10^{-1}$ $7,9 \cdot 10^{-3}$ $2,0 \cdot 10^{-7}$ $4,8 \cdot 10^{-10}$	0,91 2,10 6,70 9,32
Фосфорноватая	K_1 K_2 K_3 K_4 $H_4P_2O_6$	$6,3 \cdot 10^{-3}$ $1,6 \cdot 10^{-3}$ $5,4 \cdot 10^{-8}$ $9,3 \cdot 10^{-11}$	2,20 2,81 7,27 10,03
Фосфорноватистая	H_3PO_2	$5,9 \cdot 10^{-2}$	1,23
о-Фталевая	K_1 K_2 $C_6H_4(COOH)_2 (1,2)$	$1,2 \cdot 10^{-3}$ $3,9 \cdot 10^{-6}$	2,93 5,41
м-Фталевая	K_1 K_2 $C_6H_4(COOH)_2 (1,3)$	$2,0 \cdot 10^{-4}$ $2,5 \cdot 10^{-5}$	3,70 4,60
п-Фталевая	K_1 K_2 $C_6H_4(COOH)_2 (1,4)$	$2,9 \cdot 10^{-4}$ $3,5 \cdot 10^{-5}$	3,54 4,46
Фтороводородная	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Фторофосфорная	K_1 K_2 $H_2[PO_3F]$	$2,8 \cdot 10^{-1}$ $1,6 \cdot 10^{-5}$	0,55 4,80
Фумаровая	K_1 K_2 $HOOCNC=CHCOOH$	$9,3 \cdot 10^{-4}$ $4,2 \cdot 10^{-5}$	3,03 4,38
Хлористая	$HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Хлорноватистая	$HClO$	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53

1	2	3	4
Хлоруксусная	CH_2ClCOOH	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Хромовая	H_2CrO_4	K_1 $1,6 \cdot 10^{-1}$	0,98
		K_2 $3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Хромотроповая	$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})_2(\text{SO}_3\text{H})_2$	K_1 $4,4 \cdot 10^{-6}$	5,36
		K_2 $2,5 \cdot 10^{-16}$	15,60
Циановая	HOCN	$2,7 \cdot 10^{-4}$	3,57
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	K_1 $5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
		K_2 $5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Этилендиаминтетра- уксусная	$\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$	K_1 $1,0 \cdot 10^{-2}$	2,00
		K_2 $2,1 \cdot 10^{-3}$	2,67
		K_3 $6,9 \cdot 10^{-7}$	6,16
		K_4 $5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Яблочная	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	K_1 $3,5 \cdot 10^{-4}$	3,46
		K_2 $8,9 \cdot 10^{-6}$	5,05
Янтарная	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	K_1 $1,6 \cdot 10^{-5}$	4,21
		K_2 $2,3 \cdot 10^{-6}$	5,63

Таблица 11. Константы ионизации оснований (K_b)

Константа ионизации – основная характеристика слабого основания или основания средней силы, численное значение которой необходимо для решения многих химико-аналитических задач:

1) расчёт pH в растворах:

- слабых оснований и их солей;
- оснований средней силы и их солей;
- многокислотных оснований и их солей;
- буферных смесей на основе слабых оснований и их солей, оснований средней силы и их солей, многокислотных оснований и их солей;

2) расчёт кривых кислотно-основного титрования:

- слабых и многокислотных оснований сильными кислотами;
- солей слабых и многокислотных оснований сильными основаниями;
- смесей оснований и смесей основание + соль слабой кислоты;

3) прогнозирование возможности титрования слабых оснований и их солей;

- 4) прогнозирование числа точек эквивалентности и числа скачков на кривых титрования многокислотных оснований и их солей;
- 5) расчёт основной и солевой ошибок титрования.

При решении некоторых из этих задач используются следующие условия, требования и количественные критерии.

- Основание считается слабым, если степень диссоциации $\alpha < 5 \%$, и основанием средней силы, если $\alpha > 5 \%$.
- Приблизёнными формулами для расчёта значения рН в растворе основания можно пользоваться, если выполняются следующие условия:
 $C_{\text{осн}} > 10^{-4}$ моль/л,
 $C_{\text{осн}} / K_b \geq 10^3$,
 $\alpha < 5 \%$.
- При $K_b < 10^{-8}$ или $K_b \cdot C_{\text{кисл}} < 10^{-10} - 10^{-11}$ скачок на кривой титрования отсутствует.
- Константы ионизации основания и сопряжённой с им кислоты в водном растворе взаимосвязаны соотношением:
 $K_a \cdot K_b = K_W = 10^{-14}$
или
 $pK_a + pK_b = 14$.
- Если для многокислотного основания $K_1 / K_2 > 10^4$, то I и II т. э. располагаются на кривой титрования отдельно, основание титруется ступенчато, а если $K_1 / K_2 < 10^4$, то I и II т. э. совпадают, основание титруется сразу по двум ступеням.
- Если титруется смесь сильного и слабого оснований, то при выполнении условия
 $10^{-8} < K_b < 10^{-5}$
на кривой титрования будет две т. э. и два скачка, т. е. раздельное определение оснований возможно.

Очень часто для облегчения расчётов используется не значение самой константы ионизации K_b , а её отрицательный логарифм

$$pK_b = -\lg K_b,$$

который также приведен в таблице.

Таблица 11

Константы ионизации важнейших оснований

Название	Формула	K_b	pK_b
1	2	3	4
Аммиака раствор	$NH_3 + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Анилин	$C_6H_5NH_2 + H_2O$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бария гидроксид K_2	$Ba(OH)_2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Бензидин	K_1 $H_2NC_6H_4C_6H_4NH_2 + H_2O$	$9,3 \cdot 10^{-10}$	9,03
	K_2 $H_2NC_6H_4C_6H_4NH_3^+ + H_2O$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	10,25
Гидразин	$N_2H_4 + H_2O$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гидроксиламин	$NH_2OH + H_2O$	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Гуанидин	$(H_2N)_2CNH + H_2O$	$3,55 \cdot 10^{-1}$	0,55
Диметиламин	$(CH_3)_2NH + H_2O$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Дифениламин	$(C_6H_5)_2NH + H_2O$	$6,2 \cdot 10^{-14}$	13,21
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH + H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Кальция гидроксид K_2	$Ca(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Лития гидроксид	$LiOH$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Метиламин	$CH_3NH_2 + H_2O$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	3,34
Мочевина	$CO(NH_2)_2 + H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
1-Нафтиламин	$C_{10}H_7NH_2 + H_2O$	$8,4 \cdot 10^{-11}$	10,08
2-Нафтиламин	$C_{10}H_7NH_2 + H_2O$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89
8-Оксихинолин	$C_9H_7ON + H_2O$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	8,99
Пиридин	$C_5H_5N + H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Свинца гидроксид	K_1 $Pb(OH)_2$	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
	K_2	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Семикарбазид	$H_2NCONHNH_2 + H_2O$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	10,57
Серебра гидроксид	$AgOH$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Тиомочевина	$CS(NH_2)_2 + H_2O$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
Триметиламин	$(CH_3)_3N + H_2O$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19

1	2	3	4
Уротропин (гексаметилентетрамин)	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87
Фенилгидразин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80
Хинолин	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	$7,4 \cdot 10^{-10}$	9,13
Этаноламин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Этиламин	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Этилендиамин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{—CH}_2\text{NH}_2$ + H_2O	$1,2 \cdot 10^{-4}$	3,92
		$9,8 \cdot 10^{-8}$	7,01

3.2. Выбор индикатора

Таблица 12. Кислотно-основные индикаторы

Данные этой таблицы позволяют выбрать подходящий кислотно-основный индикатор для конкретного случая кислотно-основного титрования. В ней приведена основная количественная характеристика индикатора – интервал перехода окраски. Выбор индикатора осуществляется в соответствии с правилом:

«Интервал перехода индикатора (ΔpH) должен полностью или частично укладываться в пределы скачка кривой титрования»

или

«Показатель титрования (pT) индикатора должен лежать в пределах скачка кривой титрования».

