

Иодометрия

Титрант – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1 моль/л (0,1 н.);

0,02 моль/л (0,02 н.) и 0,01 моль/л (0,01 н.)

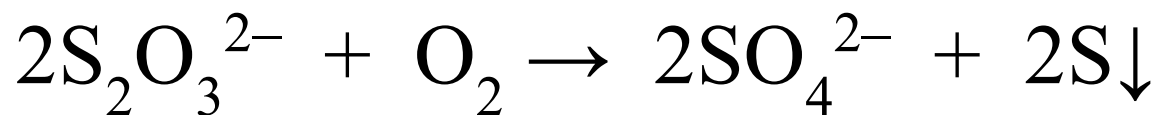
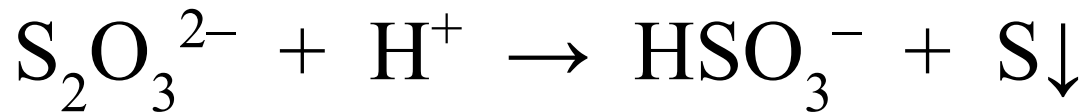
Стандартный раствор по точной навеске

приготовить нельзя, т.к. кристаллизационная

вода со временем выветривается, раствор

неустойчив и легко разлагается под действием

кислорода воздуха, на свету и в кислой среде:



Готовят раствор приблизительно нужной концентрации, выдерживают не менее 10 дней

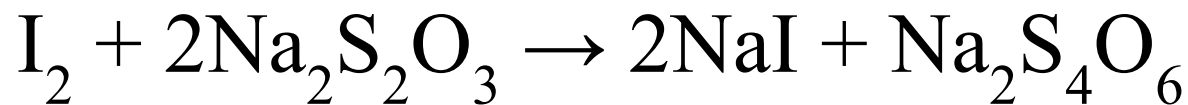
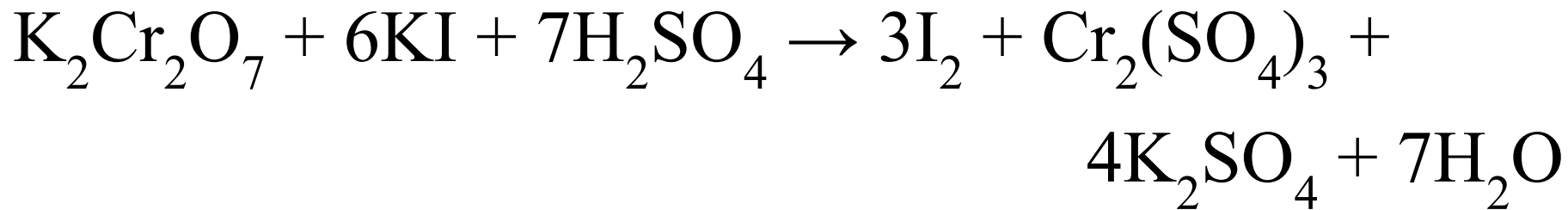
Для стабилизации добавляют безводный Na_2CO_3 ,

при этом подавляется реакция:



Стандартизация - по дихромату калия

(заместительное титрование)



Ind – свежеприготовленный крахмал

5-кратный избыток KI (для растворения I₂ и понижения потенциала системы I₂|2I⁻)

Выдерживаем 5 мин. на холоду (I₂ летуч), т.к. реакция идет медленно

Ind добавляют в конце титрования, т.к. I₂ адсорбируется на поверхности крахмала и раствор может быть перетитрован

$$n_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{I}_2) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

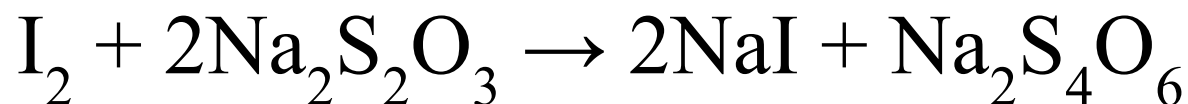
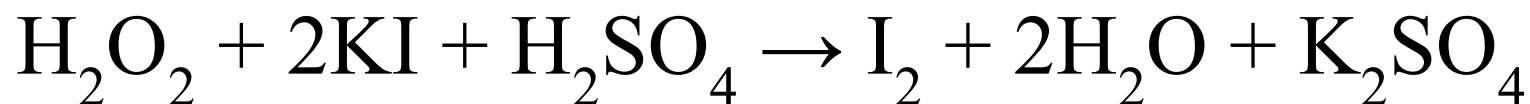
$$\begin{aligned} C_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) &= \\ &= C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) &= \\ &= K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \end{aligned}$$

$$K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{K(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

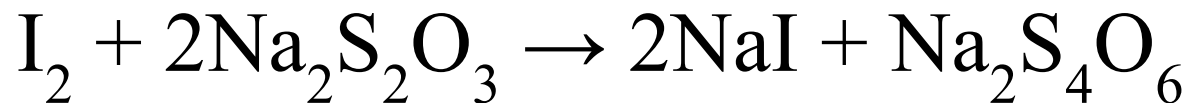
Заместительная иодометрия применяется для определения окислителей: водорода пероксида, меди(II) сульфата, калия перманганата и др.

Водорода пероксид:



$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{O}_2)}{1000}$$

Меди (II) сульфат:



$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{CuSO}_4)$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{CuSO}_4) = \frac{\quad}{1000}$$

Слабокислая среда (для предотвращения образования гидроксокомплексов меди(II))

5-ти кратный избыток KI

В колбу для титрования помещают:

Аликвоту или т.н. окис-ля (+растворитель)

5-ти кратный избыток KI (по отн-ю к ок-лю)

Раствор серной кислоты

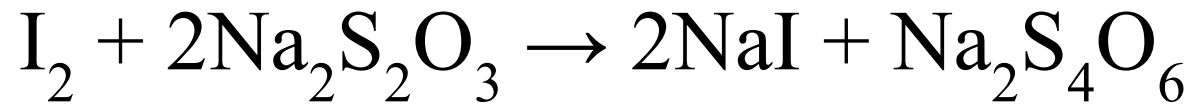
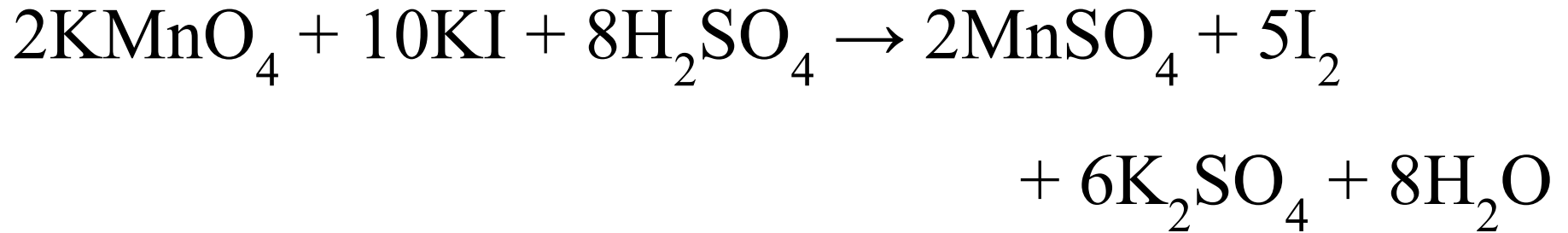
Выдерживают 5 минут на холоду

Титруют $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до светло-желтой окраски

Добавляют свежеприготовленный р-р крахмала

Титруют до обесцвечивания раствора

Калия перманганат:



Расчет массы и массовой доли (%)

$$m(\text{KMnO}_4) = V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot K \cdot T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4)$$

$$\omega(\text{KMnO}_4) = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot K \cdot T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4) \cdot 100}{a(\text{KMnO}_4)}, \%$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4)}{1000}$$

ИОДИМЕТРИЯ

Титрант – раствор I_2 в растворе KI обычно с

$$0,5 \text{ M} = 1 \text{ н.}$$

$$0,1 \text{ M} = 0,2 \text{ н.}$$

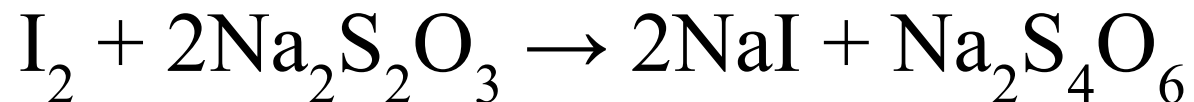
$$0,05 \text{ M} = 0,1 \text{ н.}$$

$$0,01 \text{ M} = 0,02 \text{ н.}$$



$$f_{\text{ЭКВ}}(I_2) = 1/2$$

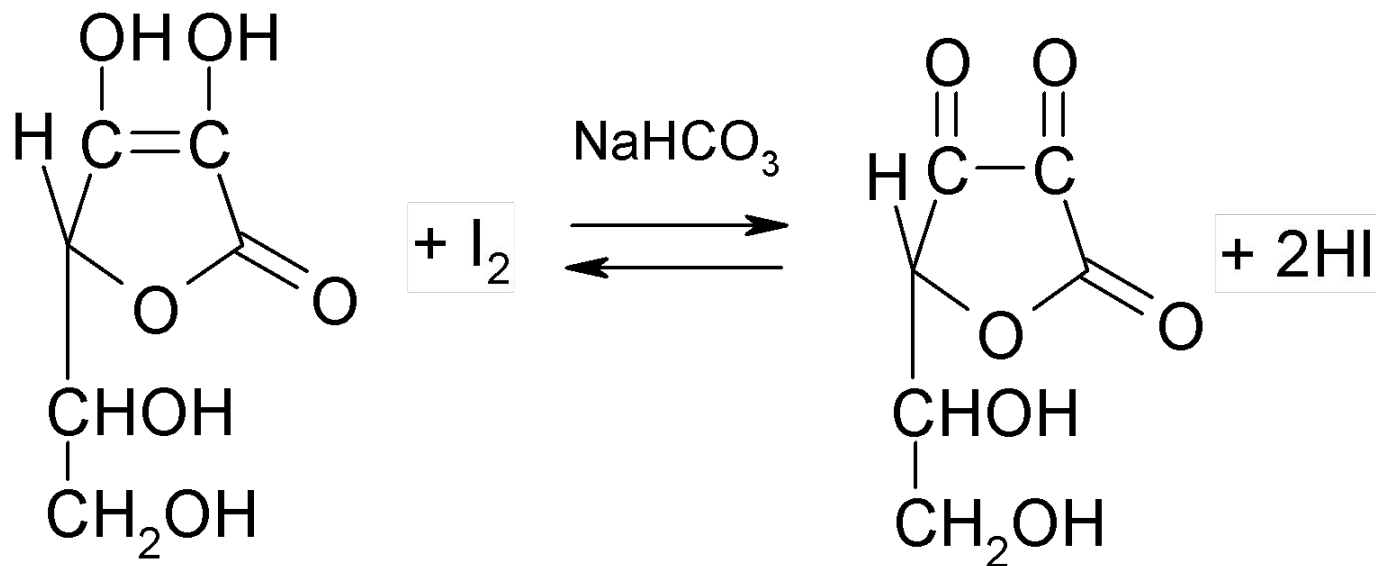
Стандартизация по стандартному раствору
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Ind – крахмал):



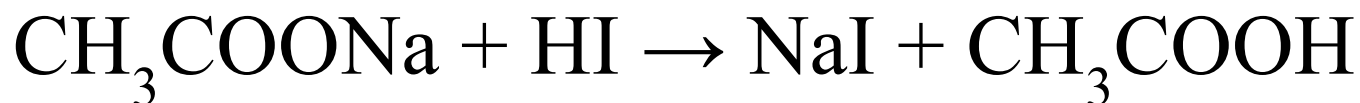
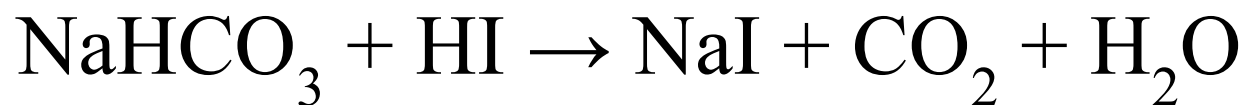
$$K(\text{I}_2) = \frac{K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{I}_2)}$$

В фармакоанализе прямая иодиметрия применяется для определения восстановителей:
тиосульфата натрия, аскорбиновой кислоты

Кислота аскорбиновая:



Т.к. потенциал пары $I_2|2I^-$ невелик, для сдвига реакции вправо связывают продукты реакции:



Ind – крахмал



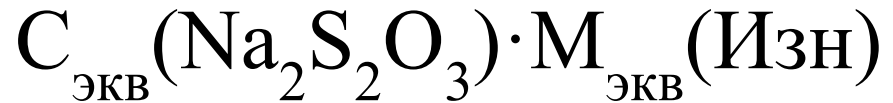
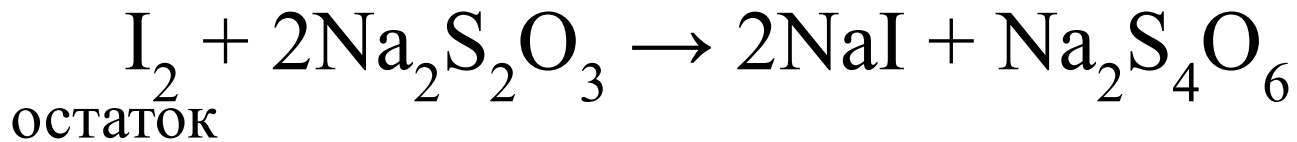
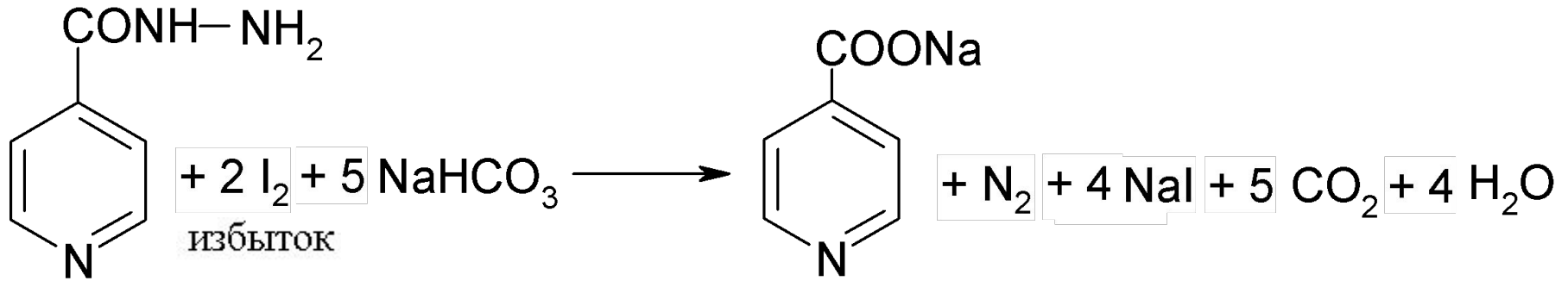
$$T(I_2 / \text{Аск.к.}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(I_2) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Аск.к.})}{1000}$$

Обратная иодиметрия применяется для различных лекарственных препаратов, при этом йод может:

либо окислять лек. препарат (изониазид)

либо вступать в реакцию электрофильного замещения (антипирин, фенол, салициловая кислота и др.)

Изониазид:

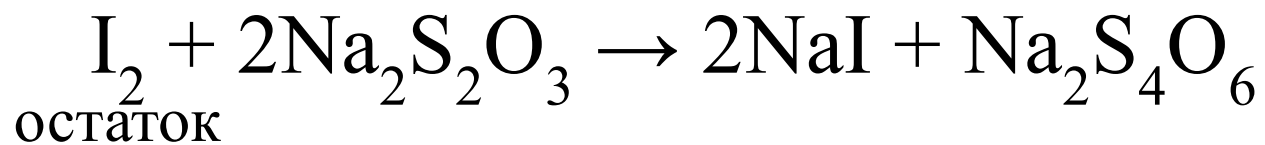
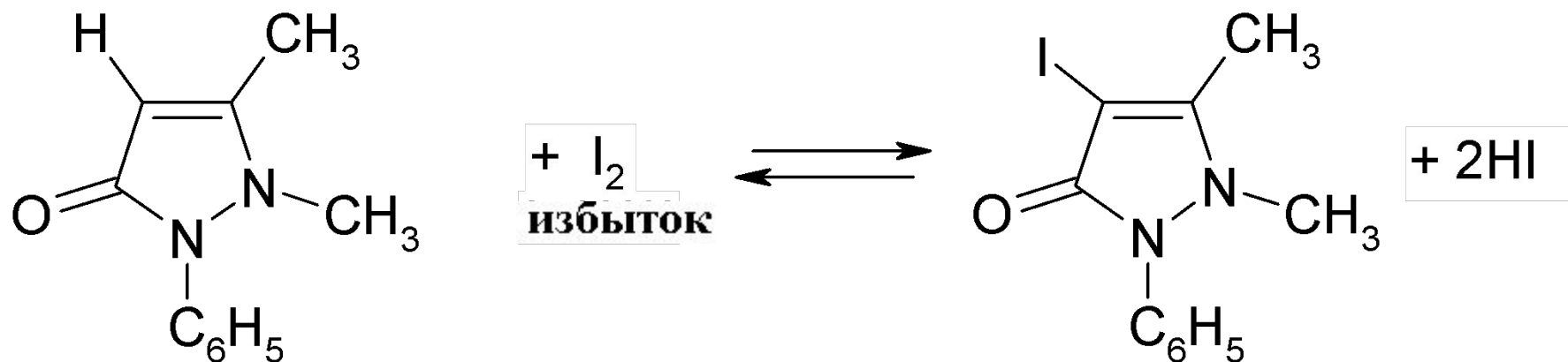


$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{ИЗН}) = \frac{\quad}{1000}$$

$$m(\text{ИЗН}) = (V_{\text{I}_2} \cdot K - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot K) \cdot T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{ИЗН})$$

$$\omega(\text{ИЗН}) = \frac{(V_{\text{I}_2} \cdot K - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot K) \cdot T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{ИЗН}} \cdot 100}{a(\text{ИЗН})} (\%)$$

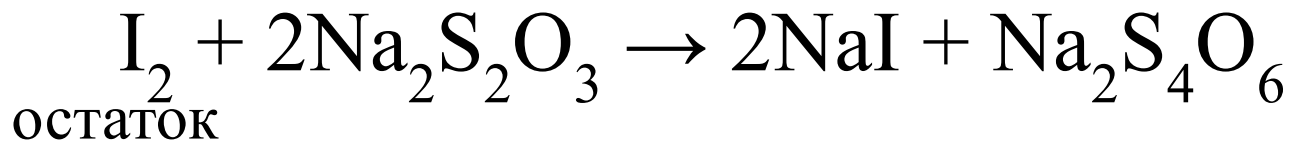
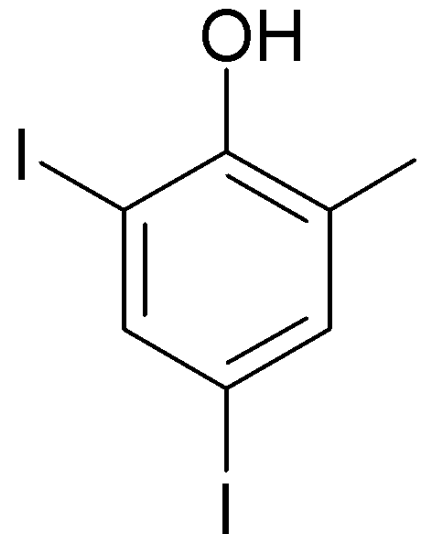
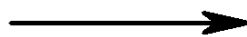
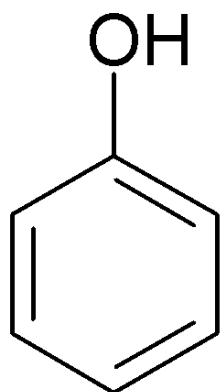
Антипирин:



$$\omega(\text{АHT}) = \frac{(V_{\text{I}_2} \cdot K - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot K) \cdot T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{АHT}} \cdot 100}{a(\text{АHT})} (\%)$$

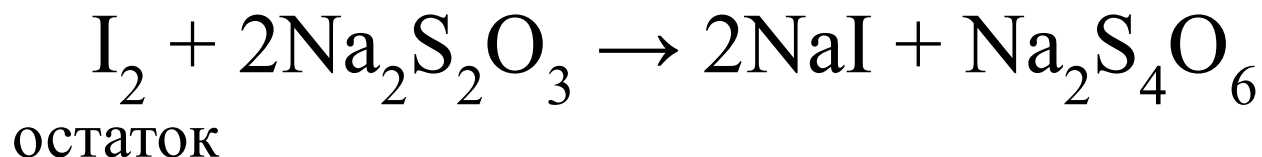
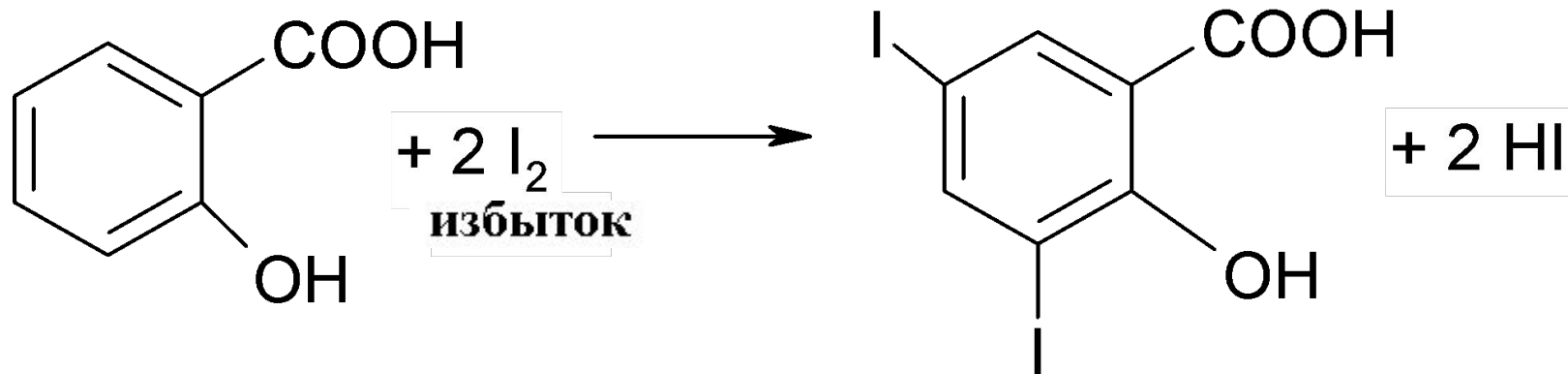
$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{АHT}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{АHT})}{1000}$$