Кроме того, значение pT двухцветного индикатора, которое можно рассчитать по табличному значению интервала перехода, используют для расчёта индикаторных ошибок всех типов: водородной, гидроксидной, кислотной, основной и солевой.

При решении этой задачи используются следующие условия, требования и количественные критерии:

- $\Delta\text{pH} \approx 2$ ед. pH .
- Для двухцветных индикаторов значение pT примерно равно середине интервала перехода.
- Индикаторная ошибка титрования (δ) минимальна, если показатель титрования индикатора практически совпадает

со значением рН в т. э.:

$$pT \approx pN_{т.э.}$$

- Если $\delta \leq 0,2 \%$, то индикатор выбран правильно, а если $\delta > 0,2 \%$, то неправильно.

Таблица 12

рН - индикаторы

Индикатор	Интервал перехода окраски	Изменение окраски
Тимоловый синий	1,2–2,8	Красная – желтая
Тропеолин 00	1,3–3,2	Красная – желтая
Метилловый оранжевый	3,1–4,0	Розовая – желтая
Бромфеноловый синий	3,0–4,6	Желтая – синяя
Метилловый красный	4,2–6,2	Красная – желтая
Лакмус	5,0–8,0	Красная – синяя
<i>n</i> -Нитрофенол	5,6–7,6	Бесцветная – желтая
Бромтимоловый синий	6,0–7,6	Желтая – синяя
Нейтральный красный	6,8–8,4	Красная – янтарно-желтая
Крезоловый красный	7,2–8,8	Желтая – пурпурная
1-Нафтолфталеин	7,4–8,6	Желто-розовая – сине-зеленая
Тимоловый синий	8,0–9,6	Желтая - синяя
Фенолфталеин	8,2–10,0	Бесцветная – пурпурная
Морин	8,8–9,8	Бесцветная – зеленая
Тимолфталеин	9,3–10,5	Бесцветная – синяя
Ализариновый желтый	10,0–12,1	Лимонная – коричневая

Таблица 13. Смешанные индикаторы

Если скачок кривой титрования выражен слабо (величина скачка < 2 ед. рН), то нельзя провести титрование с требуемой точностью, используя обычные кислотно-основные индикаторы. В этом случае можно использовать только смешанные индикаторы, которые имеют гораздо более узкий интервал перехода $\Delta\text{pH} = 0,1\text{--}0,2$ ед. рН.

Данные этой таблицы используются аналогично данным табл. 12, только вместо интервала перехода индикаторов в ней приведены значения показателя титрования (рТ).

Таблица 13

Некоторые смешанные индикаторы

рТ	Компоненты	Соотношение	Окраска индикатора	
			в кислой среде	в щелочной среде
1	2	3	4	5
3,25	Метиловый желтый, метиленовая синяя	1:1	Сине-фиолетовая	Зеленая
4,1	Метиловый оранжевый, индигокармин	1:1	Фиолетовая	Зеленая
4,3	Бромкрезоловый синий, метиловый оранжевый	1:1	Желтая	Сине-зеленая
5,1	Бромкрезоловый синий, метиловый красный	3:1	Винно-красная	Зеленая
5,4	Метиловый красный, метиленовая синяя	1:1	Красно-фиолетовая	Зеленая
6,1	Бромкрезоловый синий, хлорфеноловый красный	1:1	Желто-зеленая	Сине-фиолетовая
6,7	Бромкрезоловый пурпуровый, бромтимоловый синий	1:1	Желтая	Сине-фиолетовая
7,0	Нейтральный красный, метиленовая синяя	1:1	Фиолетово-синяя	Зеленая
7,2	Нейтральный красный, бромтимоловый синий	1:1	Розовая	Зеленая
7,5	Бромтимоловый синий, феноловый красный	1:1	Желтая	Фиолетовая

Окончание табл. 13

1	2	3	4	5
8,3	Крезоловый красный, тимоловый синий	1:3	Желтая	Фиолетовая
8,9	α -Нафтолфталеин, фенолфталеин	1:3	Бледно-розовая	Фиолетовая
9,0	Тимоловый синий, фенолфталеин	1:3	Желтая	Фиолетовая
9,9	Фенолфталеин, тимолфталеин	1:1	Нет	Фиолетовая
10,2	Тимолфталеин, ализариновый желтый Р	2:1	Желтая	Фиолетовая

4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

4.1. Окислительно-восстановительное равновесие

Таблица 14. Стандартные электродные потенциалы (E^0)

В отличие от других типов реакций, для характеристики окислительно-восстановительных реакций (ОВР) чаще используют не константу равновесия, а другую фундаментальную величину – стандартный электродный потенциал E^0 . Численное значение E^0 необходимо для решения многих химико-аналитических задач:

- 1) определение направления ОВР для выяснения возможности окисления или восстановления анализируемого вещества конкретным аналитическим реагентом с целью обнаружения или определения;
- 2) расчёт константы равновесия ОВР (K) для выяснения полноты протекания аналитической реакции;
- 3) выбор подходящего окислителя или восстановителя (на основании сравнения E_1^0 и E_2^0 или расчёта K);
- 4) прогнозирование возможности применения данной ОВР для проведения титриметрического определения;
- 5) расчёт индикаторных ошибок титрования;
- 6) химико-аналитические расчёты по уравнению Нернста:
 - расчёт кривых окислительно-восстановительного титрования;
 - расчёт условий проведения анализа с использованием ОВР – значения рН, концентрации реагирующих веществ, концентрации маскирующих агентов или реагентов-осадителей (учёт побочных реакций), в т. ч. с целью увеличения скачка кривой титрования.

При решении некоторых из этих задач используются следующие условия, требования и количественные критерии:

- ОВР протекает в заданном направлении, если ЭДС реакции $\Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}} > 0$.
Если $\Delta E < 0$, то ОВР протекает в обратном направлении, а если $\Delta E = 0$, то наблюдается состояние равновесия.
- Чем больше ΔE , тем интенсивнее, быстрее протекает ОВР.
- Минимальное значение ΔE должно составлять 0,2–0,3 В.
- Титрование с погрешностью до 0,1 % возможно при

соблюдении условий:

$$\Delta E \geq 0,35 \text{ В,}$$

$$\lg K \geq (n_1 + n_2) \cdot 3,$$

где n_1 и n_2 – число электронов, участвующих в полуреакциях.

Таблица 14

Стандартные электродные потенциалы (E°) при 25°C

Элемент	Полуреакция	E° , В
1	2	3
Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}\downarrow$	+0,7994
	$\text{AgBr}\downarrow + e = \text{Ag}\downarrow + \text{Br}^-$	+0,071
	$\text{AgCl}\downarrow + e = \text{Ag}\downarrow + \text{Cl}^-$	+0,222
	$\text{AgI}\downarrow + e = \text{Ag}\downarrow + \text{I}^-$	-0,152
As	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56
	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
Br	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	+1,087
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Br}_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{Br}_2\downarrow + 12\text{OH}^-$	+0,50
C	$\text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HCOOH}$	-0,20
	$2\text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}\downarrow$	-2,79
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}\downarrow$	-0,403
Ce	$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	+1,77
Cl	$\text{Cl}_2\uparrow + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,359
	$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{OH}^-$	+0,40
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50

1	2	3
Cl	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,88
	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,64
	$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,56
	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0,66
	$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	+0,77
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,21
	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,33
	$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{ClO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,15
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63
	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,36
	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14e = \text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$	+1,39
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,38
	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,56
Co	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	+1,95
	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}\downarrow$	-0,29
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0,1
Cr	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}\downarrow$	-0,74
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 5\text{OH}^-$	-0,13
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}\downarrow$	+0,345
	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}\downarrow$	+0,531

1	2	3
Cu	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	+0,159
F	$\text{F}_2\uparrow + 2e = 2\text{F}^-$	+2,77
Fe	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}\downarrow$	-0,058
	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}\downarrow$	-0,473
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,364
Ga	$\text{Ga}^{3+} + 3e = \text{Ga}\downarrow$	-0,56
H	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\uparrow$	0,0000
	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,828
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = 3\text{OH}^-$	+0,88
Hg	$2\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,907
	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}\downarrow$	+0,850
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = \text{Hg}\downarrow$	+0,792
I	$\text{I}_2\downarrow + 2e = 2\text{I}^-$	+0,536
	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	+0,621
	$\text{I}_3^- + 2e = 3\text{I}^-$	+0,545
	$2\text{IBr} + 2e = \text{I}_2\downarrow + 2\text{Br}^-$	+1,02
	$\text{ICN}\uparrow + 2e = \text{I}^- + \text{CN}^-$	+0,30
	$2\text{ICN}\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{I}_2\downarrow + 2\text{HCN}$	+0,63
	$2\text{ICl}\uparrow + 2e = \text{I}_2\downarrow + 2\text{Cl}^-$	+1,19
	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{I}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$2\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,45
	$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0,49

1	2	3
	$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e = \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,14
	$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,14
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{I}_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{I}_2\downarrow + 12\text{OH}^-$	+0,21
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
	$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$\approx +1,6$
	$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 2e = \text{IO}_3^- + 3\text{OH}^-$	$\approx +0,7$
	$\text{H}_5\text{IO}_6 + 7\text{H}^+ + 8e = \text{I}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	$\approx +1,24$
	$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{I}^- + 9\text{OH}^-$	$\approx +0,37$
In	$\text{In}^{3+} + 3e = \text{In}\downarrow$	-0,34
Ir	$\text{Ir}^{3+} + 3e = \text{Ir}\downarrow$	$\approx +1,15$
K	$\text{K}^+ + e = \text{K}\downarrow$	-2,923
La	$\text{La}^{3+} + 3e = \text{La}\downarrow$	-2,52
Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}\downarrow$	-3,04
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}\downarrow$	-2,37
Mn	$\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$	+1,51
	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}\downarrow$	-1,17
	$\text{Mn}(\text{OH})_3\downarrow + e = \text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{OH}^-$	+0,1
	$\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,58
	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,558
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,60
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51

1	2	3
Mo	$\text{Mo}^{3+} + 3e = \text{Mo}\downarrow$	-0,2
	$\text{MoO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,0
	$\text{MoO}_2^{2+} + e = \text{MoO}_2^+$	+0,48
	$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Mo}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	0,0
	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Mo}\downarrow + 8\text{OH}^-$	-1,05
N	$\text{HN}_3 + 11\text{H}^+ + 8e = 3\text{NH}_4^+$	+0,69
	$3\text{N}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{HN}_3$	-3,1
	$3\text{N}_2\uparrow + 2e = 2\text{N}_3^-$	-3,4
	$\text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 2e = 2(\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}^+)$	-1,87
	$\text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-3,04
	$\text{N}_2\uparrow + 5\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}^+$	-0,23
	$\text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,16
	$\text{N}_2\uparrow + 8\text{H}^+ + 6e = 2\text{NH}_4^+$	+0,26
	$\text{N}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O} + 6e = 2\text{NH}_4\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0,74
	$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}^+ + 3\text{H}^+ + 2e = 2\text{NH}_4^+$	+1,27
	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	+0,1
	$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}^+ + 2\text{H}^+ + 2e = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	+1,35
	$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	+0,42
	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,65
	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 4e = 2(\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}^+)$	+0,50
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,83
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,98
	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e = \text{NO}\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,46
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2\text{O}\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,29
	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,44

1	2	3
N	$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{N}_2\uparrow + 8\text{OH}^-$	+0,41
	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6e = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,86
	$\text{NO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{NH}_4\text{OH} + 7\text{OH}^-$	-0,15
	$\text{N}_2\text{O}\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{N}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{N}_2\text{O}\uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{N}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	+0,94
	$2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
	$2\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{N}_2\uparrow + 4\text{OH}^-$	+0,85
	$\text{N}_2\text{O}_4\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{HNO}_2$	+1,07
	$\text{N}_2\text{O}_4\uparrow + 2e = 2\text{NO}_2^-$	+0,88
	$\text{N}_2\text{O}_4\uparrow + 8\text{H}^+ + 8e = \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,35
	$\text{N}_2\text{O}_4\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{N}_2\uparrow + 8\text{OH}^-$	+0,53
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e = \text{NO}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,86
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{NO}\uparrow + 4\text{OH}^-$	-0,14
	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24
	$\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 6e = \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,73
	$2\text{NO}_3^- + 17\text{H}^+ + 14e = \text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$	+0,84
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87	
$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	-0,12	
Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}\downarrow$	-2,713
Nb	$\text{Nb}^{3+} + 3e = \text{Nb}\downarrow$	-1,1
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}\downarrow$	-0,228

1	2	3
O	$O_2\uparrow + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+ 1,229
	$O_2\uparrow + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	+0,401
	$O_2\uparrow + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	+0,682
	$O_2\uparrow + H_2O + 2e = HO_2^- + OH^-$	-0,076
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	+1,77
	$HO_2^- + H_2O + 2e = 3OH^-$	+0,88
	$O_3\uparrow + 2H^+ + 2e = O_2\uparrow + H_2O$	+2,07
	$O_3\uparrow + H_2O + 2e = O_2\uparrow + 2OH^-$	+0,02
Os	$Os^{2+} + 2e = Os\downarrow$	+0,85
	$OsO_4\downarrow + 8H^+ + 8e = Os\downarrow + 4H_2O$	+0,85
P	$P\downarrow + 3H^+ + 3e = PH_3\uparrow$	+0,06
	$P\downarrow + 3H_2O + 3e = PH_3\uparrow + 3OH^-$	-0,89
	$H_3PO_2 + H^+ + e = P\downarrow + 2H_2O$	-0,51
	$H_2PO_2^- + e = P\downarrow + 2OH^-$	-2,05
	$H_3PO_3 + 3H^+ + 3e = P\downarrow + 3H_2O$	-0,50
	$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e = H_3PO_2 + H_2O$	-0,50
	$HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e = H_2PO_2^- + 3OH^-$	-1,57
	$H_4P_2O_6 + 2H^+ + 2e = 2H_3PO_3$	+0,38
	$H_3PO_4 + 5H^+ + 5e = P\downarrow + 4H_2O$	-0,41
	$H_3PO_4 + 4H^+ + 4e = H_3PO_2 + 2H_2O$	-0,39
	$2H_3PO_4 + 2H^+ + 2e = H_4P_2O_6 + 2H_2O$	-0,94
	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e = H_3PO_3 + H_2O$	-0,276
$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e = HPO_3^{2-} + 3OH^-$	-1,12	
Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb\downarrow$	-0,126
	$Pb^{4+} + 2e = Pb^{2+}$	+1,66

1	2	3
Pb	$\text{Pb}^{4+} + 4e = \text{Pb}\downarrow$	+0,77
	$\text{PbO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{PbO}\downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,28
	$\text{PbO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}\downarrow$	+0,915
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}\downarrow$	+1,2
S	$\text{S}\downarrow + 2e = \text{S}^{2-}$	-0,476
	$\text{S}\downarrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}\uparrow$	+0,171
	$(\text{SCN})_2\uparrow + 2e = 2\text{SCN}^-$	+0,77
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = 2\text{S}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,5
	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,40
	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2e = \text{HS}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,08
	$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,12
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	+0,29
	$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^-$	-0,76
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{S}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{S}\downarrow + 8\text{OH}^-$	-0,75
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01	
Sb	$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e = \text{Sb}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,212
Sc	$\text{Sc}^{3+} + 3e = \text{Sc}\downarrow$	-2,08
Se	$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	+0,05
Si	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Si}\downarrow + 6\text{OH}^-$	-1,7