Фенол:



$$T(Na_2S_2O_3/Фен) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(Na_2S_2O_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(Фен)}{1000}$$

Кислота салициловая:



$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Сал}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Сал})}{1000}$$

БРОМАТОМЕТРИЯ

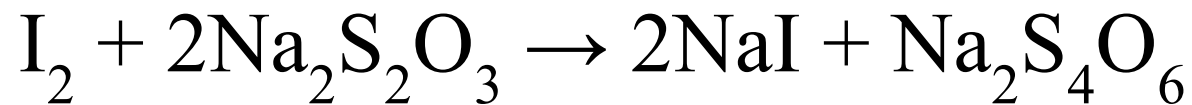
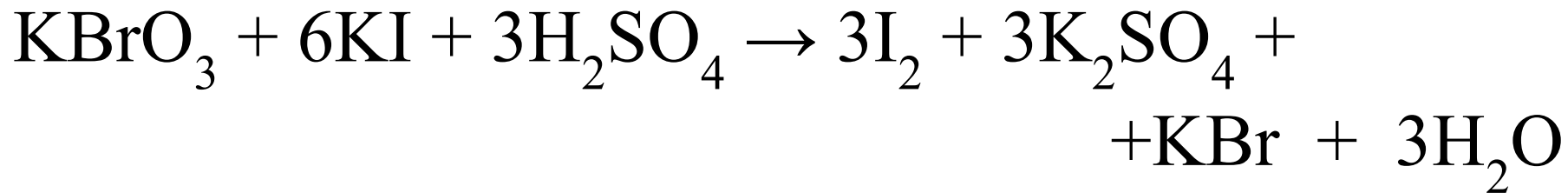
Титрант – 0,0167 М или 0,1 М ($1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) или
0,1 н. раствор KBrO_3

Можно приготовить по точной навеске



$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{KBrO}_3) = M(\text{KBrO}_3)/6$$

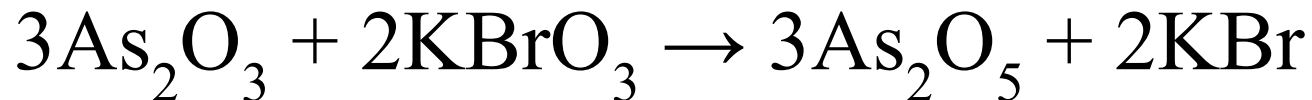
Стандартизация иодометрическим методом



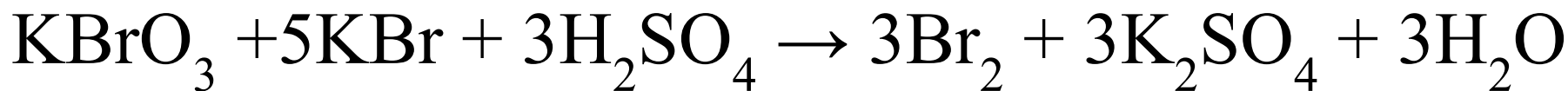
$$K(\text{KBrO}_3) = \frac{K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{KBrO}_3)}$$

Хранят в темном месте, в склянках темного
стекла

Прямая броматометрия применяется для к. о.
оксида мышьяка (III):



В т.э.



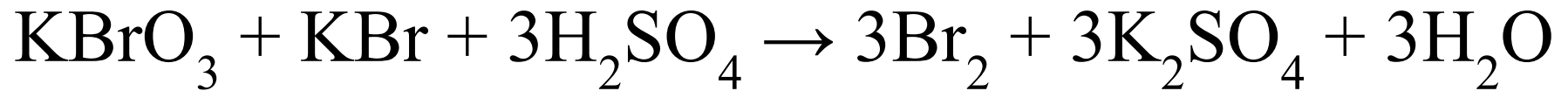
Изб. капля

изб. капля

Ind – метиловый красный (обесцвечивается)

БРОМОМЕТРИЯ

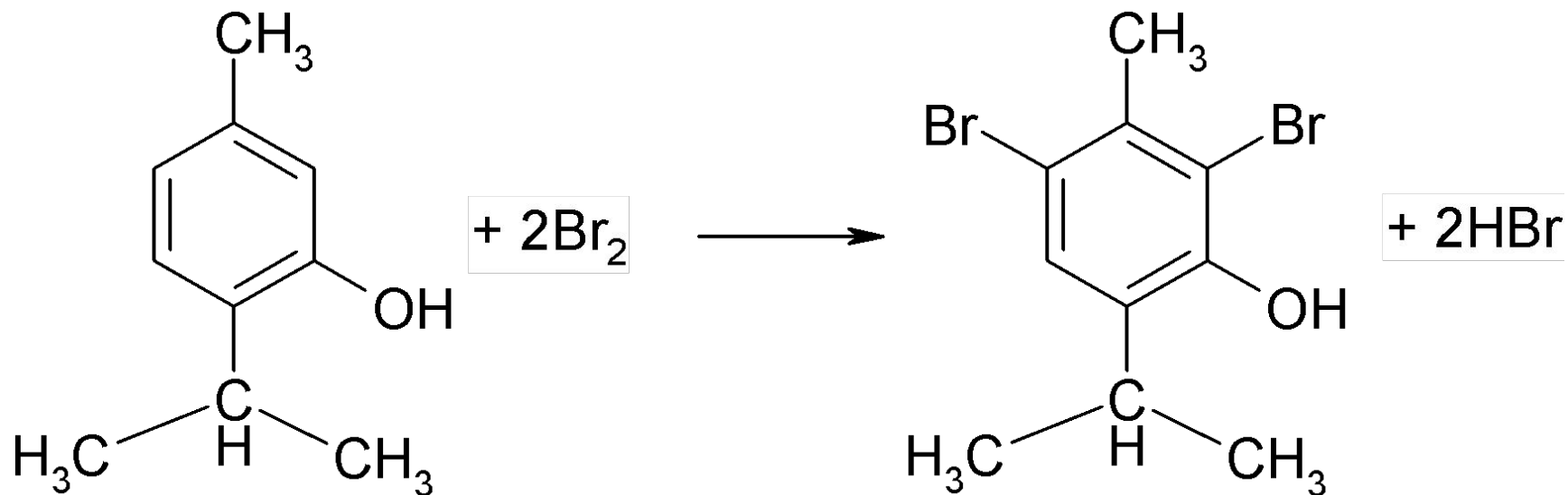
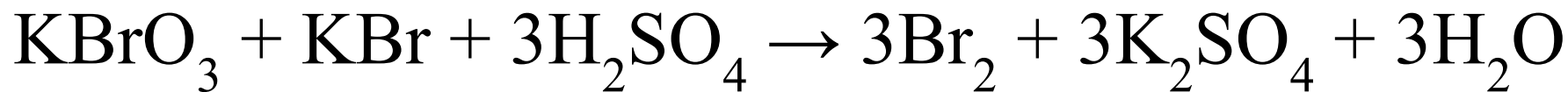
Титрант – раствор брома, получают из бромат-бромидной смеси



Из бюретки добавляют стандартный раствор бромата калия (бромометрию часто называют броматометрией).

В фарманализе прямая бромометрия применяется для к. о. тимола, стрептоцида (реакция электрофильного замещения) и др. препаратов.

Тимол:



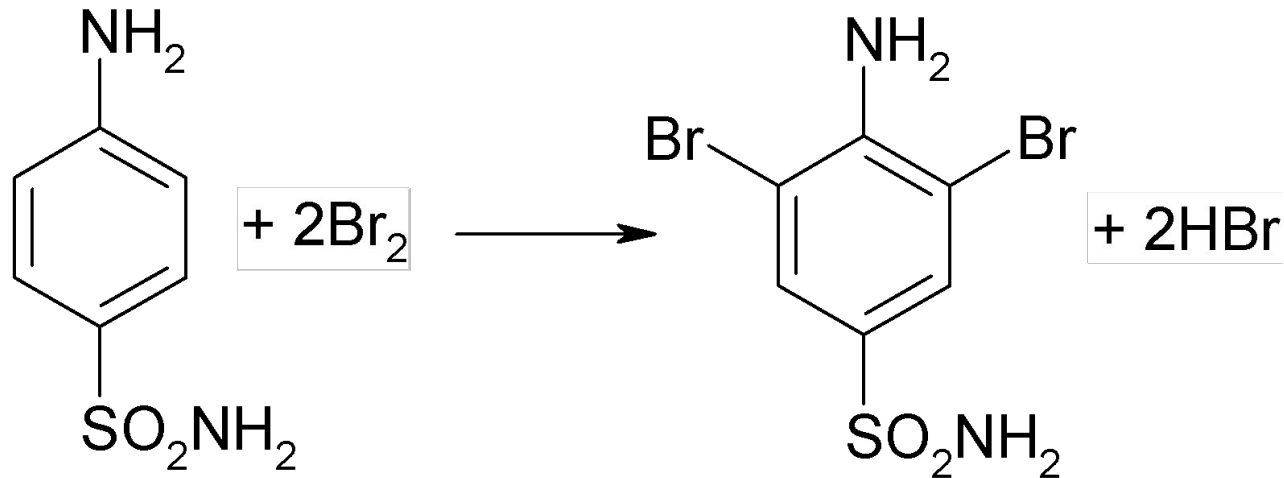
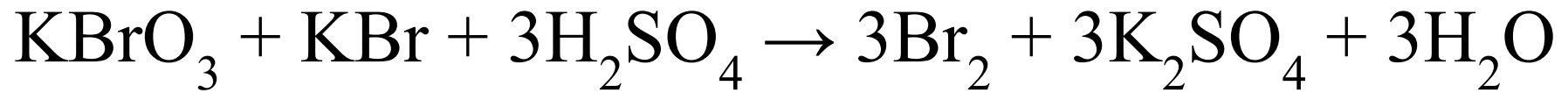
Ind-метилловый красный (обесцв. изб. капля Br_2)



$$\omega(\text{Тим}) = \frac{V(\text{КВrO}_3) \cdot K \cdot T(\text{КВrO}_3/\text{Тим}) \cdot 100}{a(\text{Тим})}, \%$$

$$T(\text{КВrO}_3/\text{Тим}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{КВrO}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Тим})}{1000}$$

Стрентоцид:



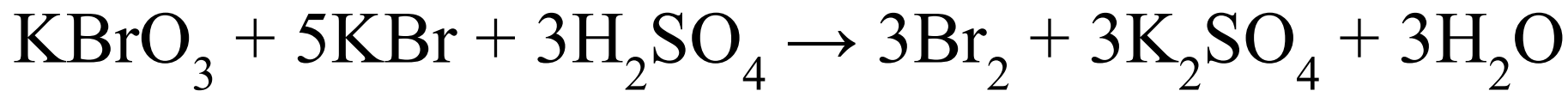
Индикатор – метиловый красный



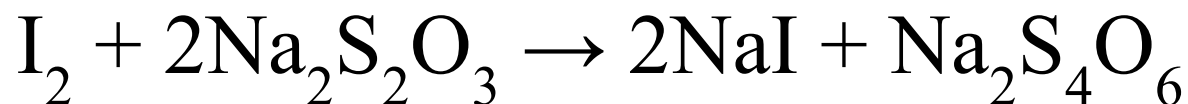
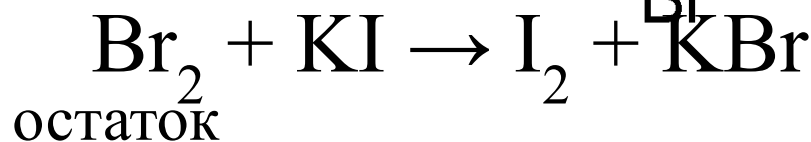
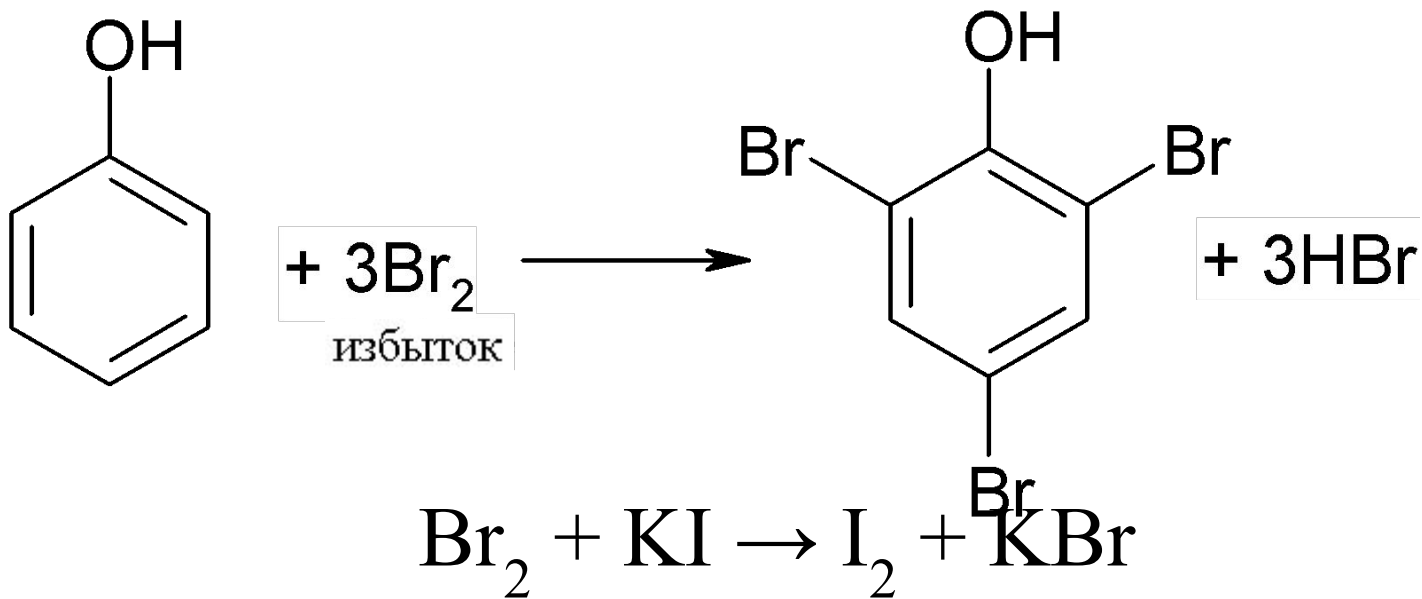
$$T(\text{KBrO}_3/\text{C}_{\text{тр}}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{KBrO}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{C}_{\text{тр}})}{1000}$$

Обратная бромометрия с иодометрическим окончанием применяется для количественного определения фенола, резорцина, кислоты салициловой, новокаина (реакция электрофильного замещения), изониазида (реакция окисления) и др. препаратов

Фенол:



ИЗБЫТОК



Ind – крахмал



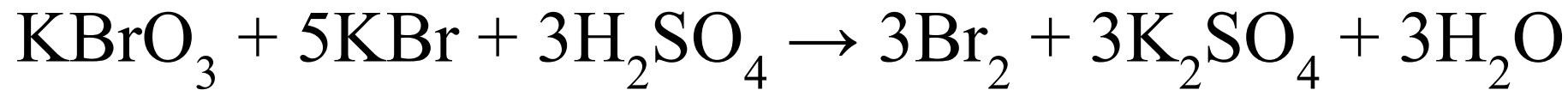
$$\omega(\text{Фен}) = \frac{\cdot 100 \cdot (\text{V}_{\text{KBrO}_3} \cdot \text{K} - \text{V}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \text{K}) \cdot \text{T}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Фен}}}{a(\text{Фен})} (\%)$$

$$\text{T}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Фен}) = \frac{\text{С}_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \text{M}_{\text{ЭКВ}}(\text{Фен})}{1000}$$

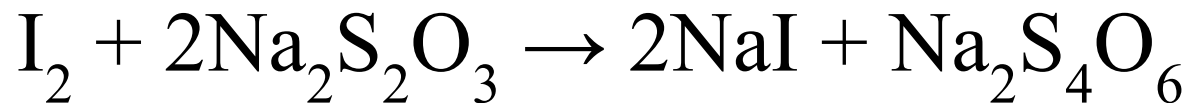
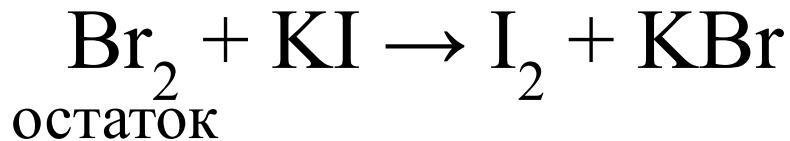
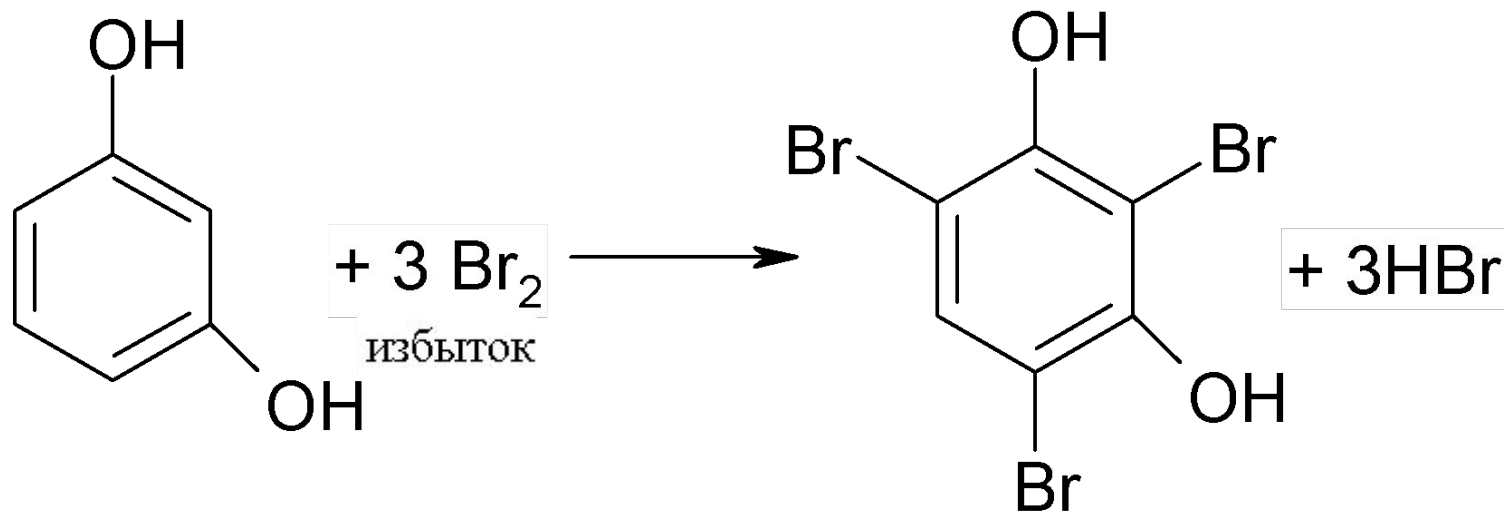
Если параллельно проводится контрольный
опыт:

$$\omega(\text{Фен}) = \frac{(V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\text{к.о.}} \cdot K - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\text{оп.}} \cdot K) \cdot T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / \text{Фен}}{a(\text{Фен})} \cdot 100 (\%)$$

Резорцин:

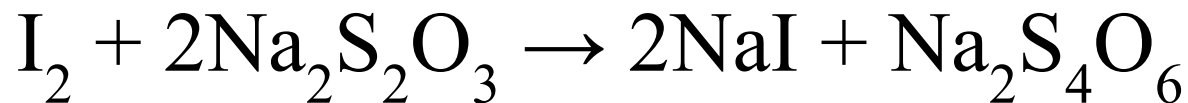
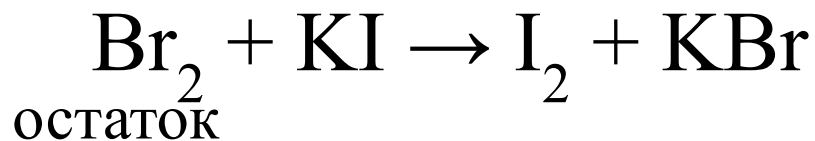
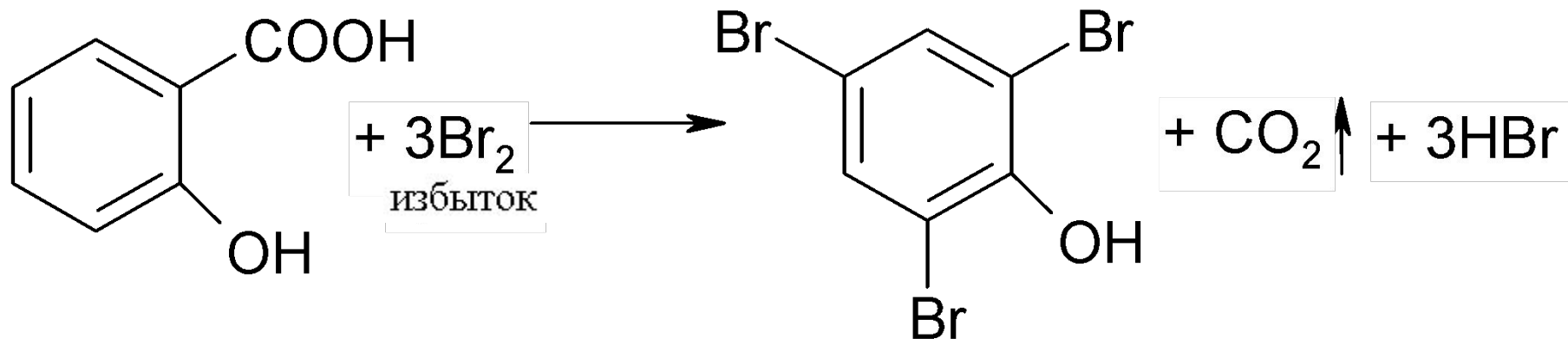
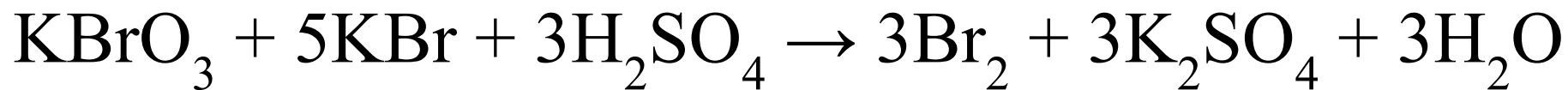


ИЗБЫТОК



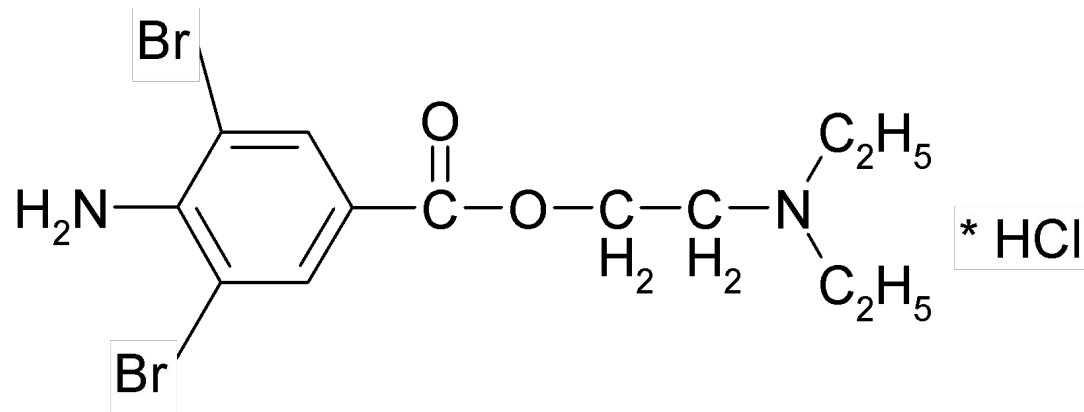
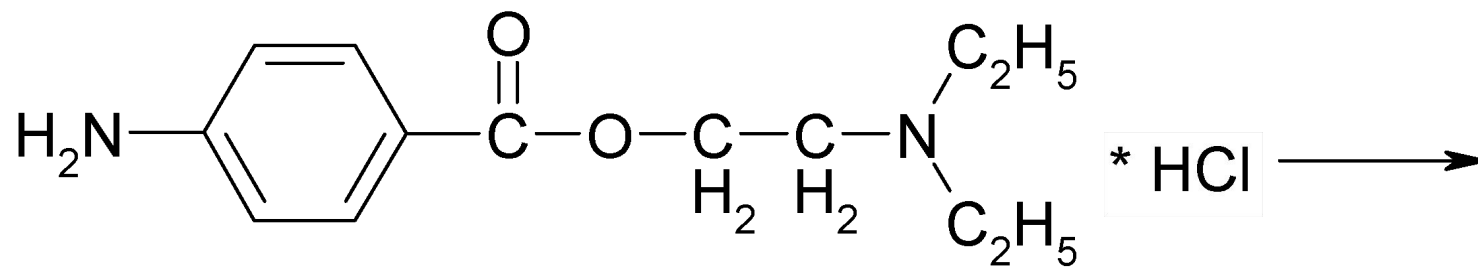
$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}_3)}{1000}$$

Кислота салициловая:

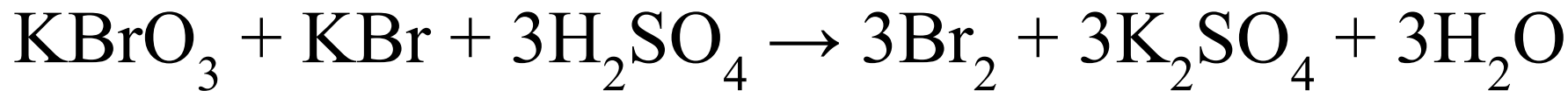


$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Сал}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Сал})}{1000}$$

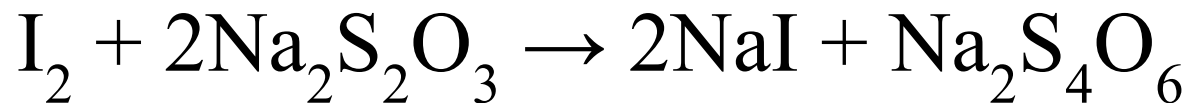
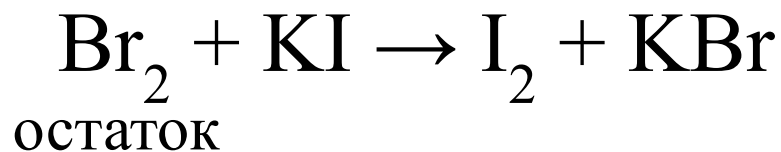
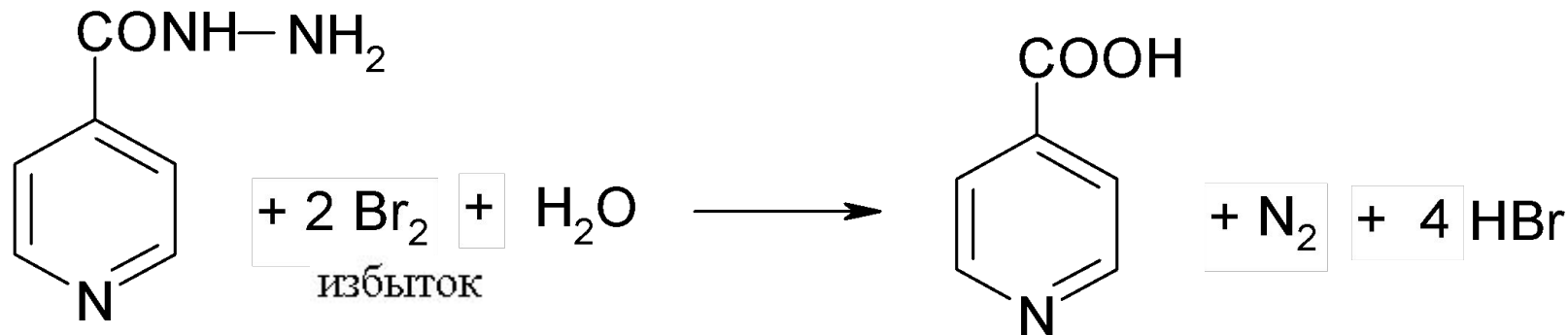
Новокаин:



Изониазид:



ИЗБЫТОК





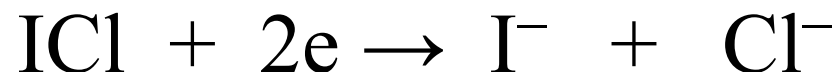
$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{ИЗН})$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{ИЗН}) = \frac{\quad}{1000}$$

$$\omega(\text{ИЗН}) = \frac{(V_{\text{KBrO}_3} \cdot K - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot K) \cdot T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{ИЗН}} \cdot 100}{a(\text{ИЗН})} (\%)$$

ИОДХЛОРИМЕТРИЯ

Титрант – 0,05 М (0,1 н.) раствор
йодмонохлорида ICl

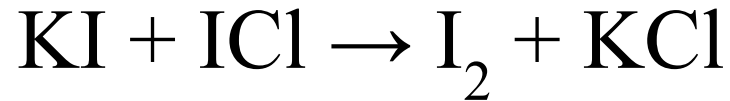


$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{ICl}) = M(\text{ICl})/2$$

Приготовление: смешивают рассчитанное количество KI и KIO_3 в солянокислой среде и добавляют хлороформ



Если хлф.слой – фиолетовый \Rightarrow избыток I^-

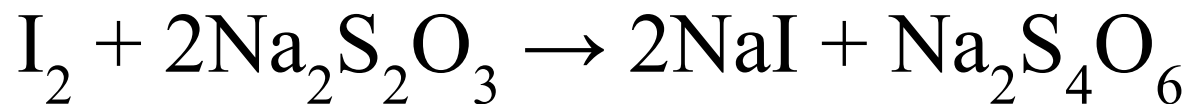
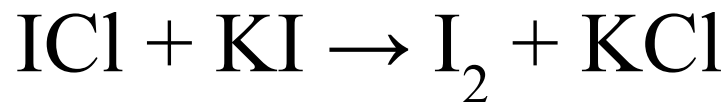


\Rightarrow по каплям добавляют KIO_3 до
обесцвечивания хлф.слоя

Если хлф.слой – бесцветный \Rightarrow м.б.избыток IO_3^-

\Rightarrow по каплям добавляют KI до слабо-розовой
окраски хлф.слоя

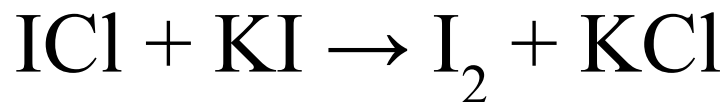
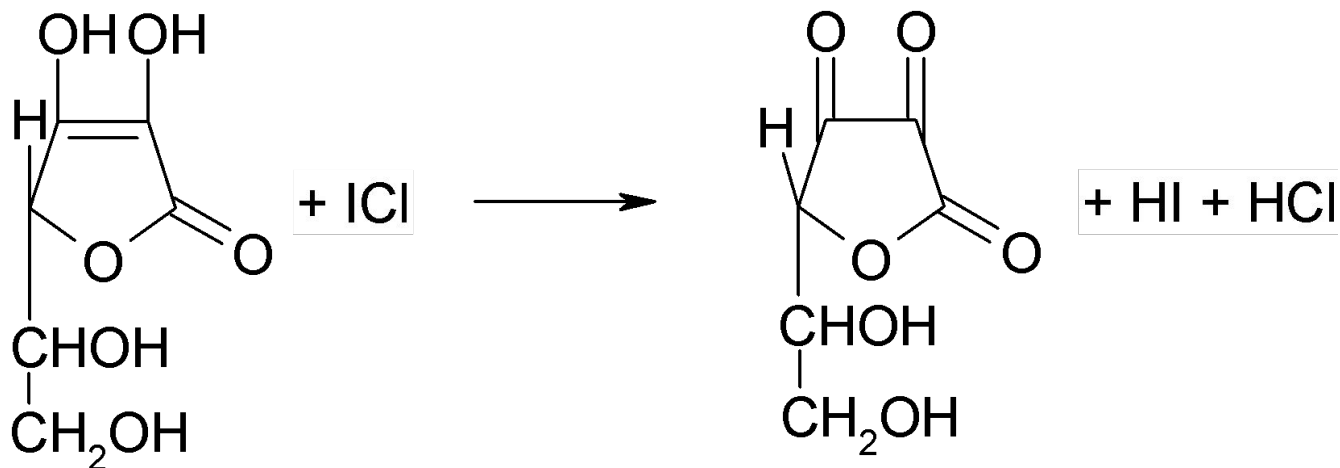
Стандартизацию раствора ICl проводят по стандартному раствору тиосульфата натрия:



$$K(\text{ICl}) = \frac{K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{ICl})}$$

Прямая иодхлорметрия применяется для количественного анализа восстановителей: кислоты аскорбиновой, гидразина и его производных и т.д.

Кислота аскорбиновая:



изб. капля

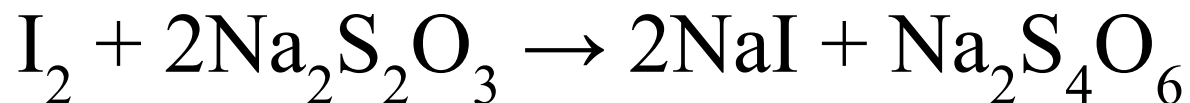
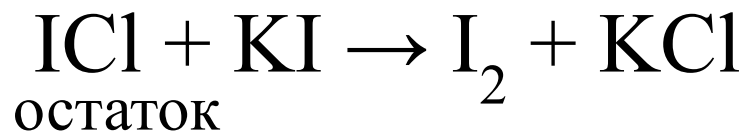
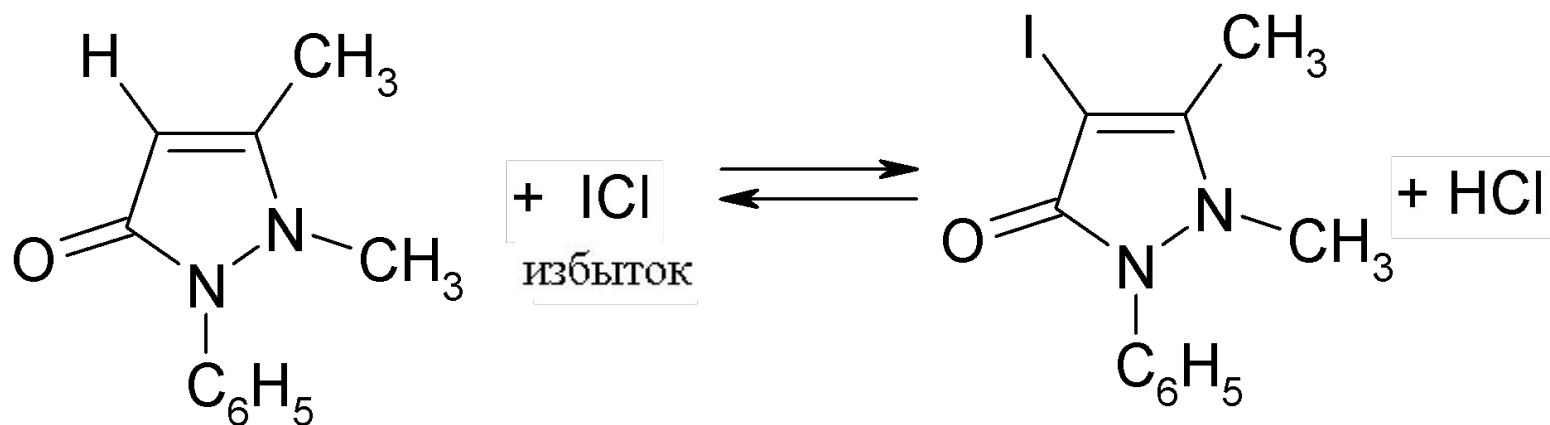
Индикатор – крахмал



$$T(\text{IC1} / \text{ACK}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{IC1}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{ACK})}{1000}$$

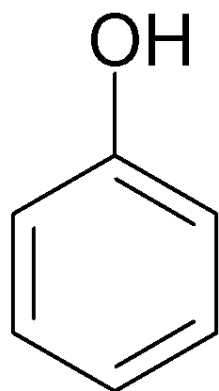
Обратная иодхлорметрия применяется для количественного определения антипирина, фенола, резорцина, кислоты салициловой, стрептоцида и др.

Антипирин:

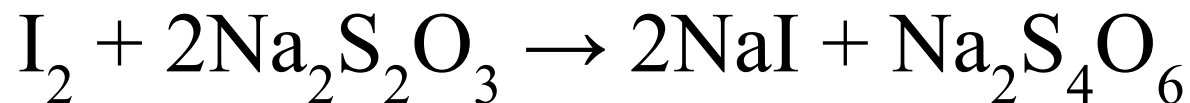
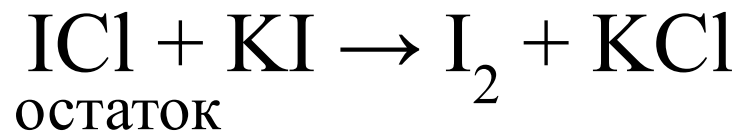
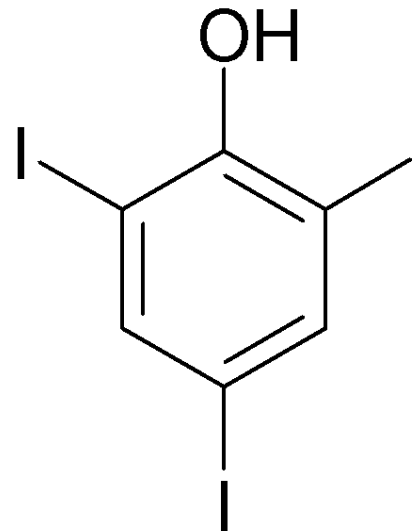


$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{АHT}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{АHT})}{1000}$$

Фенол:

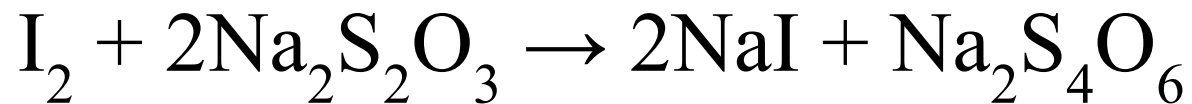
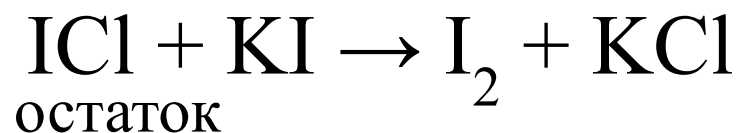
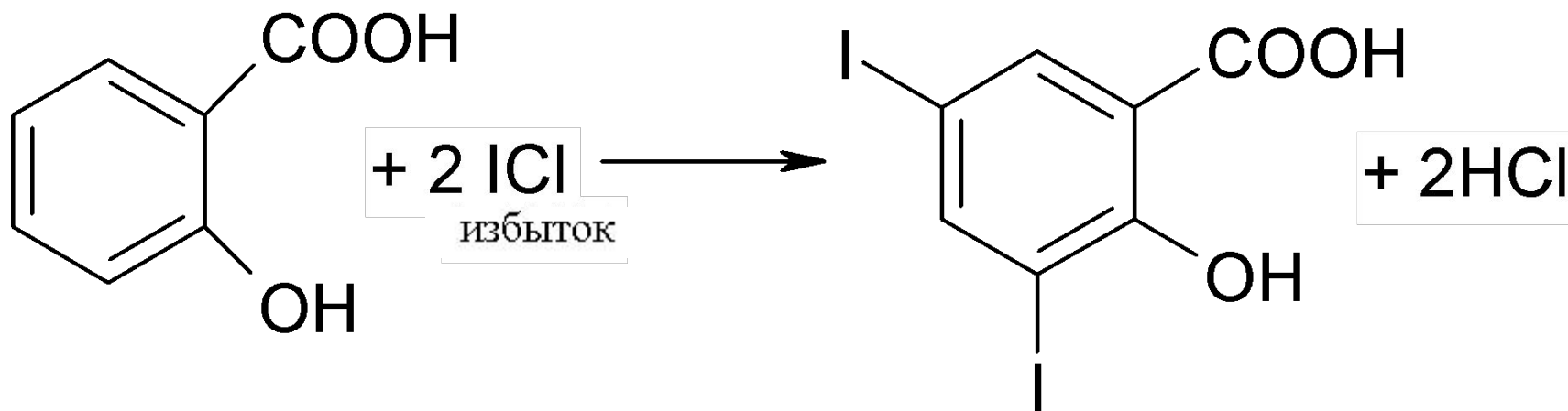