1	2	3
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}\downarrow$	-0,140
	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
	$\text{Sn}^{4+} + 4e = \text{Sn}\downarrow$	+0,01
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2e = \text{Sr}\downarrow$	-2,89
Te	$\text{TeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{TeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	+0,4
Th	$\text{Th}^{4+} + 4e = \text{Th}\downarrow$	-1,90
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}\downarrow$	-1,63
	$\text{TiO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ti}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4e = \text{Ti}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	-0,88
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,1
	$\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$	-0,37
Tl	$\text{Tl}^+ + e = \text{Tl}\downarrow$	-0,357
	$\text{Tl}^{3+} + 2e = \text{Tl}^+$	+1,25
U	$\text{U}^{3+} + 3e = \text{U}\downarrow$	-1,80
	$\text{U}^{4+} + e = \text{U}^{3+}$	-0,61
	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,33
V	$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}\downarrow$	-1,18
	$\text{V}^{3+} + e = \text{V}^{2+}$	-0,255
	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,337
	$\text{VO}^{2+} + e = \text{VO}^+$	-0,044
	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,000
	$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2e = \text{V}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,668
	$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 3e = \text{V}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,360
	$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 5e = \text{V}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,25
	$\text{VO}_4^{3-} + 6\text{H}^+ + 2e = \text{VO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,26

1	2	3
	$\text{H}_2\text{VO}_4^- + 4\text{H}^+ + e = \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,31
W	$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{W}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,05
Y	$\text{Y}^{3+} + 3e = \text{Y}\downarrow$	-2,37
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}\downarrow$	-0,764
	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Zn}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-1,245
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,216
Zr	$\text{ZrO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Zr}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,43

4.2. Выбор индикатора и условий проведения анализа

Таблица 15. Окислительно-восстановительные индикаторы

Данные этой таблицы позволяют выбрать подходящий окислительно-восстановительный индикатор для конкретного случая окислительно-восстановительного титрования. В ней приведена основная количественная характеристика редокс-индикатора – стандартный потенциал E^0 . Выбор индикатора осуществляется в соответствии с правилом:

«Стандартный потенциал индикатора (E^0) должен лежать в пределах скачка кривой титрования».

Кроме того, значение E^0 редокс-индикатора используют для расчёта индикаторных ошибок всех типов: при недотитровании и перетитровании титрантами-окислителями и титрантами-восстановителями.

При решении этой задачи используются следующие условия и количественные критерии.

- Индикаторная ошибка титрования (δ) минимальна, если E^0 индикатора практически совпадает со значением потенциала раствора в т. э.:
 $E_{\text{Ind}}^0 \approx E_{\text{т.э.}}$
- Если $\delta \leq 0,1-0,2 \%$, то индикатор пригоден для титрования.

Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	E_{Ind}° , В	Окраска окисленной и восстановленной форм
Нейтральный красный	+ 0,24	Красная – бесцветная
Индиготрисульфоновая кислота	+ 0,33	Синяя – бесцветная
Метиленовая синяя	+ 0,53	Синяя – бесцветная
Вариаминовый синий	+ 0,71	Синяя – бесцветная
Дифениламин	+ 0,76	Синяя – бесцветная
Этоксихризоидин	+ 0,76	Желтая – красная
Дифенилбензидин	+ 0,78	Фиолетовая – бесцветная
<i>o</i> -Дианизидин	+ 0,85	Красная – бесцветная
2,2'-Дипиридил (комплекс с Fe^{2+})	+ 0,97	Голубая – красная
Эриоглауцин	+ 1,00	Зеленая – синяя
Ферроин	+ 1,06	Бледно-голубая – красная
Фенилантраниловая кислота	+ 1,08	Красно-фиолетовая – бесцветная
Ритрозо- <i>o</i> -фенантролин, комплекс с Fe^{2+}	+ 1,25	Бледно-голубая – красная

Таблица 16. Условия проведения перманганатометрического определения некоторых ионов и соединений

Из всех типов реакций только кислотно-основные не требуют создания каких-либо условий их проведения. В остальных случаях необходимо заранее выбрать условия титрования. Наиболее сложными по механизму являются окислительно-восстановительные реакции (ОВР), поэтому без знания особенностей конкретной реакции и условий её проведения титрование либо вообще нельзя провести, либо нельзя провести с требуемой точностью.

В этой таблице собраны основные сведения (реакции, условия их проведения, способы титрования), которые помогут выполнить

перманганатометрическое определение некоторых катионов, анионов и органических соединений.

Таблица 16

Условия перманганатометрического определения некоторых ионов и соединений

Определяемое соединение (ион)	Реакции, используемые в ходе анализа	Условия проведения анализа
1	2	3
Sn^{2+}	$5\text{Sn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ =$ $= 5\text{Sn}^{4+} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	Среда – 1 моль/л H_2SO_4 , исключить доступ O_2
Br^-	$10\text{Br}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ =$ $= 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Br}_2$	Титрование в 2 моль/л H_2SO_4 при кипячении для удаления Br_2
CH_3OH	$\text{CH}_3\text{OH} + 6\text{MnO}_4^- + 8\text{OH}^- =$ $= \text{CO}_3^{2-} + 6\text{MnO}_4^{2-} +$ $+ 6\text{H}_2\text{O} + (\text{MnO}_4^-)_{\text{ост}}$ $2(\text{MnO}_4^-)_{\text{ост}} + \text{HCOO}^- +$ $+ 3\text{Ba}^{2+} + 3\text{OH}^- =$ $= \downarrow 2\text{BaMnO}_4 + \text{BaCO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	Обратное титрование. Остаток непрореагировавшего MnO_4^- после добавления соли бария титруют раствором формиата натрия
HCOOH	$\text{HCOO}^- + 2\text{MnO}_4^- + 3\text{OH}^- =$ $= \text{CO}_3^{2-} + 2\text{MnO}_4^{2-} +$ $+ 2\text{H}_2\text{O} + (\text{MnO}_4^-)_{\text{ост}}$ $3\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = \text{MnO}_2 +$ $+ 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $1) 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ =$ $= 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_2 + 16\text{H}^+ =$ $= 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ =$ $= 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	Реакцию проводят в щелочной среде. После подкисления раствора происходит диспропорционирование MnO_4^{2-} . Далее возможны варианты: 1) при нагревании проводят реакцию с $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ до полного осветления раствора. Избыток $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ титруют раствором KMnO_4 ;

1	2	3
	$2) 2\text{MnO}_4^- + 10\text{I}^- + 16\text{H}^+ =$ $= 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_2 + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ =$ $= \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2) проводят иодометрическое определение избытка KMnO_4
$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+},$ $\text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+},$ $\text{La}^{3+}, \text{Th}^{4+},$ $\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+},$ $\text{Pb}^{2+}, \text{Ag}^+$	$\text{M}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \text{ изб} = \downarrow \text{MC}_2\text{O}_4 +$ $+ \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \text{ ост}$ $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ =$ $= 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{M}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \text{ изб} = \downarrow \text{MC}_2\text{O}_4$ $\text{MC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ = \text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ =$ $= 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	Осадок MC_2O_4 отделяют и отбрасывают, фильтрат и промывные воды титруют при $70-80^\circ\text{C}$ раствором KMnO_4 в среде 2 моль/л H_2SO_4 . Осадок MC_2O_4 отделяют, промывают, растворяют в 2 моль/л H_2SO_4 и титруют, как указано выше

Таблица 17. Условия проведения иодометрического определения некоторых ионов и соединений

В этой таблице собраны основные сведения (реакции, условия их проведения, способы титрования), которые помогут выполнить иодометрическое определение некоторых катионов, анионов и соединений, в т. ч. органических.

Таблица 17

Условия иодометрического определения некоторых ионов и соединений

Определяемое соединение (ион)	Реакции, используемые в ходе анализа	Условия проведения анализа
1	2	3
Титрование по замещению <i>(в результате предварительной реакции выделяется I_2, который титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)</i>		
$\text{ClO}_3^-, \text{BrO}_3^-, \text{IO}_3^-$	$\text{BrO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ = \text{Br}^- +$	Среда – 0,5 моль/л HCl .

Продолжение табл. 17

1	2	3
	$+3I_2+3H_2O$	Реакция замедлена
Br_2, Cl_2	$Cl_2 + 2I^- = 2Cl^- + I_2$	То же
O_2	$O_2 + 4Mn(OH)_2 + 2H_2O =$ $= 4Mn(OH)_3$ $2Mn(OH)_3 + 6H^+ + 2I^- =$ $= 2Mn^{2+} + I_2 + 6H_2O$	Добавление Mn^{2+} и NaOH, затем подкисление 2 моль/л HCl до pH=4–5, введение KI
H_2O_2	$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ =$ $= 2H_2O + I_2$	Среда – 1 моль/л H_2SO_4 , катализатор – NH_4MoO_3
MnO_4^-	$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ =$ $= 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$	Среда – 0,1 моль/л H_2SO_4
MnO_2	$MnO_2 + 2I^- + 4H^+ =$ $= Mn^{2+} + I_2 + 2H_2O$	Среда – 0,5 моль/л H_3PO_4
NO_2^-	$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ =$ $= 2NO + I_2 + 2H_2O$	Среда – 1 моль/л H_2SO_4
Fe^{3+}	$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$	Среда – конц. раствор HCl, реакция замедлена
$Fe(CN)_6^{3-}$	$2Fe(CN)_6^{3-} + 2I^- =$ $= 2Fe(CN)_6^{4-} + I_2$	Среда – 1 моль/л HCl
$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2I^- = 2SO_4^{2-} + I_2$	Среда нейтральная, перед титрованием подкислить раствором HCl
$Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}$	$M^{2+} + CrO_4^{2-} = \downarrow MCrO_4$ $2MnCrO_4 + 2H^+ = 2M^{2+}$ $+ Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ $Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ = 2Cr^{3+}$ $+ 3I_2 + 7H_2O$	Осадок $MCrO_4$ растворяют в 2 моль/л HCl в присутствии избытка KI
RCOOH (карбоновые кислоты)	$6R-COOH + 5KI + KIO_3 =$ $= 6R-COOK + 3I_2 +$ $+ 3H_2O$	В присутствии избытка I ⁻ и IO_3^-
Обратное титрование		
SO_3^{2-}	$SO_3^{2-} + I_{2(изб)} + H_2O =$ $= SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+ + (I_2)_{ост}$	Остаток I_2 в слабодкислой среде титруют раствором $Na_2S_2O_3$

1	2	3
S^{2-}	$S^{2-} + I_{2(\text{изб})} = S + 2I^- + (I_2)_{\text{ост}}$	То же
Cd^{2+}, Zn^{2+}	$M^{2+} + H_2S = \downarrow MS + 2H^+$ $MS + 2H^+ = M^{2+} + H_2S$ $H_2S + I_{2(\text{изб})} = S + 2H^+ + 2I^- + (I_2)_{\text{ост}}$	Осадок MS растворяют в 3 моль/л HCl, добавляют изб. I ₂ , остаток которого титруют раствором Na ₂ S ₂ O ₃

5. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

5.1. Равновесие комплексообразования

Таблица 18. Константы устойчивости комплексных соединений

Константа устойчивости – основная характеристика комплексного соединения, численное значение которой необходимо для решения многих химико-аналитических задач:

- 1) расчёт равновесных концентраций ионов в растворах комплексных соединений;
- 2) расчёт сложных равновесий в многокомпонентных растворах:
 - расчёт растворимости малорастворимого электролита, если один из ионов одновременно участвует в реакции комплексообразования;
 - расчёт окислительно-восстановительного потенциала, если один из компонентов сопряжённой окислительно-восстановительной пары одновременно участвует в реакции комплексообразования;
- 3) расчёт кривых комплексометрического титрования;
- 4) выбор маскирующего агента для конкретного иона (*см. Пример 11*);
- 5) оценка возможности обнаружения или количественного определения конкретного иона с использованием реакций комплексообразования (*см. Пример 12*);
- 6) прогнозирование возможности титрования ионов-комплексообразователей или ионов-лигандов (*см. Пример 12*).

При решении некоторых из этих задач используются следующие условия и количественные критерии:

- Суммарная константа устойчивости равна произведению ступенчатых констант:
$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_{n-1} \cdot K_n$$
или
$$pK = pK_1 + pK_2 + pK_3 + \dots + pK_{n-1} + pK_n.$$
- В случае ступенчатого комплексообразования скачок на кривой титрования будет наблюдаться, если ступенчатые константы устойчивости различаются не менее чем в 10^4 раз.

Очень часто для облегчения расчётов используется не значение самой константы устойчивости K , а её логарифм

$$pK = -\lg K,$$

который и приведен в таблице.

● *Пример 11.* Необходимо замаскировать Fe^{3+} (продукт реакции мешает зафиксировать к. т. т. за счёт собственной окраски) при перманганатометрическом определении Fe^{2+} в сильноокислой среде.

По данным таблицы выясняем, что Fe^{3+} образует комплексы со многими лигандами: CN^- , Cl^- , F^- , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, OH^- , SCN^- . Из них:

- ✓ комплексы с ионами Cl^- и SCN^- являются малоустойчивыми, значит, непригодными для целей маскирования;
- ✓ лиганд CN^- очень токсичен;
- ✓ комплексы с ионами OH^- не могут существовать в условиях проведения анализа (сильнокислая среда);
- ✓ комплексы с ионами F^- , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ являются очень устойчивыми, кроме того, они неокрашены. Следовательно, эти лиганды можно использовать для маскирования Fe^{3+} , например, добавить в титруемый раствор немного фосфорной кислоты.

● *Пример 12.* Можно ли провести количественное определение Cu^{2+} , используя реакции комплексообразования с неорганическими лигандами ?

Ион Cu^{2+} – типичный комплексообразователь, образует устойчивые комплексы со многими неорганическими лигандами, например с NH_3 , OH^- , SCN^- . Однако комплексометрическое титрование с использованием этих реакций провести невозможно, поскольку разница в ступенчатых константах устойчивости составляет 1–3 порядка, т. е. скачка на кривой титрования не будет.

Таблица 18

Логарифмы суммарных констант устойчивости комплексных соединений

Лиганд	Цен- тральный ион	$\lg K_i$ при i					
		1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7	8
Br^-	Ag^+	4,38	7,34	8,00	8,73	8,44	–
	Hg^{2+}	9,05	17,33	19,74	21,00	–	–

Продолжение табл. 18

1	2	3	4	5	6	7	8
Br ⁻	Pb ²⁺	2,23	3,00	2,83	2,93	–	–
CN ⁻	Ag ⁺	?	19,85	20,55	19,42	–	–
	Fe ²⁺	?	?	?	?	18,6	36,9
	Fe ³⁺	?	?	?	?	?	43,9
	Hg ²⁺	17,00	32,75	36,31	38,97	39,83	40,62
CO ₃ ²⁻	Ca ²⁺	3,2	–	–	–	–	–
	Cu ²⁺	6,77	10,01	–	–	–	–
	Pb ²⁺	?	9,09	–	–	–	–
Cl ⁻	Ag ⁺	3,04	5,04	5,04	5,30	–	–
	Bi ³⁺	2,43	4,7	5,0	5,6	6,1	6,42
	Ce ³⁺	0,48	–	–	–	–	–
	Cu ⁺	?	5,35	5,63	–	–	–
	Fe ³⁺	1,45	2,10	1,10	0,85	–	–
	Hg ²⁺	6,74	13,22	14,17	15,22	–	–
	Tl ³⁺	7,72	13,48	16,48	18,29	–	–
	Pt ²⁺	?	11,48	14,48	16,00	–	–
F ⁻	Al ³⁺	7,10	11,98	15,83	18,53	20,20	20,67
	Fe ³⁺	6,04	10,74	13,74	15,74	16,10	16,10
HPO ₄ ²⁻	Fe ²⁺	7,2	–	–	–	–	–
	Fe ³⁺	9,75	–	–	–	–	–
H ₂ PO ₄ ⁻	Fe ³⁺	3,5	?	?	9,15	–	–
I ⁻	Ag ⁺	6,58	11,74	13,68	13,10	–	–
	Hg ²⁺	12,87	23,82	27,60	29,83	–	–
	Pb ²⁺	1,26	2,80	3,42	3,92	–	–
NH ₃	Ag ⁺	3,32	7,23	–	–	–	–
	Cu ²⁺	3,99	7,33	10,06	12,03	11,43	8,9
	Hg ²⁺	8,8	17,5	18,5	19,3	–	–
	Ni ²⁺	2,67	4,79	6,40	7,47	8,10	8,01
OH ⁻	Ag ⁺	2,30	4,0	5,2	–	–	–

1	2	3	4	5	6	7	8
OH ⁻	Al ³⁺	9,0	?	27	33	–	–
	Bi ³⁺	12,4	15,8	?	35,2	–	–
	Ca ²⁺	1,46	11,0			–	–
	Ce ³⁺	4,6	–	–	–	–	–
	Ce ⁴⁺	13,28	27,06	–	–	–	–
	Cr ³⁺	10,1	17,8	–	29,9	–	–
	Cu ²⁺	6,0	13,18	14,42	14,56	–	–
	Fe ²⁺	5,56	9,77	9,67	8,56	–	–
	Fe ³⁺	11,87	21,17	30,67	–	–	–
	Hg ₂ ²⁺	9,0	–	–	–	–	–
	Hg ²⁺	10,30	21,70	21,20	–	–	–
	Ni ²⁺	4,97	8,55	11,33	–	–	–
	Pb ²⁺	7,52	10,54	13,95	–	–	–
	Sn ²⁺	11,93	20,94	25,40	–	–	–
	Sn ⁴⁺	?	?	?	?	?	63,0
	SCN ⁻	Tl ⁺	0,82	–	–	–	–
Tl ³⁺		12,86	25,37	–	–	–	–
Ag ⁺		4,75	8,23	9,45	9,67	–	–
Al ³⁺		0,42	–	–	–	–	–
Cu ⁺		?	?	9,90	10,05	9,59	9,27
Cu ²⁺		2,30	3,65	5,19	6,62	–	–
Fe ²⁺		1,31	0,43	–	–	–	–
SO ₄ ²⁻	Fe ³⁺	3,03	4,33	4,63	4,53	4,23	3,23
	Hg ²⁺	–	17,60	20,40	21,20	–	–
	Al ³⁺	3,2	5,1	–	–	–	–
	Pb ²⁺	2,62	3,47	–	–	–	–

Таблица 19. Константы устойчивости комплексонатов металлов

Данные этой таблицы используются аналогично данным табл. 18 применительно к конкретному лиганду – этилендиаминтетраацетату (Y^{4-}). Кроме того, они необходимы для расчёта индикаторной погрешности комплексометрического титрования.

Таблица 19

Логарифмы констант устойчивости комплексонатов металлов

Катион	lgK	Катион	lgK
Ag ⁺	7,31	Mg ²⁺	9,12
Al ³⁺	16,5	Mn ²⁺	14,04
Ba ²⁺	7,78	Na ⁺	1,79
Ca ²⁺	10,59	Ni ²⁺	18,62
Cd ²⁺	16,46	Pb ²⁺	18,04
Ce ³⁺	15,81	Pd ³⁺	18,5
Co ²⁺	16,31	Sc ³⁺	23,0
Co ³⁺	40,6	Sr ²⁺	8,80
Cr ³⁺	23,40	Th ⁴⁺	25,3
Cu ²⁺	18,80	Ti ³⁺	21,3
Fe ²⁺	14,20	TiO ²⁺	17,5
Fe ³⁺	24,23	Tl ³⁺	37,8
Ga ³⁺	20,5	V ²⁺	12,70
Hg ²⁺	21,8	V ³⁺	25,9
In ³⁺	25,3	VO ²⁺	18,0
La ³⁺	15,5	Zn ²⁺	16,26

Таблица 20. Молярные доли этилендиаминтетраацетат-ионов (Y^{4-}) при различных значениях pH раствора

Расчёт кривых комплексометрического титрования при pH < 10 всегда проводится с использованием условных констант обра-

зования комплексонатов металлов при определённом значении рН (K'), поскольку в этом случае протекает побочная реакция протонирования лиганда Y^{4-} .

Для расчёта условных констант необходимы данные о молярной доле Y^{4-} при конкретном значении рН (α), которые приведены в этой таблице.

Кроме того, α позволяет вычислить коэффициент побочной реакции лиганда (k), по величине которого рассчитывается условная константа.

При решении этих задач используются следующие условия и количественные критерии:

➤ Молярная доля этилендиаминтетраацетат-иона в растворе при конкретном значении рН равна отношению равновесной концентрации $[Y^{4-}]$ к общей концентрации C_Y :

$$\alpha = [Y^{4-}] / C_Y.$$

➤ Если побочная реакция протонирования иона Y^{4-} не протекает, то $\alpha = 1$, а если протекает, то $\alpha < 1$.

➤ Термодинамическая (K^0) и условная (K') константы устойчивости комплексоната связаны соотношением

$$K^0 = K' / \alpha$$

или

$$K' = K^0 \cdot \alpha.$$

➤ Величина $1 / \alpha$ называется коэффициентом конкурирующей реакции (k):

$$k = 1 / \alpha = C_Y / [Y^{4-}].$$

➤ Если побочная реакция протонирования иона Y^{4-} не протекает, то $k = 1$, а если протекает, то $k > 1$.

➤ Термодинамическая (K^0) и условная (K') константы устойчивости комплексоната связаны соотношением

$$K^0 = K' \cdot k$$

или

$$K' = K^0 / k.$$

➤ В результате побочной реакции протонирования иона Y^{4-} устойчивость комплексоната при определённых конкретных условиях резко снижается, поэтому $K' < K^0$.

● *Пример 13.* Рассчитать условную константу устойчивости комплексоната Ca^{2+} при $\text{pH} = 8$.

В таблице 19 находим для комплексоната Ca^{2+} значение $\text{p}K_1 = 10,59$. Следовательно $K^0 = 10^{10,59} = 3,89 \cdot 10^{10}$. Затем в таблице 20 для $\text{pH} = 8$ находим значение молярной доли лиганда – $\alpha = 5,4 \cdot 10^{-3}$. Имея эти данные, рассчитываем K' :

$$K' = K^0 \cdot \alpha = 3,89 \cdot 10^{10} \cdot 5,4 \cdot 10^{-3} = 2,1 \cdot 10^8.$$

Таблица 20

Молярные доли Y^{4-} в растворе ЭДТА при различных pH

pH	$\alpha_{\text{Y}^{4-}}$	pH	$\alpha_{\text{Y}^{4-}}$
2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$	10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$
5,0	$2,5 \cdot 10^{-7}$	11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$
7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$		

5.2. Выбор индикатора и условий проведения анализа

Таблица 21. Индикаторы для комплексонометрического титрования

Данные этой таблицы позволяют выбрать подходящий индикатор и оптимальное значение pH для конкретного случая комплексонометрического титрования.

Кроме того, на основании табличных данных можно решить следующие вопросы:

- ✓ Насколько селективна конкретная методика;
- ✓ Надо ли принять меры с целью удержания титруемого иона металла в растворе.

● *Пример 14.* Выбрать индикатор для комплексонометрического определения Ca^{2+} в многокомпонентном растворе.

Ион Ca^{2+} можно оттитровать раствором ЭДТА со многими индикаторами – кальцонкарбоновой кислотой, ксиленоловым оранжевым, метилтимоловым синим, мурексидом, ПАН, ПАР, флуорексоном и фталеинкомплексом – в сильнощелочной, слабощелочной и сла-

бокислой среде. Однако для определения Ca^{2+} в многокомпонентном растворе пригодна только очень селективная методика, какой и является титрование с кальцонкарбоновой кислотой при $\text{pH} > 12$. Во всех остальных случаях с конкретным индикатором при определённом значении pH титруется сразу несколько ионов металлов.

● *Пример 15.* Необходимо провести комплексометрическое определение ионов Cu^{2+} при концентрации $\sim 0,01$ моль/л с индикатором ксиленоловым оранжевым. Надо ли принимать меры по удержанию Cu^{2+} в растворе ?

По таблице 21 выясняем оптимальное значение $\text{pH} = 9-10$, а по таблице 7 – значение pH начала осаждения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ из 0,01 М раствора, оно равно 6,2. Следовательно, в титруемый раствор необходимо ввести лиганды, которые связали бы ионы Cu^{2+} в прочный комплекс так, чтобы $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не выпадал в осадок, а ионы Cu^{2+} в ходе титрования могли бы перейти в ещё более прочный комплекс с ЭДТА. По таблице 18 находим такой лиганд – NH_3 . По таблице 19 устанавливаем, что комплексы Cu^{2+} с ЭДТА более устойчивые, чем с NH_3 .

Таблица 21

Индикаторы для комплексометрического титрования

Индикатор	Определяемый ион	pH	Изменение окраски	Раствор индикатора
1	2	3	4	5
Ксиленоловый оранжевый	$\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	5–6	Красная – желтая	0,5 %-ный раствор в этаноле
	Fe^{3+} $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$ обратное титрование солью Zn^{2+}	1,5 5–6		
Метилтимоловый синий	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$	10–11	Синяя – серая	Твердая смесь с KNO_3 (1:100) или 0,1 %-ный в воде
	Ca^{2+}	12	То же	
	Mg^{2+}	10–11,5	»	
	$\text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	5–6	»	
	Cu^{2+}	12	»	
	$\text{Mn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	11,5	Синяя – серо-зеленая	
	$\text{Mn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	6–6,5	Синяя – желтая	
	In^{3+}	3–4	То же	

Продолжение табл. 21

1	2	3	4	5
Мурексид	Ca ²⁺ Co ²⁺ Cu ²⁺ Ni ²⁺	≥12 8 7–8 8,5–9,5	Красная – фиолетовая То же Оранжевая – фиолетовая	Твердая смесь с NaCl (1:100)
ПАН 1-(пиридил- 2)-азо-нафтол	Cu ²⁺ Ni ²⁺ Zn ²⁺ Al ³⁺ , Ca ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ³⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ (обратное титрование со- лью Cu ²⁺)	3–5 9–10 4 4–6 3–5	Розовая – желто- зеленая Фиолетовая– желтая Фиолетово- красная– желтая Розовая – желтая Желто- зеленая– ро- зовая	0,01–0,1%- ный в этаноле
ПАР 4-(пиридил- 2)-азорезор- цин натрие- вая соль	Cu ²⁺ Mn ²⁺ Ni ²⁺ Zn ²⁺	5–6 11,5 9 5 5–11,5	Винно- красная – зе- леная Красная – желтая То же »	0,1%-ный в воде
Пирокатехи- новые фио- летовый	Co ²⁺ , Ni ²⁺ Cu ²⁺ Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Mg ²⁺ Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Ga ³⁺ (обратное тит- рование солью Cu ²⁺)	8 – 9,3 5 – 6,5 9 – 10 5 – 6,5	Зеленовато- голубая – красно- фиолетовая То же	0,1%-ный в воде

1	2	3	4	5
Сульфосалициловая кислота	Fe^{3+}	2–3	Красная – желтая	5%-ный в воде
Тайрон	Fe^{3+}	2–3	Синяя – бесцветная	2%-ный в воде
Фталеинкомплексон	$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	10,5 – 11	Красно-фиолетовая – бледно-розовая	2%-ный в воде
Флуорексон (кальцеин)	Ca^{2+} $\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ Cu^{2+} Mn^{2+}	>12 11,5 – 12,5 10 – 11 8 – 11	Зеленая флуоресценция – розовая То же »	2%-ный в воде
Эриохром черный Т	$\text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ обратное титрование солью Zn^{2+}	10	Винно-красная – голубая То же	Твердая смесь с NaCl (1:100)

Таблица 22. Маскирующие агенты, применяемые в комплексонометрическом титровании

Данные этой таблицы позволяют не только выбрать подходящий маскирующий агент для конкретного мешающего иона, но и получить информацию об условиях проведения комплексонометрического титрования (индикатор, оптимальное значение pH, нагревание, способ титрования, особенности проведения реакции и т. п.).

● *Пример 16.* Надо оттитровать Zn^{2+} раствором ЭДТА в присутствии Cu^{2+} .

По таблице 21 выясняем, что при титровании Zn^{2+} с любым из приведенных индикаторов ионы Cu^{2+} тоже будут титроваться. Значит, надо их замаскировать. По таблице 22 находим подходящий маскирующий агент – тиосульфат-ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Если ввести их в раствор, то

они свяжут ионы Cu^{2+} в комплекс, а ионы Zn^{2+} можно будет без помех оттитровать с индикатором ПАН при $\text{pH} = 5-6$.

Таблица 22

Маскирующие агенты, применяемые в комплексонометрическом титровании

Маскирующий агент	Маскируемые ионы	Титруемые ионы	Условия титрования	Индикатор
1	2	3	4	5
Аскорбиновая кислота	Cr^{3+}	Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+}	Добавление реактива к кислому р-ру, кипячение (образование Cr^{3+} -комп.), подщелачивание, обр. титр. солью Ca^{2+}	Тимолфталексон
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Аммиачный р-р + реактив до обесцвечивания, прям. титр.	Мурексид
Аскорбиновая кислота + I^-	Cu^{2+} (осаждение CuI)	Mn^{2+}	Обесцвечивание I_2 добавлением $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ прям, титр., $\text{pH} = 10$	Эриохром черный Т
Иодид-ионы	Hg^{2+}	Cu^{2+}	Прям. титр., $\text{pH} = 7$, 70°C	ПАН
Сульфат-ионы	Ba^{2+} (осаждение)	Mn^{2+} , Zn^{2+}	Прям. титр., $\text{pH} = 10$	Эриохром красный Б
	Pb^{2+} (осаждение)	Sn^{2+} и Sn^{IV}	Р-р H_2SO_4 (1:1), кипячение, охлаждение, добавление ЭДТА в избытке, $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ до $\text{pH} = 2-2,5$, немного твердого $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, прям, титр. ЭДТА	Ксиленоловый оранжевый

1	2	3	4	5
Сульфид-ионы	Fe^{3+} , мал. к-ва др. тяж. мет.	Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	Прям. титр., щел. р-р	Эриохром черный Т, мурексид (на Ca^{2+})
Сульфид-ионы + гидроксид-ионы	Mg^{2+} , Mn^{2+}	Ca^{2+}	К нейтр. р-ру прибавляют $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$, через 3–5 мин. Прям. титр.	Любой индикатор на Ca^{2+}
Сульфосалициловая кислота	Al^{3+}	Mn^{2+}	Прям. титр., рН = 10, аскорбиновая к-та	Эриохром черный Т
	Al^{3+} (малые кол-ва)	Zn^{2+}	Прям. титр., рН = 10	То же
Тайрон	Al^{3+}	Zn^{2+}	Прям. титр., рН = 5,2	Ксиленоловый оранжевый
	Al^{3+} , Ti^{IV}	Mn^{2+}	Обр. титр. избытка ЭДТА солью Mn^{2+} , рН = 10, аскорбиновая к-та	Эриохром черный Т
Тартрат-ионы или винная кислота	Al^{3+}	Zn^{2+}	Прям. титр., рН = 5,2	Ксиленоловый оранжевый
	Al^{3+} , Fe^{3+}	Ca^{2+} , Mg^{2+}	Прям. титр., рН = 10 (аскорбиновая к-та при определении Mn^{2+})	Си-ПАН
	Al^{3+} , Fe^{3+} , малые к-ва Ti^{IV}	Ca^{2+}	Прям. титр., рН > 12	Кальцеин или другой индикатор на Ca^{2+}
Тартрат-ионы + тиосульфат-ионы	Cu^{2+} , W^{VI}	Ni^{2+}	Прям. титр., рН = 4,0, 70°C	ПАН

1	2	3	4	5
Тартрат-ионы + триэтанол- амин	$Al^{3+}, Fe^{3+},$ Ti^{IV}	$Ca^{2+} +$ Mg^{2+}	Прям. титр., $pH = 10$	Эриохром черный Т
Тиосульфат- ионы	Cu^{2+}	$Cd^{2+},$ Zn^{2+}	Прям, титр., $pH = 5-6$	ПАН
		Ni^{2+}	Прям. титр., $pH =$ $= 4,0, 70^{\circ}C$. Добав- ление $Na_2S_2O_3$ к нейтр. р-ру, аце- татного буфера, $pH = 8,5-9$, прям. титр.	Мурексид
		Pb^{2+}	К нейтр. р-ру при- бавляют $Na_2S_2O_3$ до обесцвечива- ния, прям. титр., $pH = 5$	Ксиленоло- вый оранже- вый
Триэтанол- амин (ТЕА)	Al^{3+}	Mg^{2+}	Прям. титр., охла- ждение р-ра, $pH =$ $= 9-10$	Эриохром черный Т
	Al^{3+} (мал. к-ва)	Zn^{2+}	Прям. титр., $pH = 10$	То же
	$Al^{3+}, Cr^{3+},$ Fe^{3+}	Ca^{2+}	К слабокислomu р- ру прибавляют ТЕА, затем NH_3 , кипятят, охлажда- ют. ЭДТА в из- бытке, разбавле- ние, обр. титр, со- лью Ca^{2+}	Тимолфталек- сон или ме- тилтимоловый синий
	Al^{3+}, Fe^{3+}	Mn^{2+}	К кислому р-ру прибавляют ТЕА, NH_2OH , подщела- чивают, прям. титр.	Тимолфталек- сон

1	2	3	4	5
Триэтанол-амин (ТЕА)	Al^{3+} , Fe^{3+} и мал. к-ва Mn^{2+}	Ca^{2+}	Прям. титр., $pH > 12$	Мурексид, любой индикатор на Ca^{2+}
	Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{IV} и малые к-ва Mn^{2+}	Ni^{2+}	Прям. титр., NH_3	Мурексид
	Al^{3+} , Fe^{3+} , Sn^{IV} , Ti^{IV}	Cd^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}	К кислому р-ру прибавляют ТЕА, NH_3 до $pH=10$ (NH_2OH при определении Mn^{2+}), прям. титр.	Эриохром черный Т
Фторид-ионы	Al^{3+}	Zn^{2+}	Прям. титр., $pH = 5-6$	Ксиленоло- вый оранже- вый
	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}	Ni^{2+}	Обр. титр. избытка ЭДТА солью Mn^{2+} , аскорбиновая к-та, $pH = 10$	Эриохром черный Т
	Al^{3+} , Fe^{3+}	Cu^{2+}	Прям. титр., $pH = 6-6,5$	Хромазуrol С
Цитрат-ионы + лимонная кислота	Al^{3+} (мал. количества)	Zn^{2+}	Прям. титр., $pH = 8,5-9,5$, $30^\circ C$	Эриохром черный Т
	Fe^{3+}	Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}	Прям. титр., $pH = 8,5$, 50 % ацетона, при определении Cd^{2+} и Pb^{2+} вводят немного Cu -ЭДТА	Нафтилазок- син

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ.....	4
1.1. Общие вопросы теории растворов.....	4
<i>Таблица 1.</i> Коэффициенты активности различных ионов.....	4
<i>Таблица 2.</i> Коэффициенты активности различных ионов при высоких значениях ионной силы	6
1.2. Приготовление растворов и расчёт результатов анализа	7
<i>Таблица 3.</i> Относительные атомные массы	7
<i>Таблица 4.</i> Растворимость неорганических и некоторых органических соединений в воде	8
<i>Таблица 5.</i> Плотность водных растворов кислот и оснований	10
2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	23
2.1. Равновесие в системе осадок–раствор.....	23
<i>Таблица 6.</i> Произведения растворимости	23
<i>Таблица 7.</i> Значения рН осаждения гидроксидов металлов.....	29
2.2. Выбор условий гравиметрического определения	30
<i>Таблица 8.</i> Ионные радиусы	30
2.3. Расчёт результатов гравиметрического определения.....	33
<i>Таблица 9.</i> Аналитические и стехиометрические множители (гравиметрические факторы).....	33
3. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ	35
3.1. Кислотно-основное равновесие.....	35
<i>Таблица 10.</i> Константы ионизации кислот (K_a)	35
<i>Таблица 11.</i> Константы ионизации оснований (K_b)	41
3.2. Выбор индикатора	44
<i>Таблица 12.</i> Кислотно-основные индикаторы	44
<i>Таблица 13.</i> Смешанные индикаторы	46
4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ	48
4.1. Окислительно-восстановительное равновесие.....	48
<i>Таблица 14.</i> Стандартные электродные потенциалы (E^0).....	48
4.2. Выбор индикатора и условий проведения анализа	58
<i>Таблица 15.</i> Окислительно-восстановительные индикаторы	58
<i>Таблица 16.</i> Условия проведения перманганатометрического определения некоторых ионов и соединений.....	59
<i>Таблица 17.</i> Условия проведения иодометрического определения некоторых ионов и соединений	61
5. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ	64

5.1. Равновесие комплексообразования.....	64
<i>Таблица 18.</i> Константы устойчивости комплексных соединений.....	64
<i>Таблица 19.</i> Константы устойчивости комплексонов металлов	68
<i>Таблица 20.</i> Молярные доли этилендиаминтетраацетат-ионов (Y^{4-}) при различных значениях рН раствора	68
5.2. Выбор индикатора и условий проведения анализа	70
<i>Таблица 21.</i> Индикаторы для комплексонометрического титрования	70
<i>Таблица 22.</i> Маскирующие агенты, применяемые в комплексонометрическом титровании	73

Учебное издание

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебно-методическое пособие

Составители: **Соколовский** Александр Евгеньевич
Радион Елена Вадимовна

Редактор Р.М. Рябая

Подписано в печать 26.04.2005. Формат 60 × 84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 4,7. Уч.-изд. л. 4,4.

Тираж 600 экз. Заказ 261.

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220050. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220050. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.