избыток



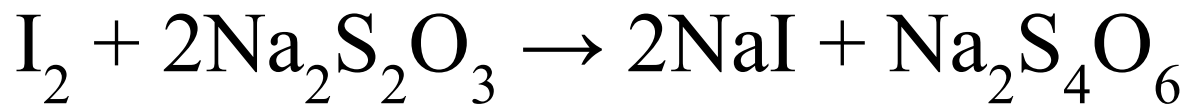
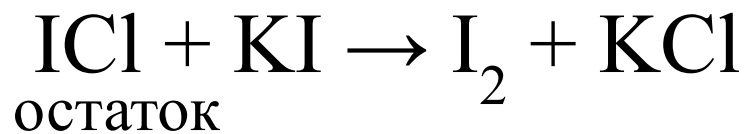
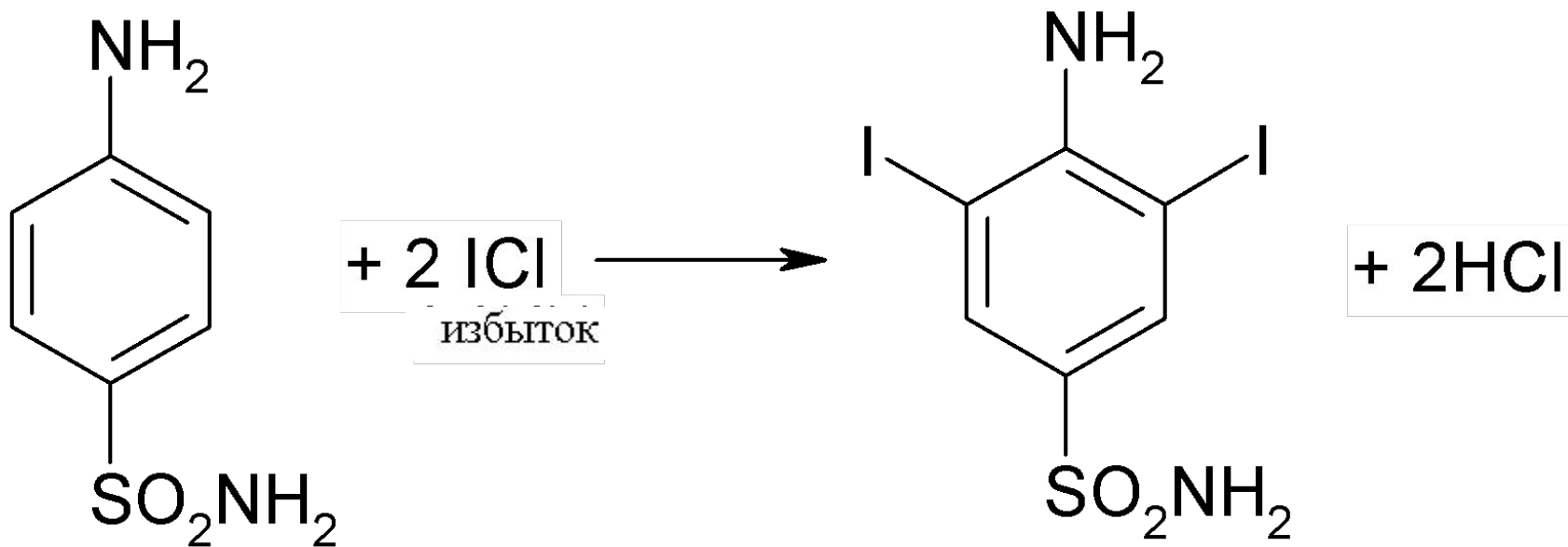
$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Фен}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Фен})}{1000}$$

Кислота салициловая:



$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Caл}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Caл})}{1000}$$

Стрептоцид:



$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cтр}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Cтр})}{1000}$$

ИОДАТОМЕТРИЯ

Титрант – 0,0167 М или 0,1 М ($1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) или
0,1 н. раствор иодата калия KIO_3

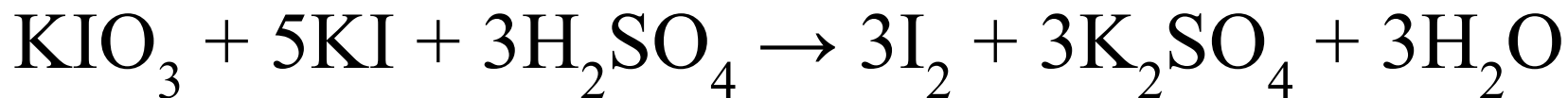
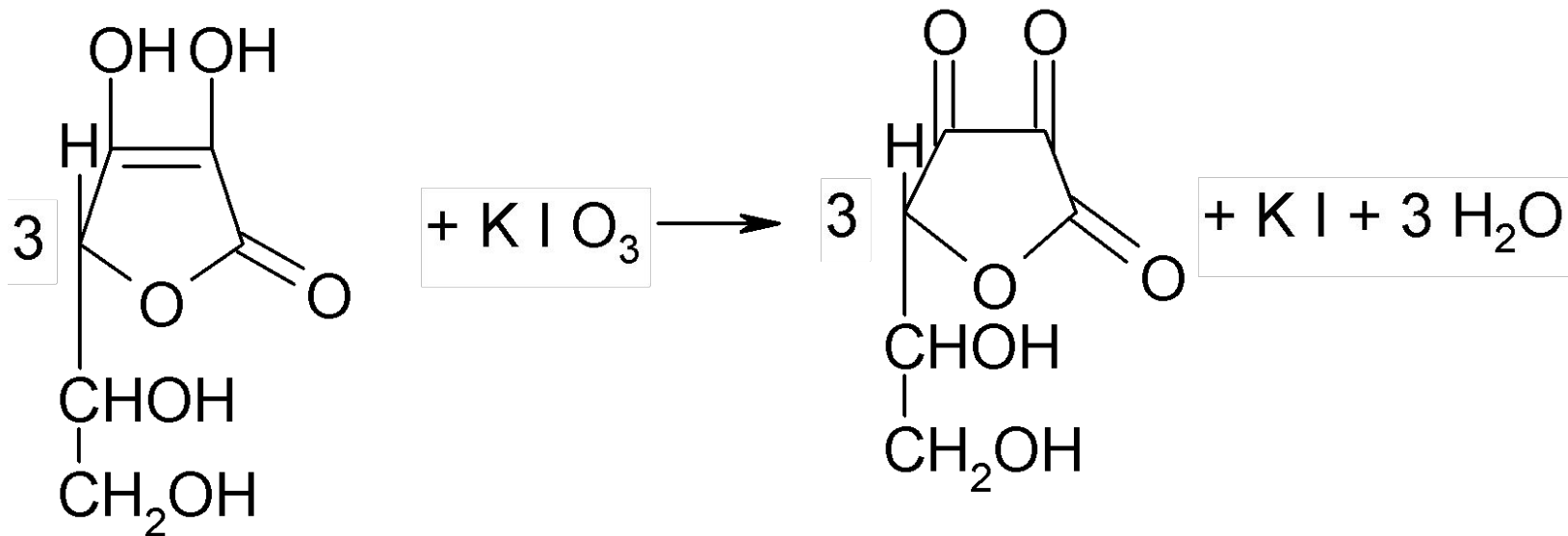
Можно приготовить по точной навеске



$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{KIO}_3) = M(\text{KIO}_3)/6$$

Прямая иодатометрия применяется для к.о.
кислоты аскорбиновой:

Кислота аскорбиновая:



Изб. капля

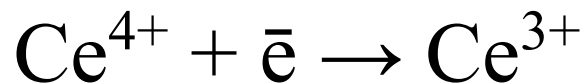
Индикатор – крахмал

$$T(\text{KIO}_3/\text{AcK}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{KIO}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{AcK})}{1000}$$

ЦЕРИМЕТРИЯ

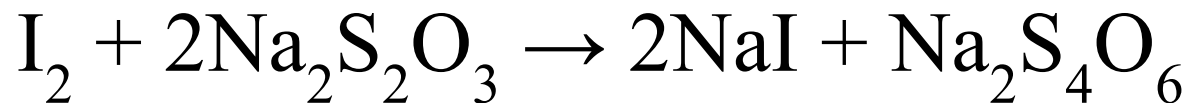
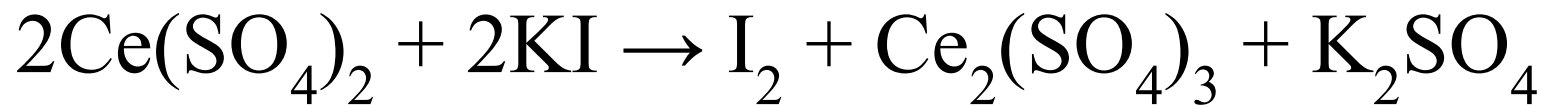
Титрант – 0,1 М (0,1 н.) и 0,01 М (0,01 н.)

сернокислые растворы $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$



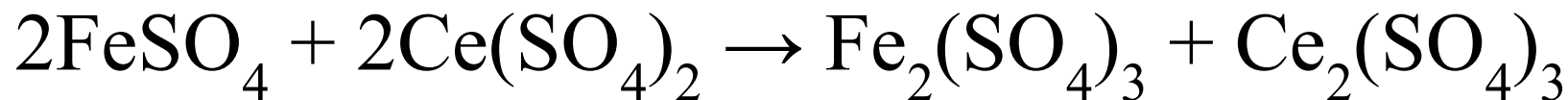
Готовят титрант приблизительно нужной концентрации

Стандартизация по тиосульфату натрия:



В фарманализе прямая цериметрия применяется для к.о. железа (II), аскорбиновой кислоты, викасола, токоферола ацетата и др. лекарственных препаратов.

Железа(II) сульфат:



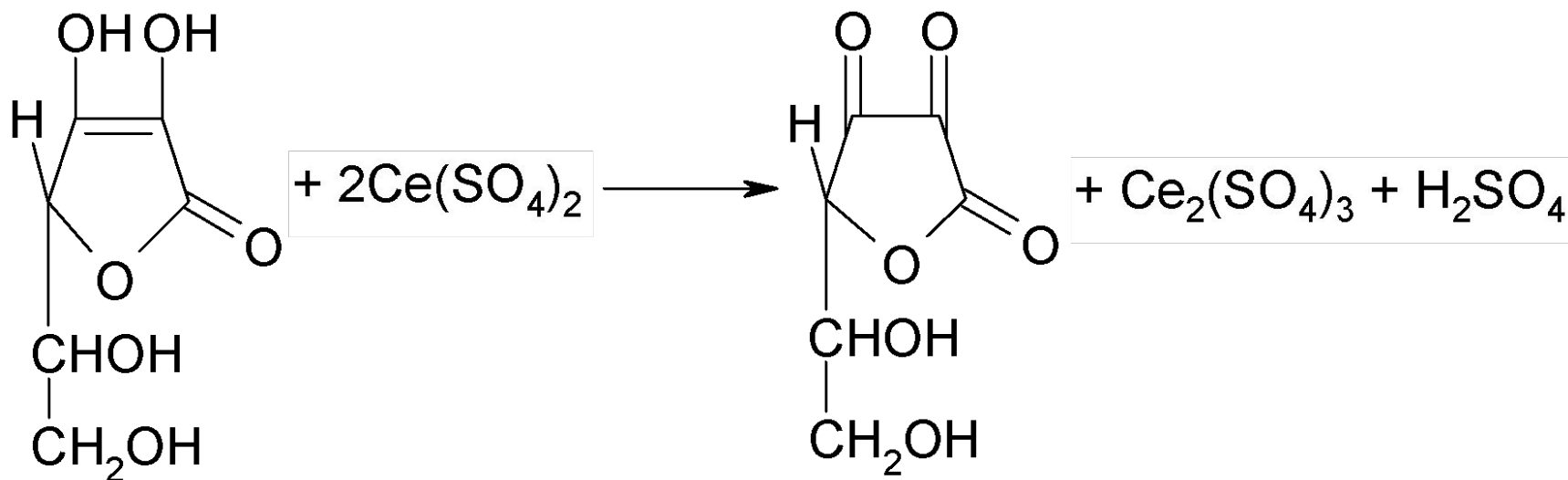
$$T(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{FeSO}_4) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{FeSO}_4)}{1000}$$

Кислые растворы Ce(IV) окрашены в желто-оранжевый цвет

Кислые растворы Ce(III) бесцветны

Ind – ферроин, о-фенантролин, дифениламин и др.

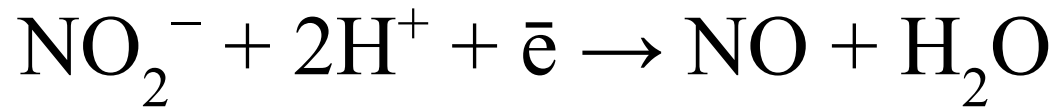
Кислота аскорбиновая:



$$T(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{АсК}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{АсК})}{1000}$$

НИТРИТОМЕТРИЯ

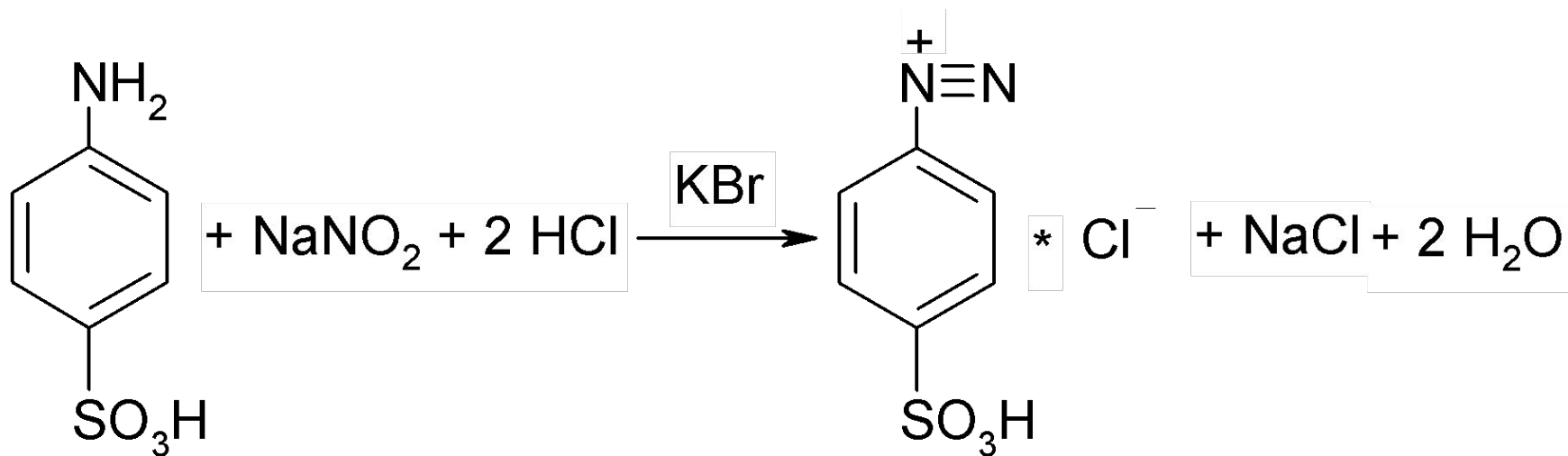
Титрант – 0,1 М (0,1 н.) или 0,05 М (0,05 н.)
раствор NaNO_2



$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{NaNO}_2) = M(\text{NaNO}_2)/1$$

Титрант готовят приблизительно нужной
концентрации

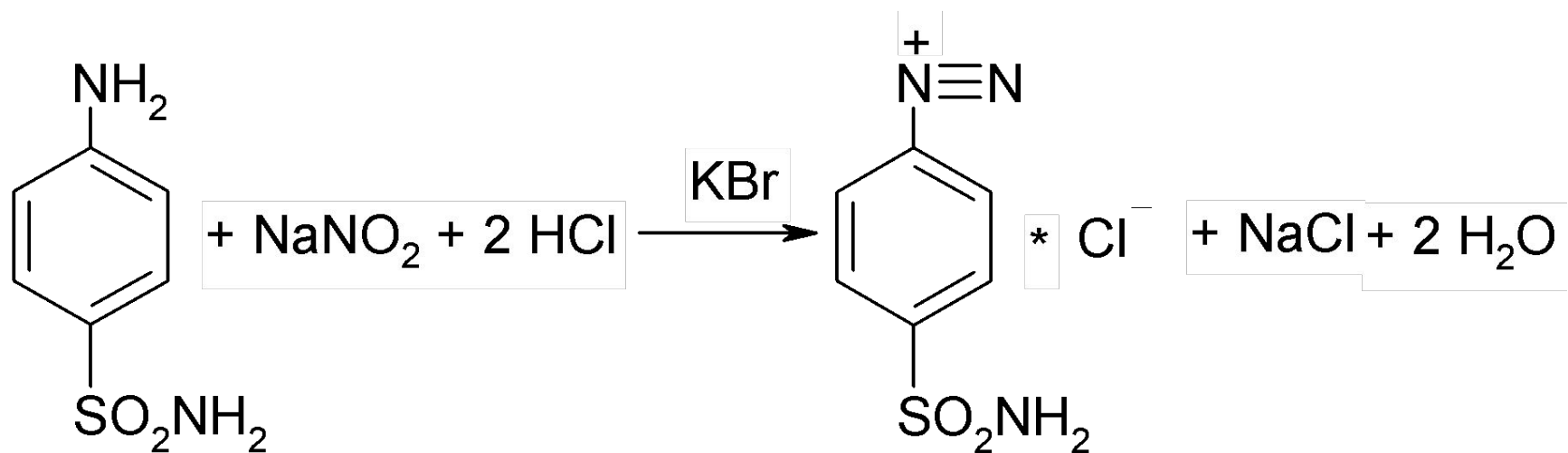
Стандартизация по сульфаниловой кислоте:



$$K(\text{NaNO}_2) = \frac{K(\text{Слф}) \cdot V(\text{Слф})}{V(\text{NaNO}_2)}$$

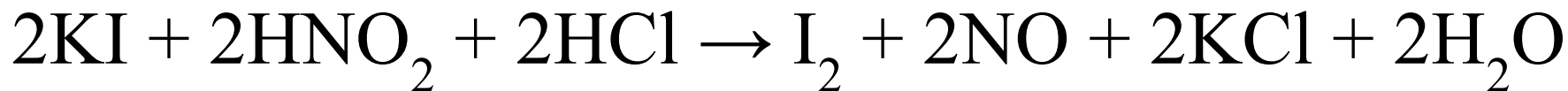
В фарманализе прямая нитритометрия применяется для к.о. лек. препаратов, содержащих первичную или вторичную аминогруппы, для определения гидразидов, ароматических нитросоединений после предварительного восстановления нитрогруппы до аминогруппы.

Стрептоцид:



Соль диазония

Ind – *внешние* (иодидкрахмальная бумага)



внутренние (тропеолин 00 + метиленовый синий, нейтральный красный)

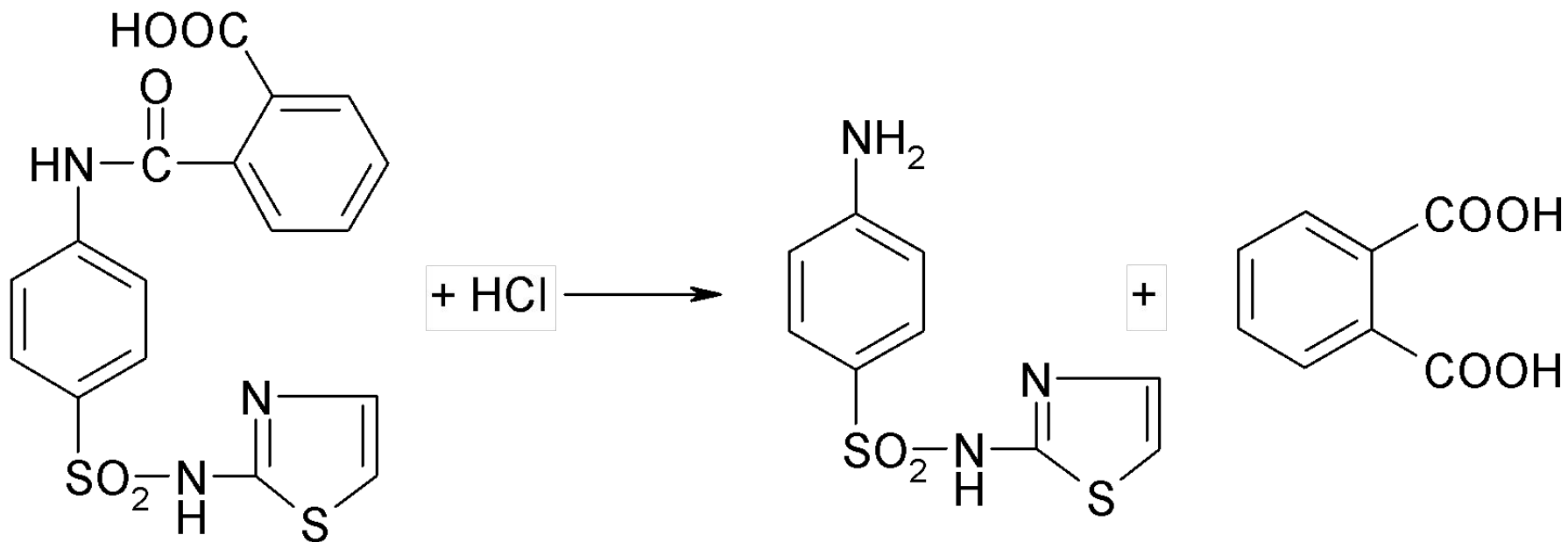
Особенности титрования:

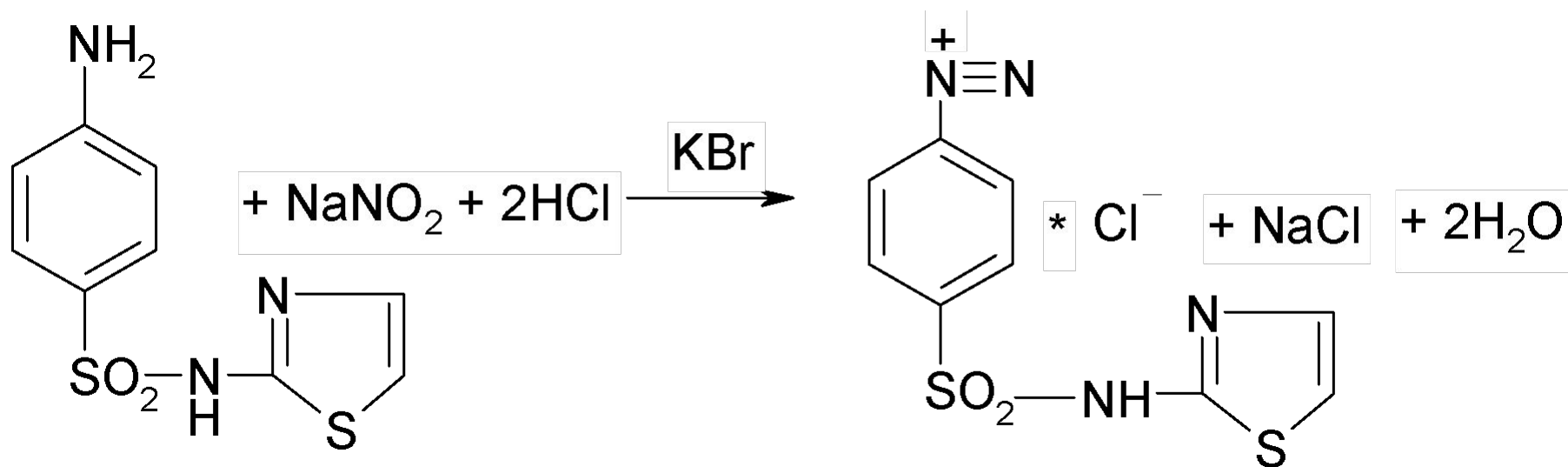
- * KBr – катализатор
- * $t < 15-20\text{ }^{\circ}C$ (для предотвращения разложения соли диазония)
- Титрование ведут медленно, при тщательном перемешивании, предварительно рассчитав теоретическую точку эквивалентности
- * Параллельно проводят контрольный опыт

$$\omega(\text{Cтp}) = \frac{(V_{\text{NaNO}_2^{\text{оп}}} - V_{\text{NaNO}_2^{\text{к.о.}}}) \cdot K \cdot T_{\text{NaNO}_2/\text{Cтp}} \cdot 100}{a(\text{Cтp})} \%$$

$$T(\text{NaNO}_2/\text{Cтp}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{NaNO}_2) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Cтp})}{1000}$$

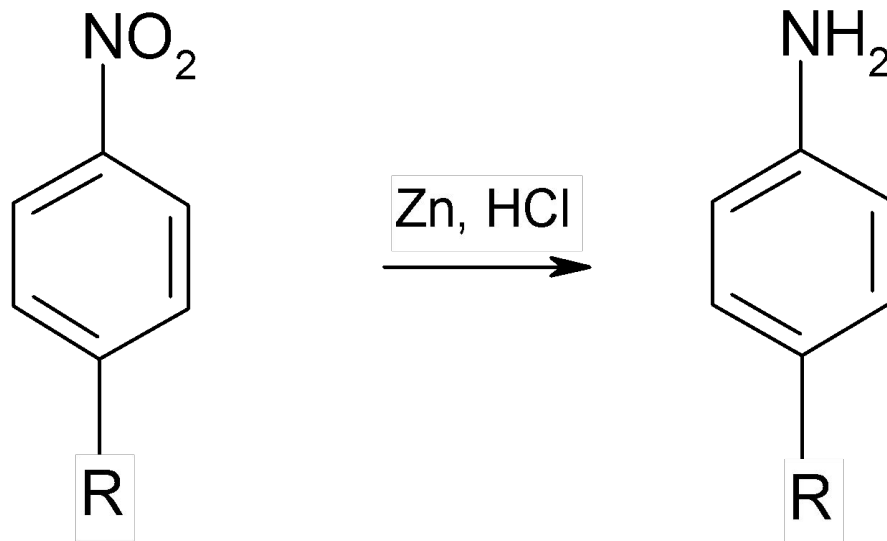
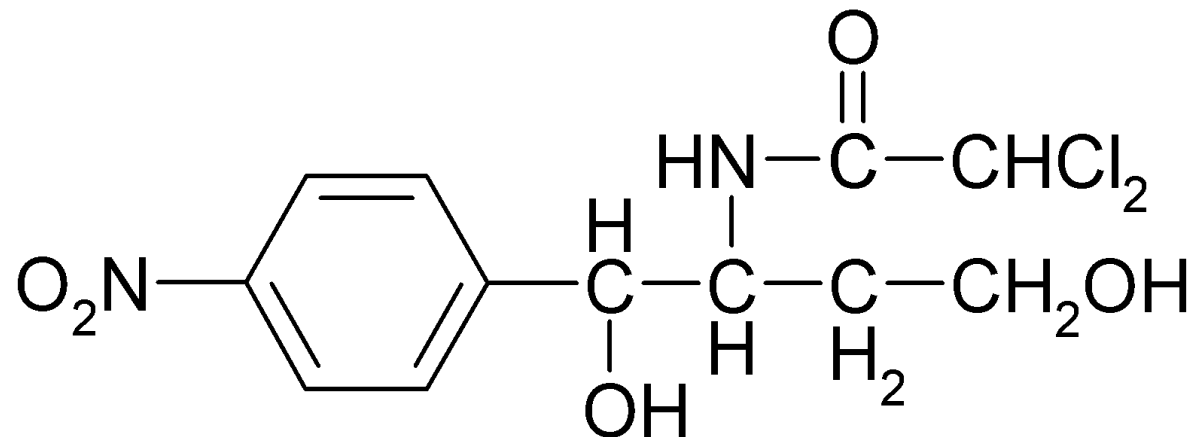
Фталазол:

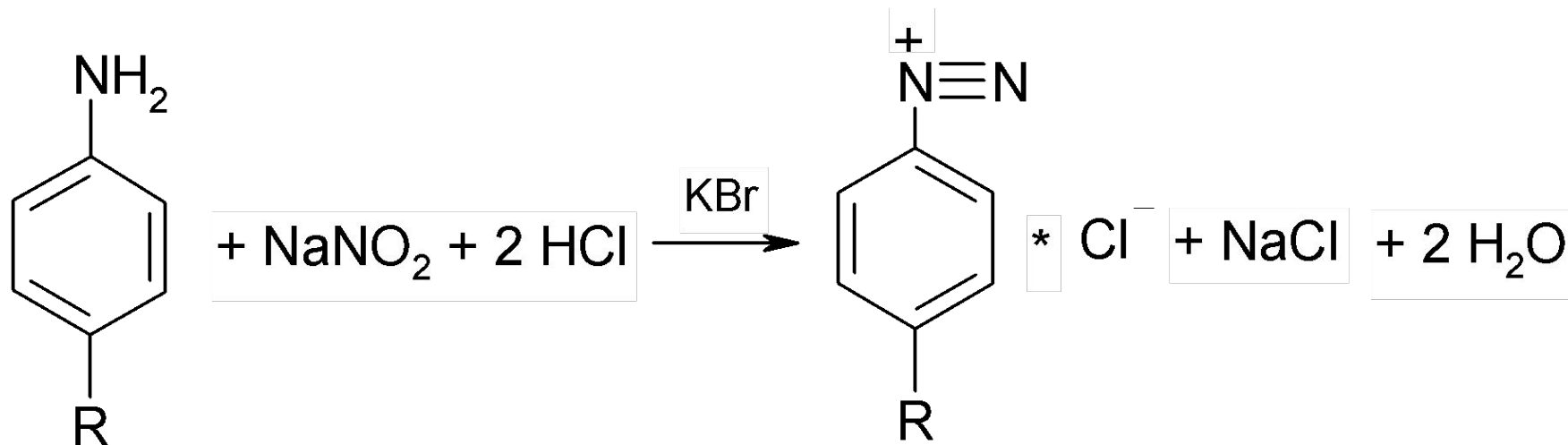




$$T(\text{NaNO}_2/\Phi_{\text{TЛ}}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{NaNO}_2) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\Phi_{\text{TЛ}})}{1000}$$

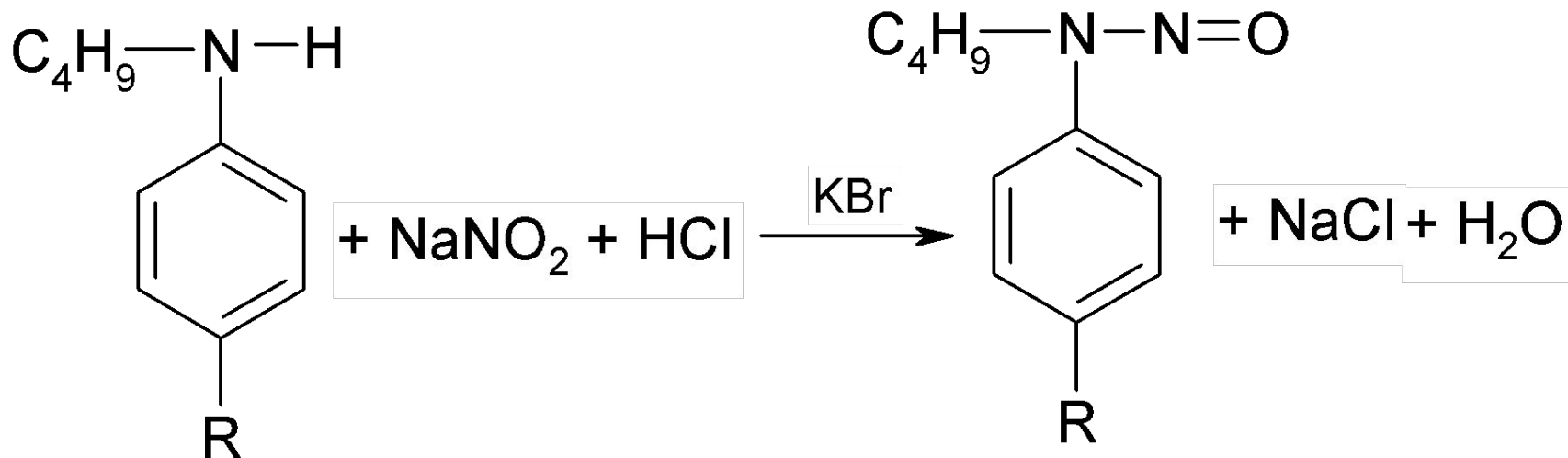
Левомицетин:





$$T(\text{NaNO}_2/\text{Лев}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{NaNO}_2) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Лев})}{1000}$$

Дикаин:



нитрозосоединение

$$T(\text{NaNO}_2/\text{ДИК}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{NaNO}_2) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{ДИК})}{1000}$$

Комплексиметрическое титрование

В основе - реакция комплексообразования
между титрантом и определяемым веществом

Требования, предъявляемые к реакциям:

1. В соответствии со стехиометрией реакции
2. Не должно протекать побочных реакций
3. Реакция должна протекать до конца ($\beta \geq 10^8$)
4. Реакция должна протекать быстро (равновесие должно устанавливаться мгнов-но)
5. Должна быть возможность выбора индикатора

Методы комплексиметрического титрования:

1. Комплексонометрия /Комплексон III/
2. Меркуриметрия / $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ /
3. Цианометрия
4. Фторометрия

Комплексонометрия

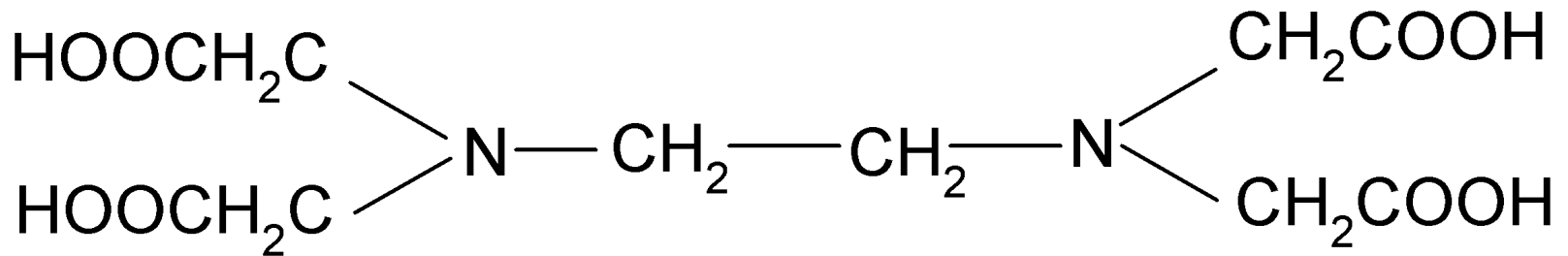
Комплексоны – аминополикарбоновые кислоты
или их соли

С катионами металлов образуют устойчивые
растворимые комплексы – комплексонаты

Комплексон I

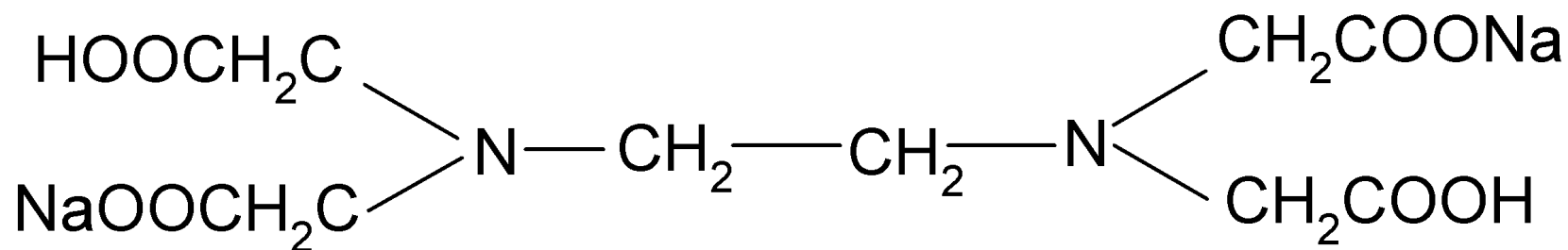
$N(CH_2COOH)_3$ – нитрилотриуксусная кислота

Комплексон II



Этилендиаминтетрауксусная кислота

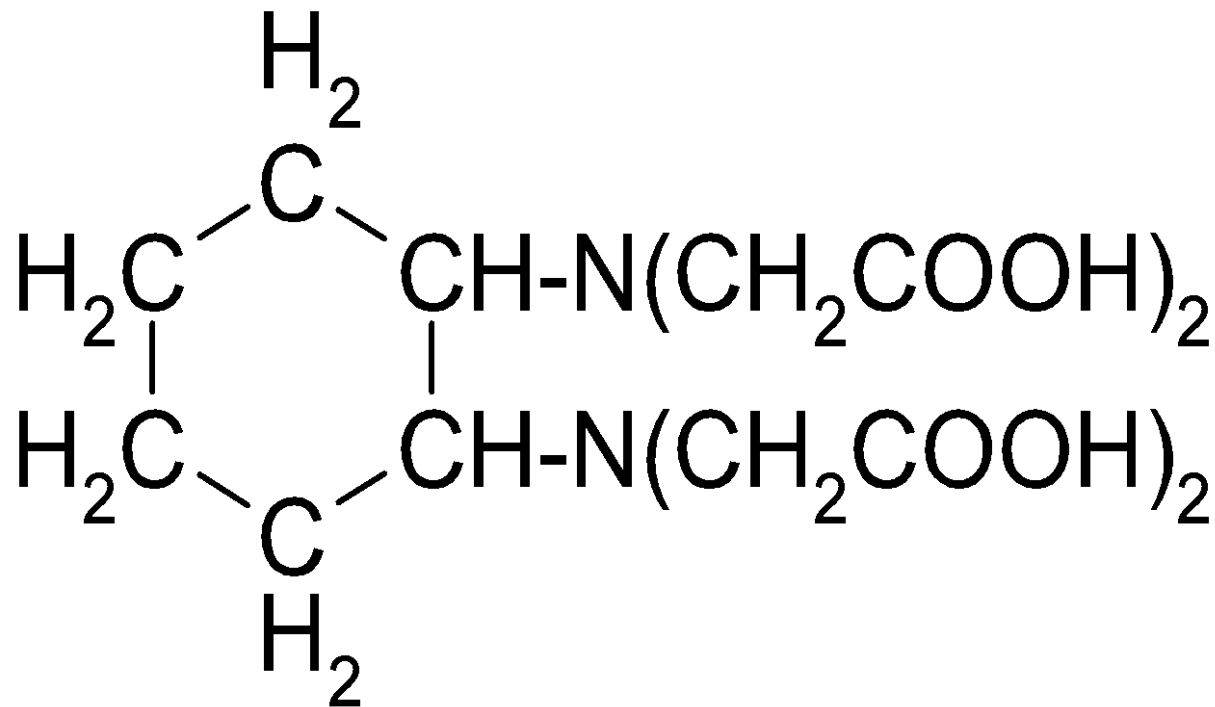
Комплексон III



Динатриевая соль

этилендиаминтетрауксусной кислоты

Комплексон IV

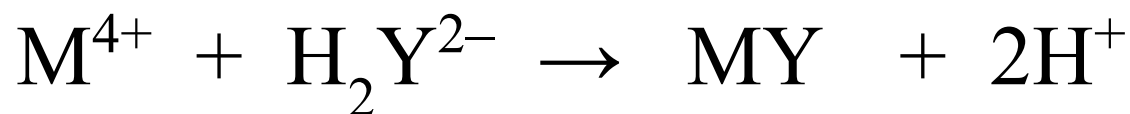
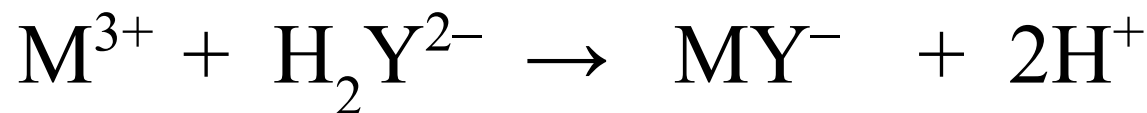


Диаминциклогексантауксусная кислота

Титрант – 0,1 М (0,2 н.); 0,05 М (0,1 н.); 0,025 М (0,05 н.) и 0,01 М (0,02 н.) растворы эдетата натрия (ЭДТА) – динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты

(трилон Б, комплексон III)

ЭДТА образует устойчивые комплексы с M^{2+} , M^{3+} , M^{4+}



Независимо от валентности металлов ЭДТА образует с различными катионами комплексные соединения в соотношении 1:1

Поэтому концентрацию титрованного раствора удобнее выражать в молях (молярная конц-я)

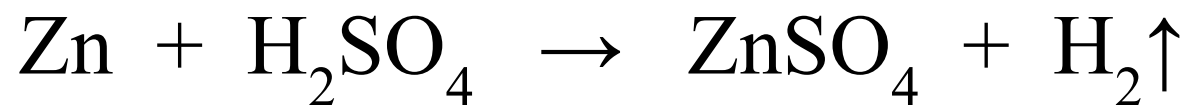
Раствор ЭДТА можно приготовить по точной навеске:

$$m(\text{ЭДТА}) = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{мл})}{1000}$$

$$C(\text{ЭДТА})_{\text{прак}} = \frac{m(\text{ЭДТА})_{\text{факт}} \cdot 1000}{M(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{мл})}$$

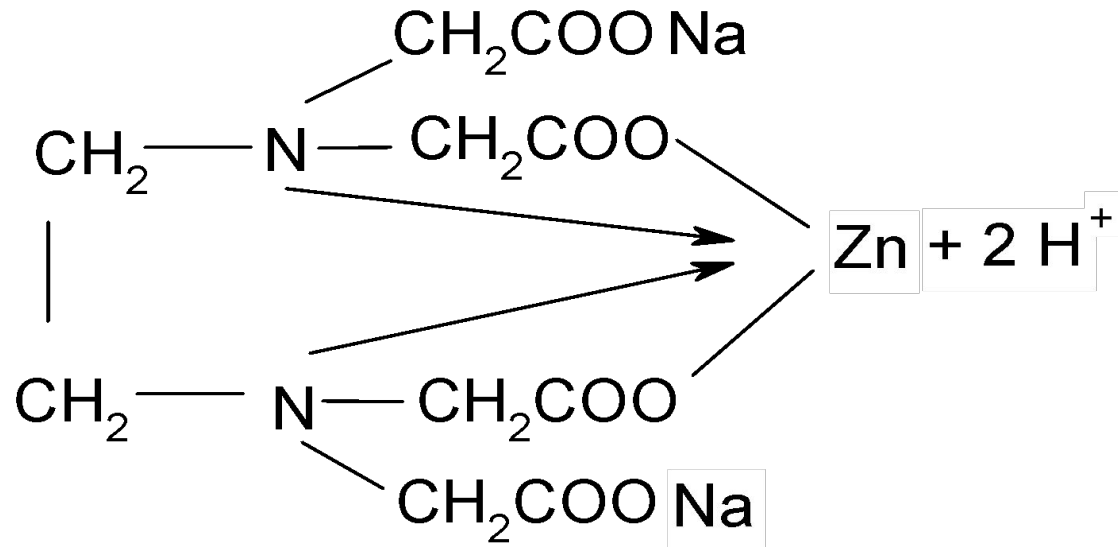
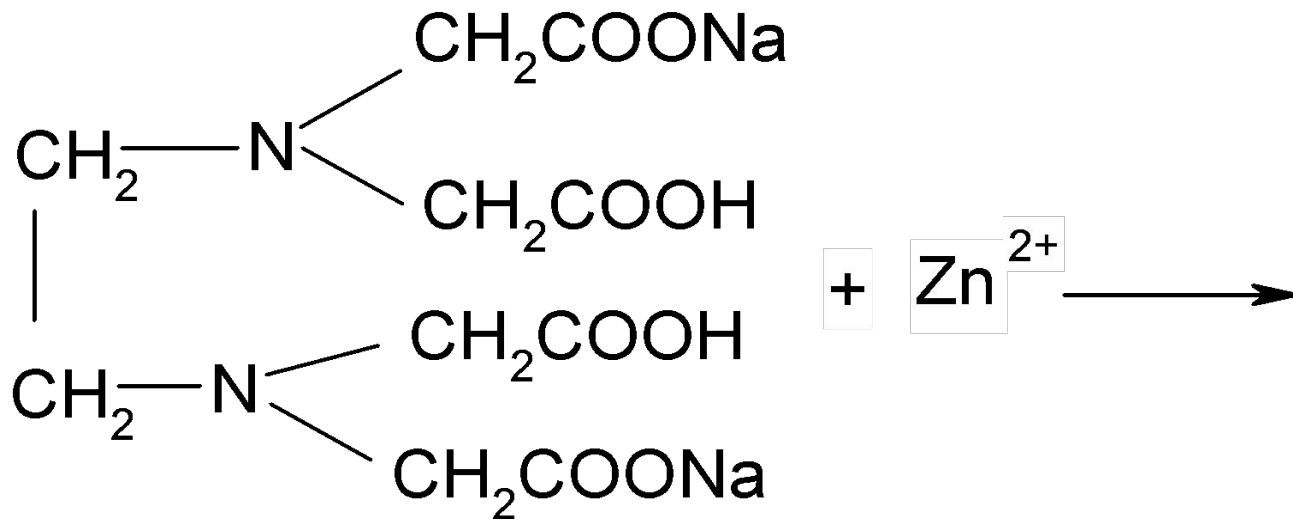
При необходимости стандартизация проводится по сульфату цинка:

Металлический цинк растворяют в серной кислоте в мерной колбе:



Раствор доводят до метки

Аликвоту сульфата цинка титруют раствором ЭДТА:



Выделяется 2H^+

Титрование проводят в буферном растворе
(аммиачный буфер)

Ind – КХЧС (кислотный хромовый черный
специальный)

Стандартизацию можно проводить и сульфату
магния

Индикаторы комплексонометрии

1. Металлохромные индикаторы – органические красители, имеющие собственные хромофорные группы, способные обратимо изменять окраску при образовании комплексов с катионами металлов

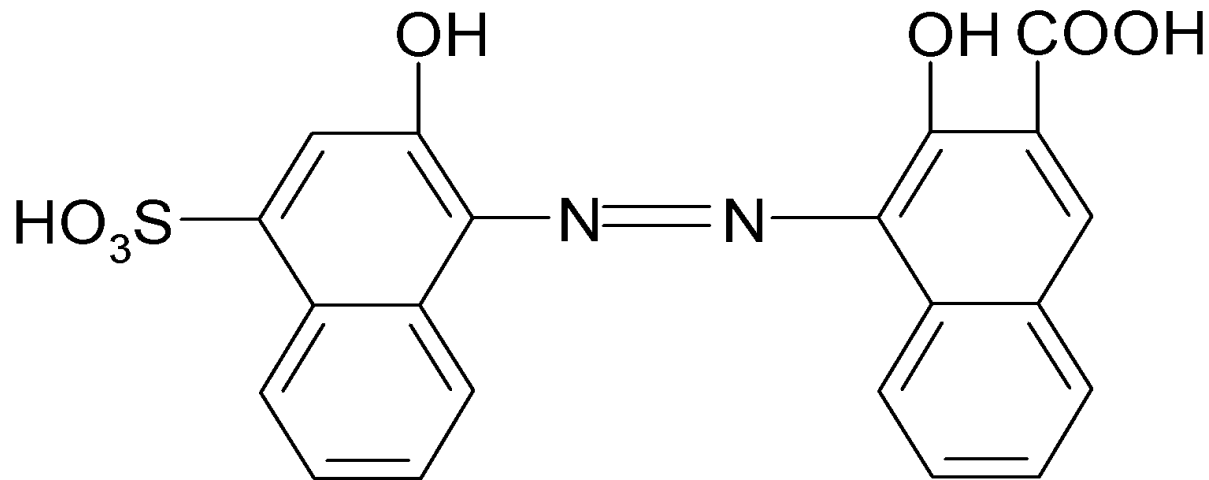
Цвет комплекса отличается от цвета индикатора

КХТС, мурексид, пирокатехиновый фиолетовый

Требования, предъявляемые к индикаторам:

1. Реакция M^{n+} с индикатором должна протекать быстро и обратимо
2. Комплекс $[M^{n+} + Ind]$ д.б. прочным, хорошо окрашенным, при этом д. связываться менее 0,01% ионов M^{n+}
3. Устойчивость комплекса $[M^{n+} + Ind]$ д.б. в 10 раз меньше устойчивости комплекса $[M^{n+} + ЭДТА]$
4. Изменение окраски Ind д.б. четким, контрастным, быстрым

Кальконкарбоновая кислота (кальцес)

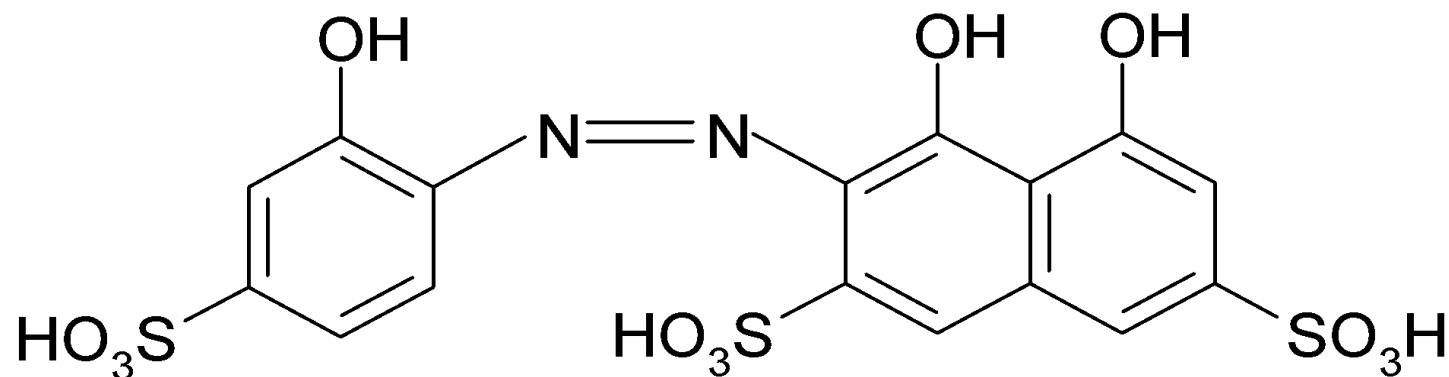


Цвет свободного индикатора – голубой

Применяется для определения Ca^{2+} в щелочной среде ($\text{pH} > 12$)

Комплекс окрашен в красно-сиреневый цвет

Кислотный хромовый темно-синий (КХТС,
кислотный хром темно-синий)



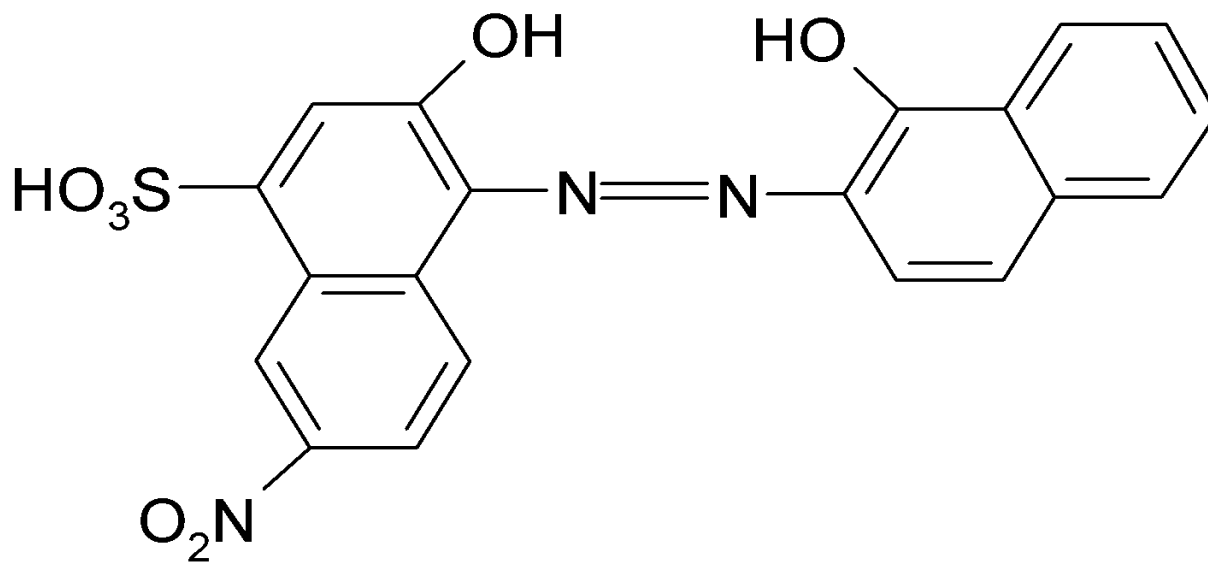
Цвет свободного индикатора – сине-фиолетовый

Применяется для определения Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} ,
 Pb^{2+} в среде аммиачного буфера

Комплексы окрашены в красно-фиолетовый цвет

Кислотный хромовый черный специальный

(КХЧС, эриохром черный Т)

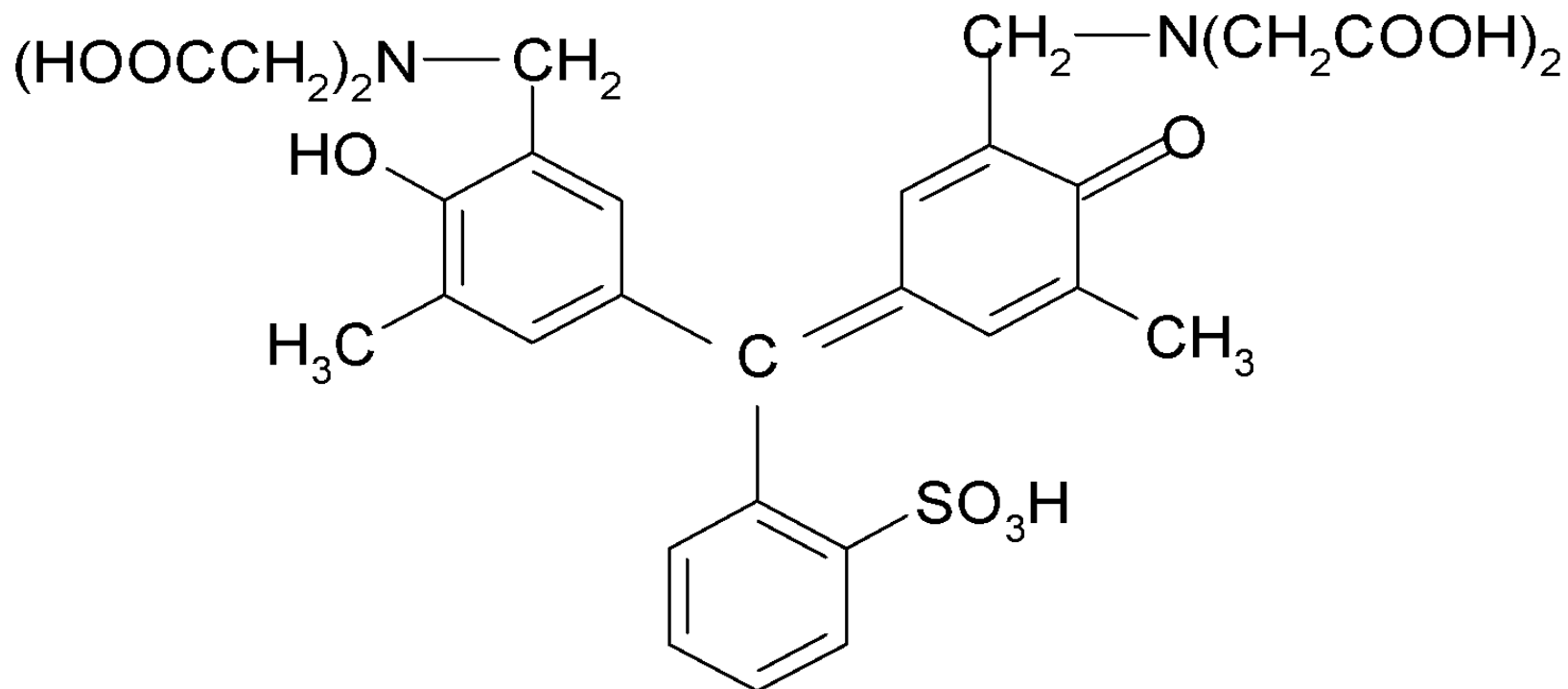


В аммиачном буфере цвет свободного индикатора – синий

Применяется для определения Sr^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} ,
 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} в аммиачном буфере

Комплексы окрашены в красный (или красно-
фиолетовый) цвет

Ксиленоловый оранжевый

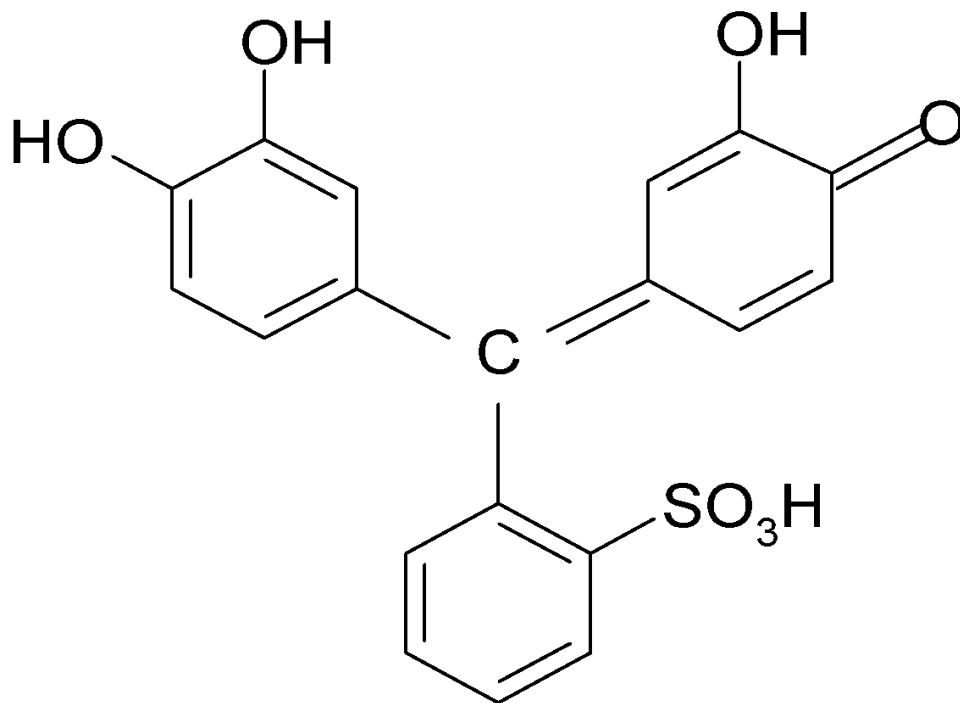


Цвет индикатора в кислой среде (pH=2–6) –
желтый

Применяют для определения V^{3+} , Fe^{3+} в кислой среде

Комплексы окрашены в розово-красный цвет

Пирокатехиновый фиолетовый



Цвет индикатора в кислой среде (pH=2–6) –
желтый

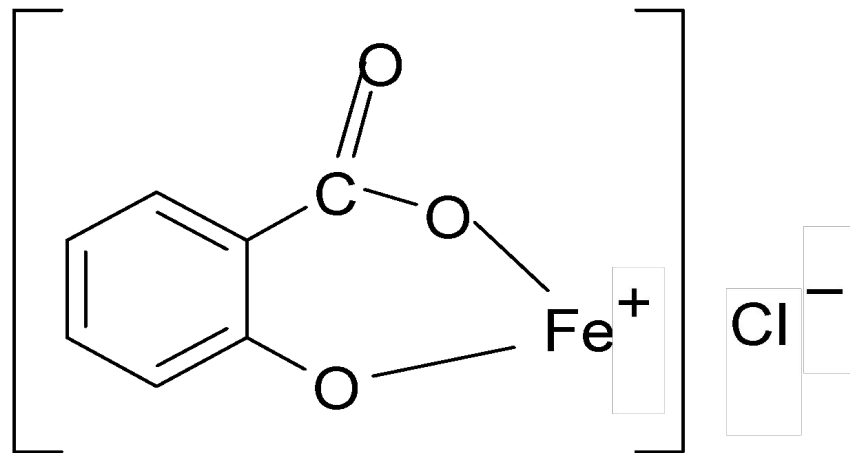
Применяют для определения V^{3+} , Fe^{3+} в кислой среде

Комплексы окрашены в синий цвет

Индикаторы комплексонометрии

1. Металлохромные индикаторы
2. Бесцветные органические вещества – салициловая кислота, сульфосалициловая кислота и др. Образуют с ионом металла окрашенные комплексы

Фиолетовый
комплекс



Применение комплексонометрии

Прямое титрование

Определение солей Mg^{2+} (магния сульфат, магния карбонат основной, оксид магния) и Zn^{2+} (цинка сульфат, цинка оксид) проводится в среде аммиачного буфера ($pH = 9,5 - 10$) по индикатору КХЧС

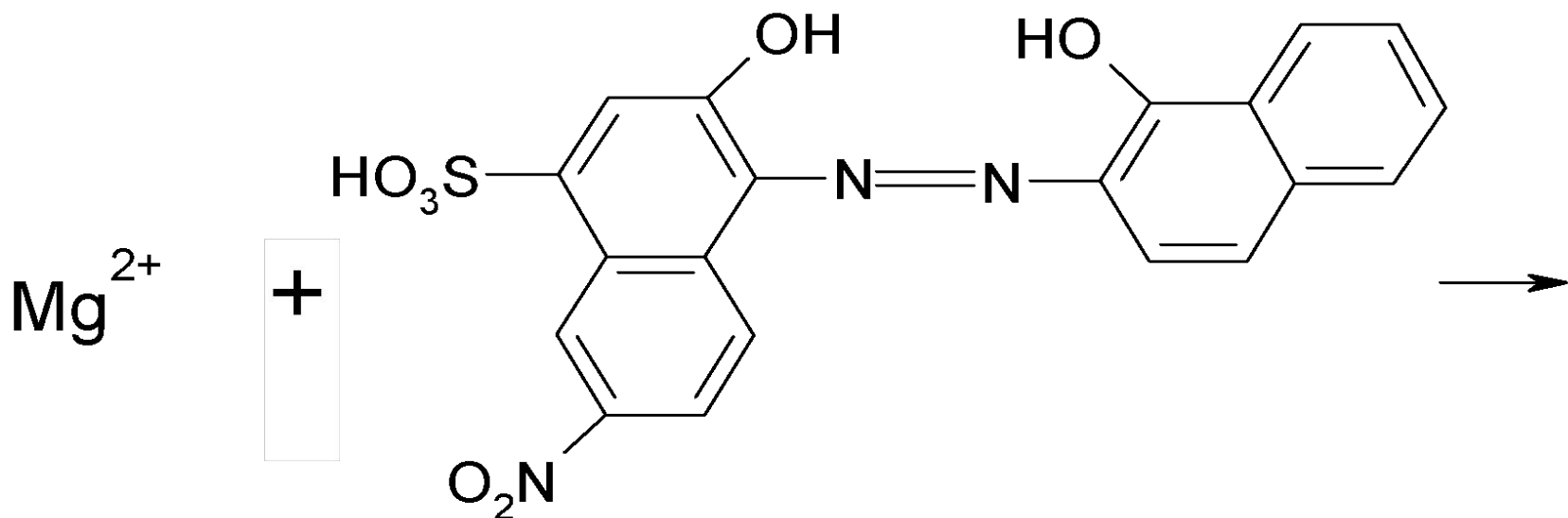
В колбу для титрования помещается:

Аликвота анализируемого раствора

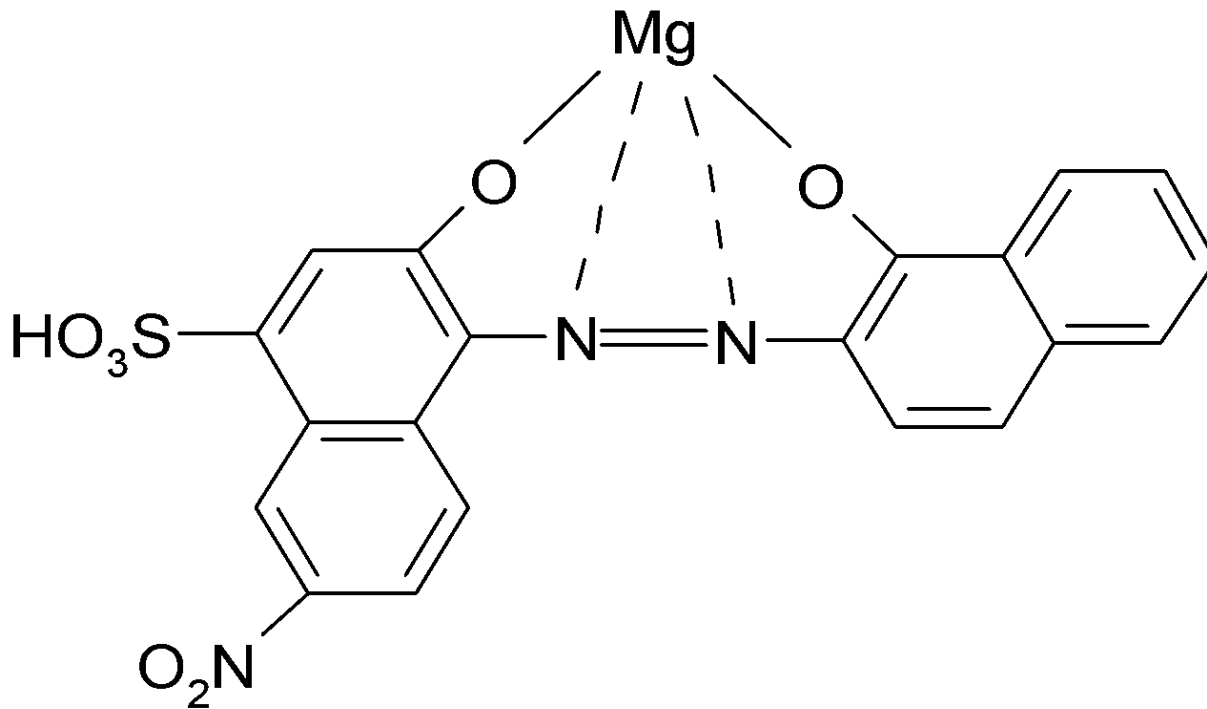
Аммиачный буфер

Индикатор

Образуется комплекс Mg^{2+} с индикатором:

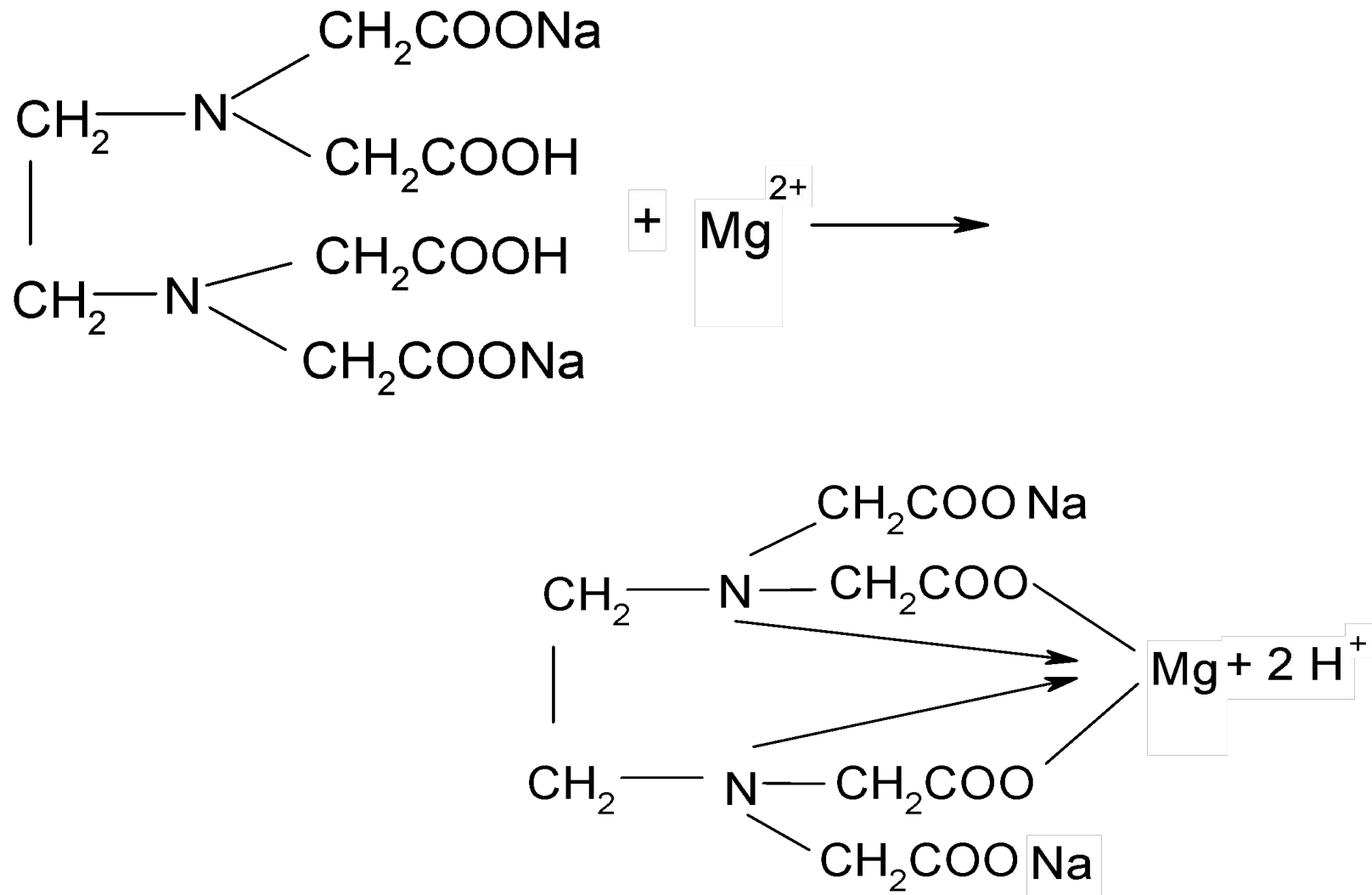


Эриохром черный Т
Синего цвета

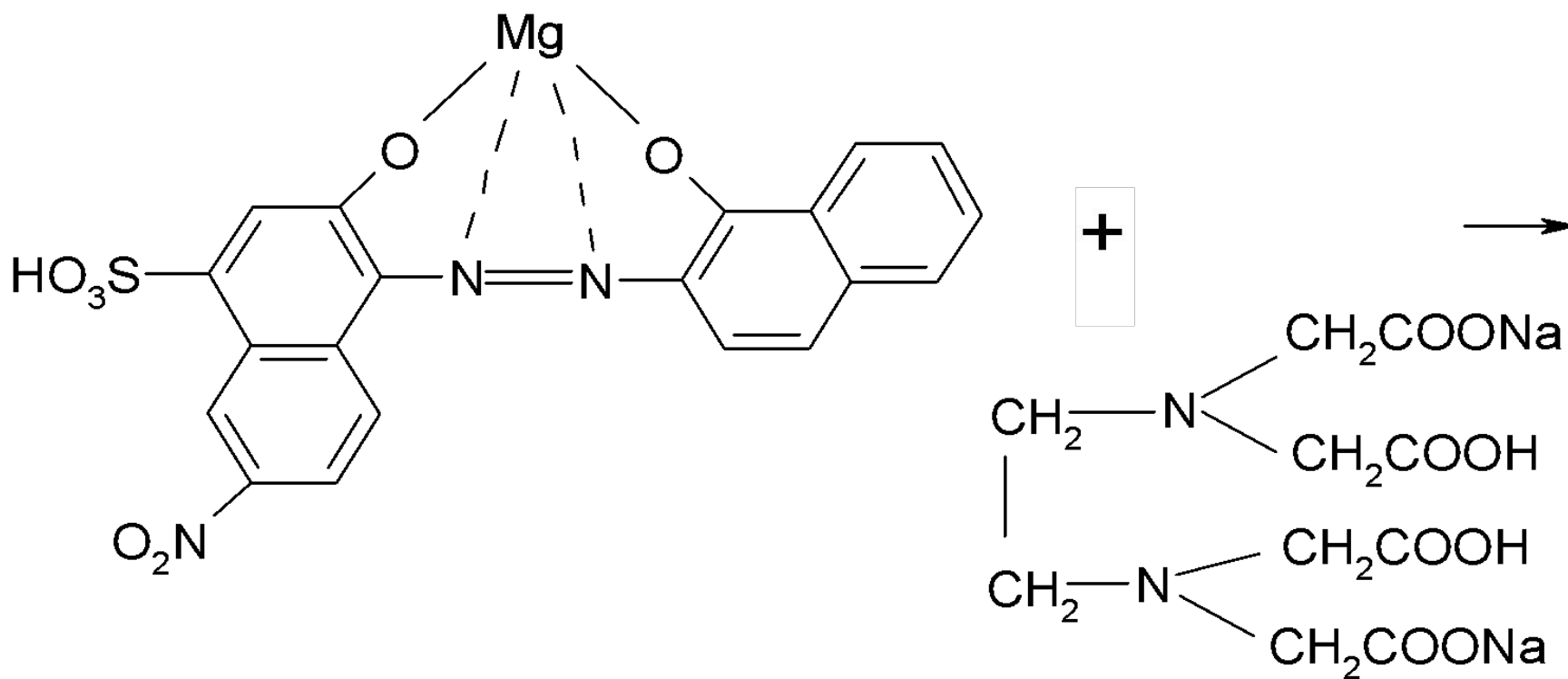


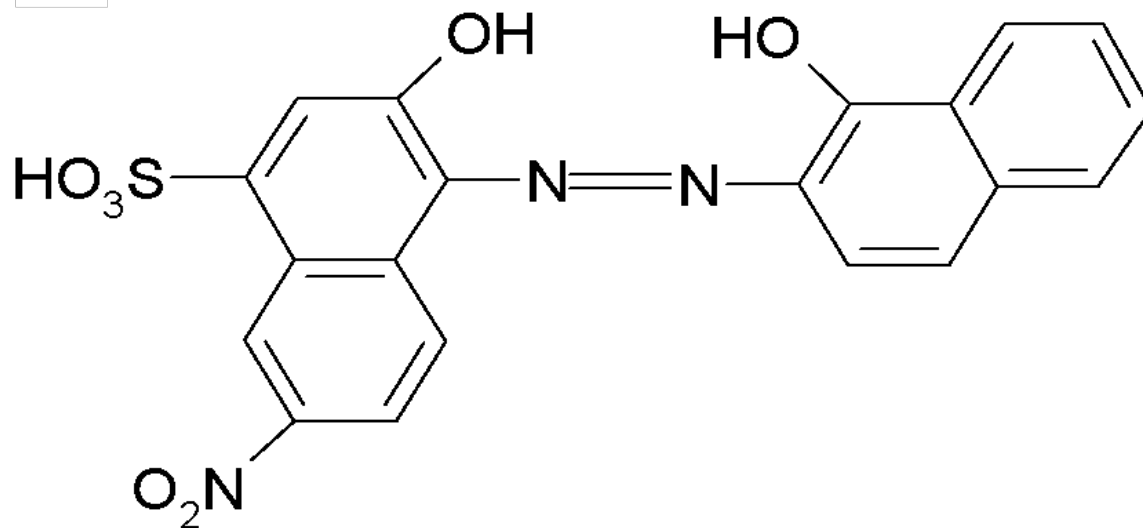
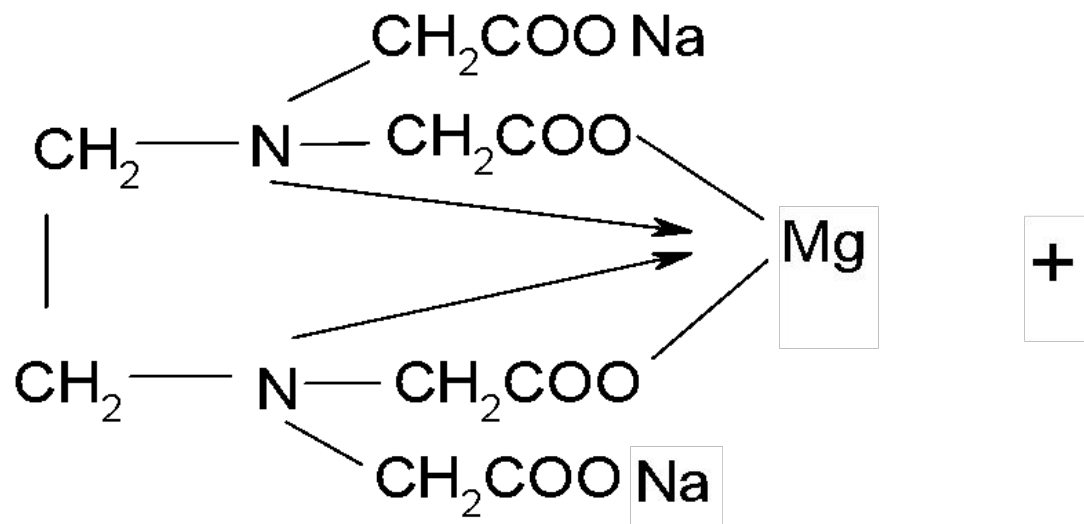
Комплекс красного цвета

При титровании стандартным раствором ЭДТА:



Когда все ионы Mg^{2+} оттитрованы, под действием ЭДТА начинает разрушаться менее прочный комплекс металла с индикатором:





Появление окраски свободного индикатора
(синей) укажет конец титрования

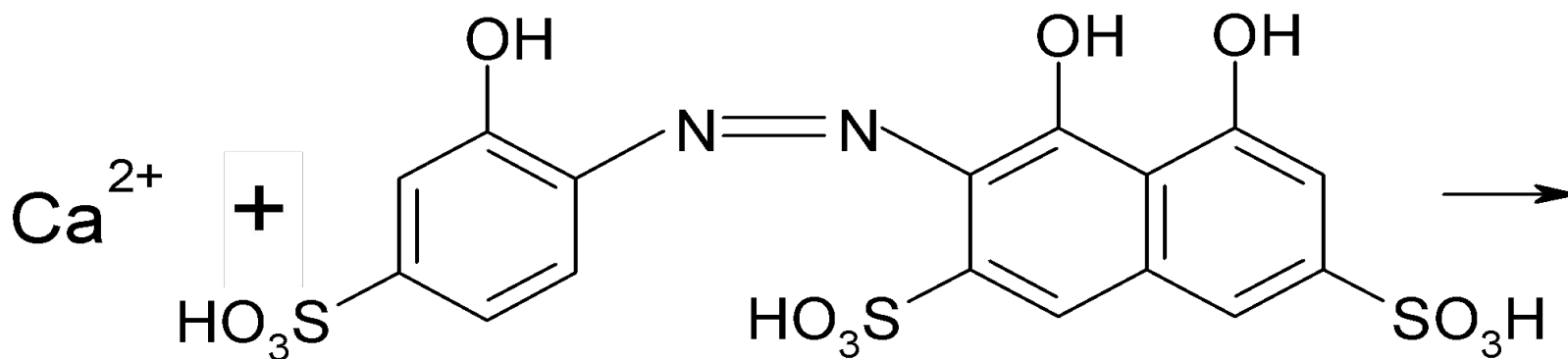
$$\omega(\text{MgSO}_4) = \frac{V(\text{ЭДТА}) \cdot K \cdot T(\text{ЭДТА} / \text{MgSO}_4) \cdot 100}{a(\text{MgSO}_4)} (\%)$$

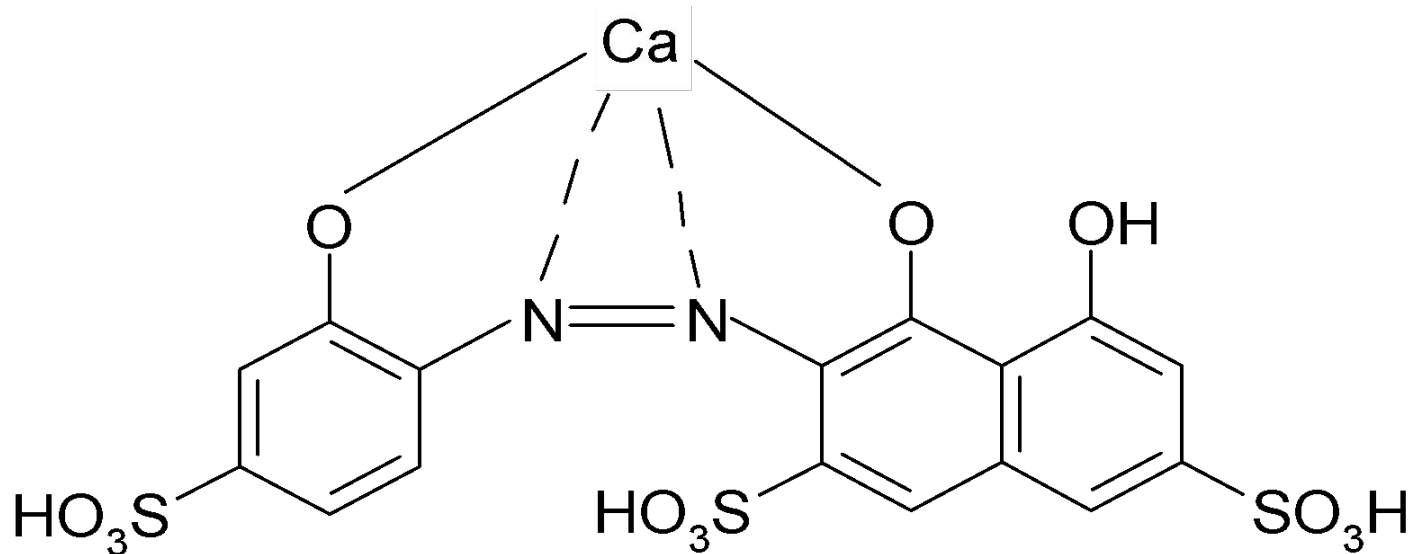
$$T(\text{ЭДТА} / \text{MgSO}_4) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{ЭДТА}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{1000}$$

Аналогично протекает титрование солей цинка

Определение солей Ca^{2+} проводится в среде аммиачного буфера ($\text{pH} = 9,5 - 10$) по индикатору КХТС или в щелочной среде ($\text{pH} > 12$) по индикатору кальконкарбоновая кислота

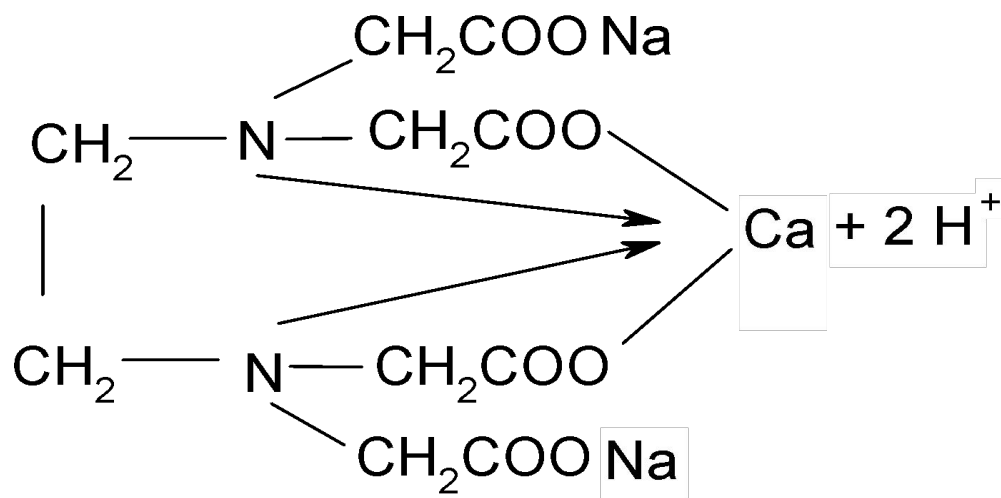
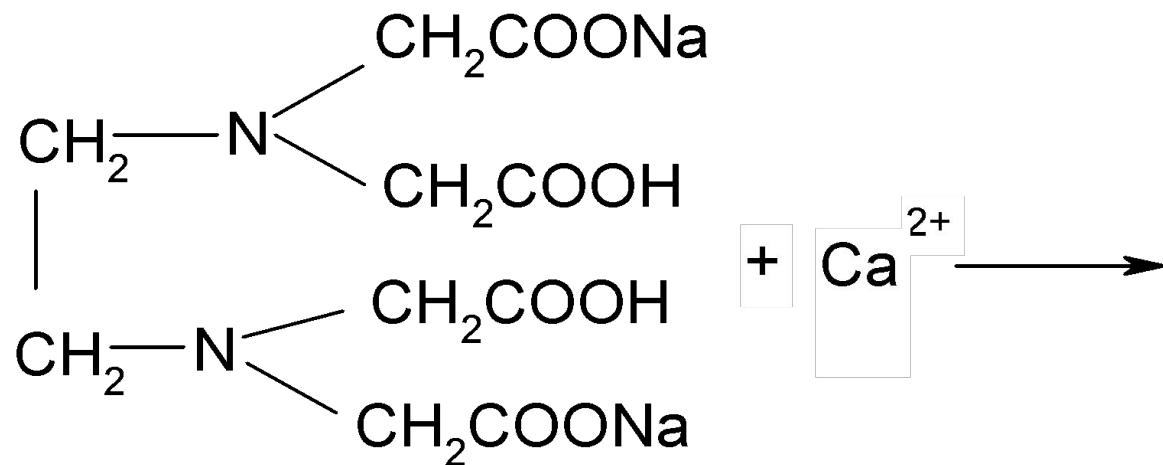
До титрования образуется комплекс Ca^{2+} с индикатором:



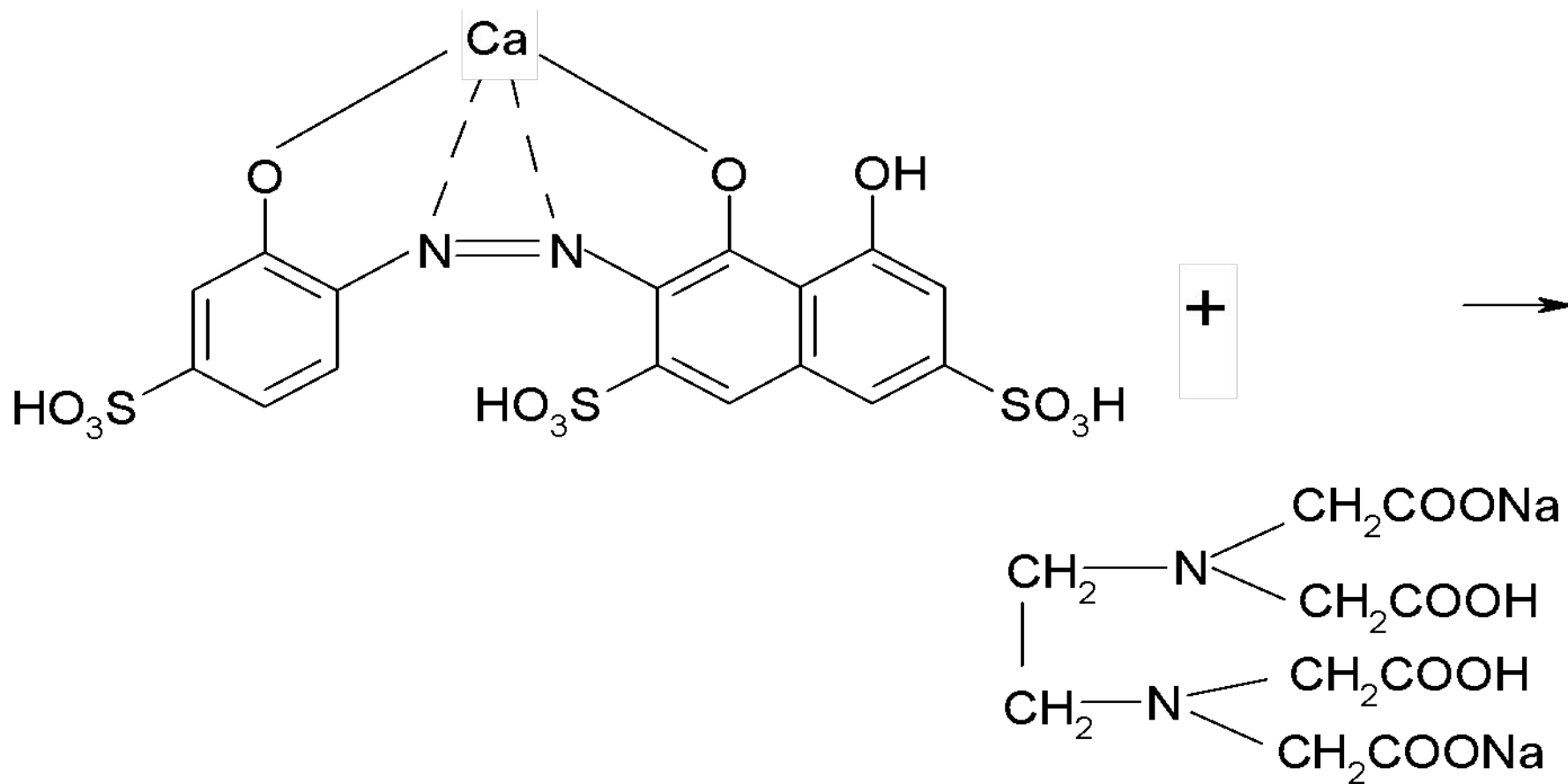


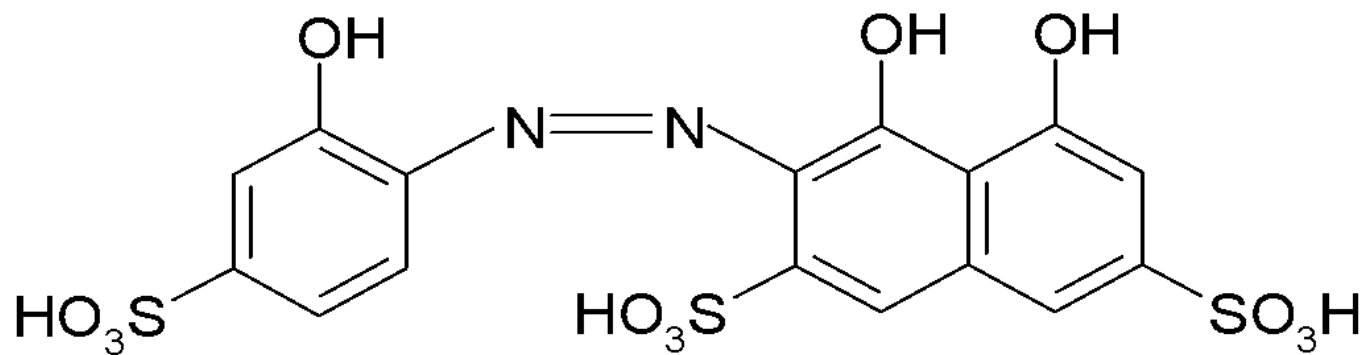
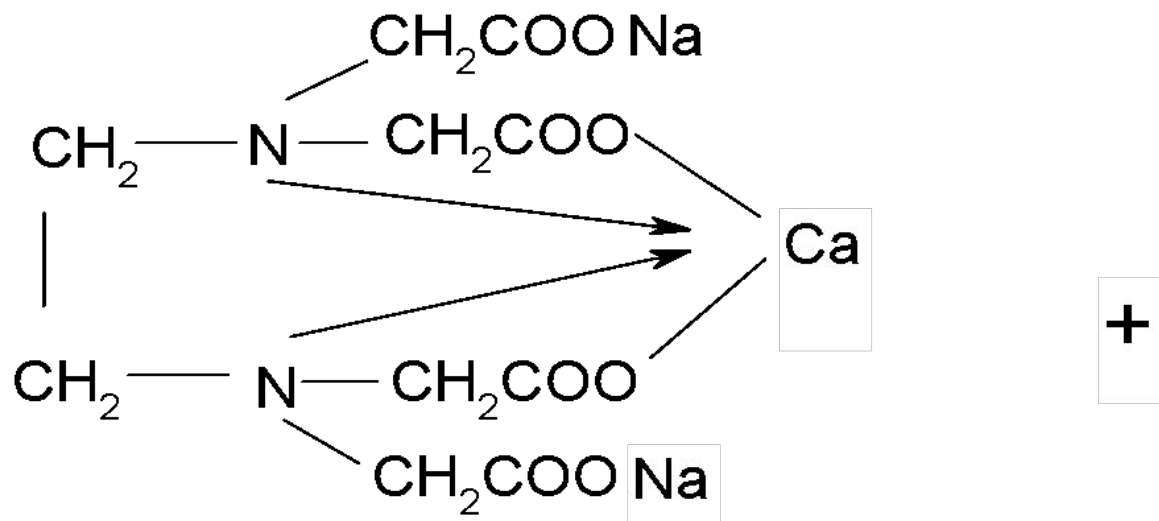
Красное окрашивание

Титрование ЭДТА:



Когда все ионы кальция оттитрованы:





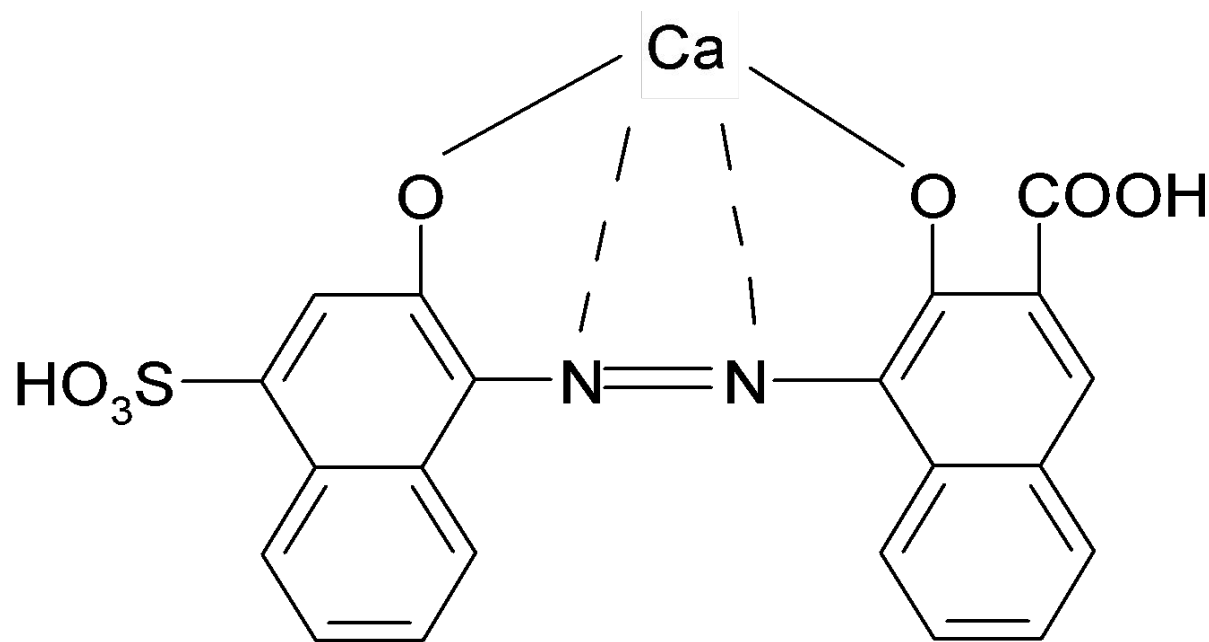
Сине-фиолетовая окраска

$$\omega(\text{CaSO}_4) = \frac{V(\text{ЭДТА}) \cdot K \cdot T(\text{ЭДТА} / \text{CaSO}_4) \cdot 100}{a(\text{CaSO}_4)} (\%)$$

$$T(\text{ЭДТА} / \text{CaSO}_4) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{ЭДТА}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{CaSO}_4)}{1000}$$

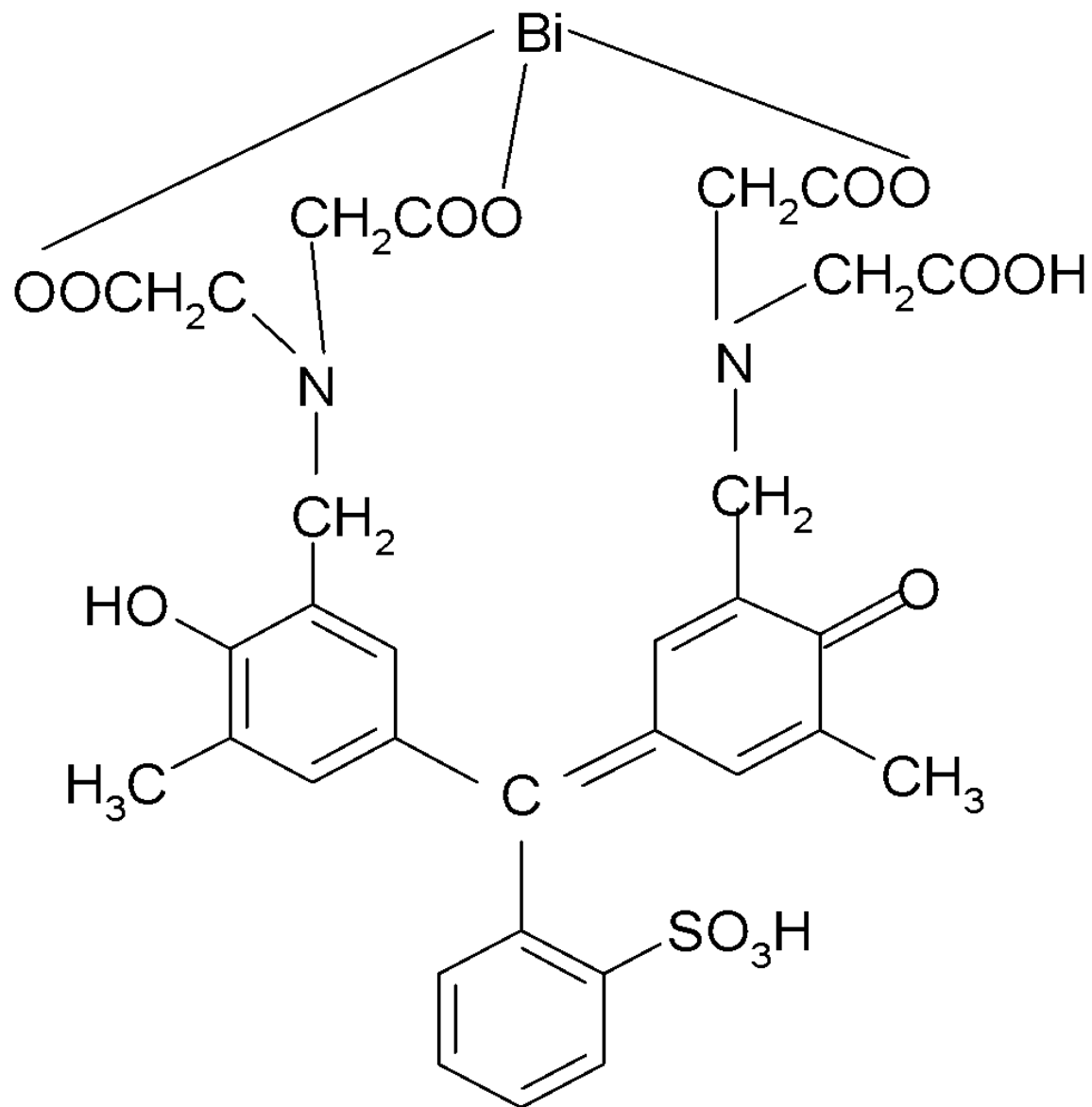
Аналогично протекает титрование с
кальконкарбоновой кислотой

Комплекс Ca^{2+} с кальконкарбоновой кислотой:

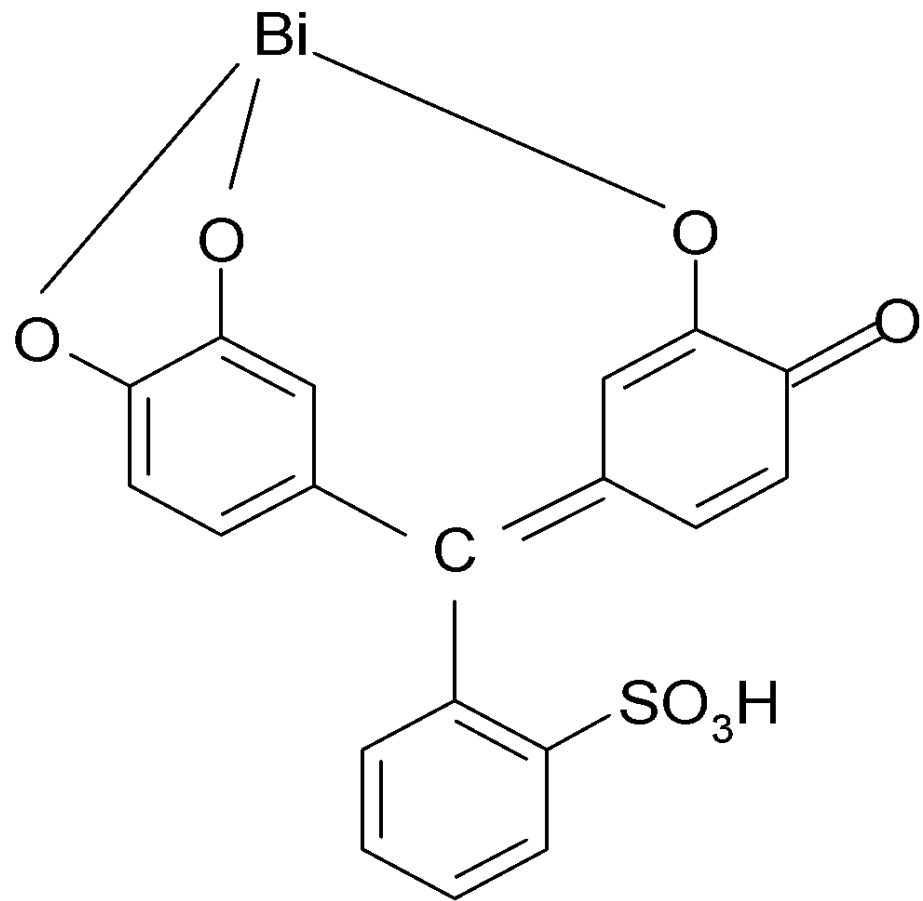


Соли висмута (висмута нитрат основной)
титруют в кислой среде (добавляют азотную
кислоту) по индикатору ксиленоловому
оранжевому (от красной до желтой) или
пирокатехиновому фиолетовому (от синей до
желтой)

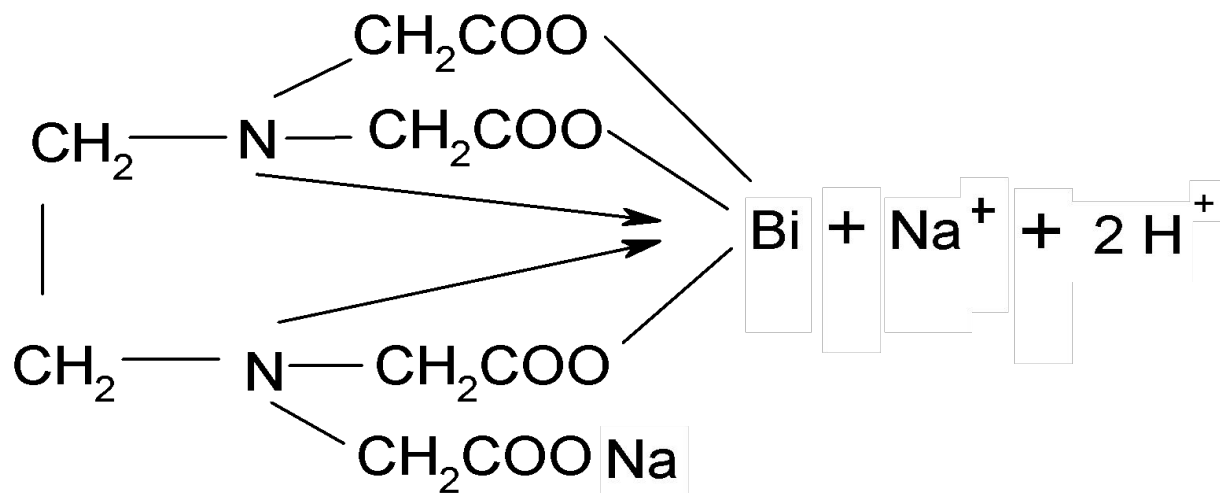
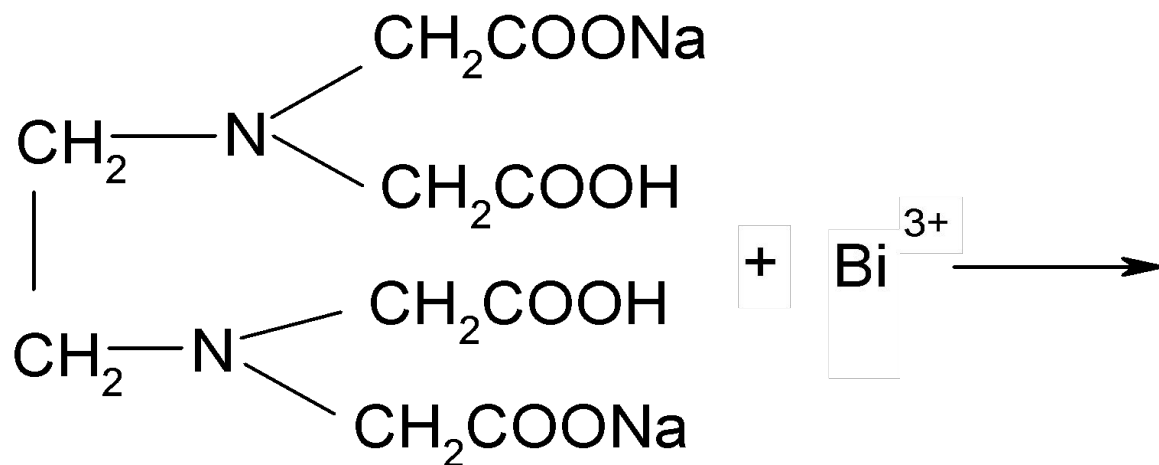
Красный
КОМПЛЕКС



Синий
КОМПЛЕКС



При титровании ЭДТА:



Когда все ионы висмута оттитрованы,
разрушается комплекс металла с индикатором,
цвет раствора меняется

Висмута нитрат основной не имеет постоянного
состава, расчет количественного содержания
ведется по Bi_2O_3

$$T(\text{ЭДТА}/\text{Bi}_2\text{O}_3) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{ЭДТА}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Bi}_2\text{O}_3)/2}{1000}$$

Определение катионов магния и кальция при их совместном присутствии

В первой пробе определяют сумму катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} титрованием в аммиачном буфере по индикатору КХЧС

Во второй пробе определяют кальций Ca^{2+} титрованием в щелочной среде по индикатору кальконкарбоновая кислота (ионы магния в щелочной среде осаждаются в виде гидроксида $Mg(OH)_2$)

Обратное титрование

Применяется, когда образование комплексоната металла протекает медленно или невозможно подобрать индикатор

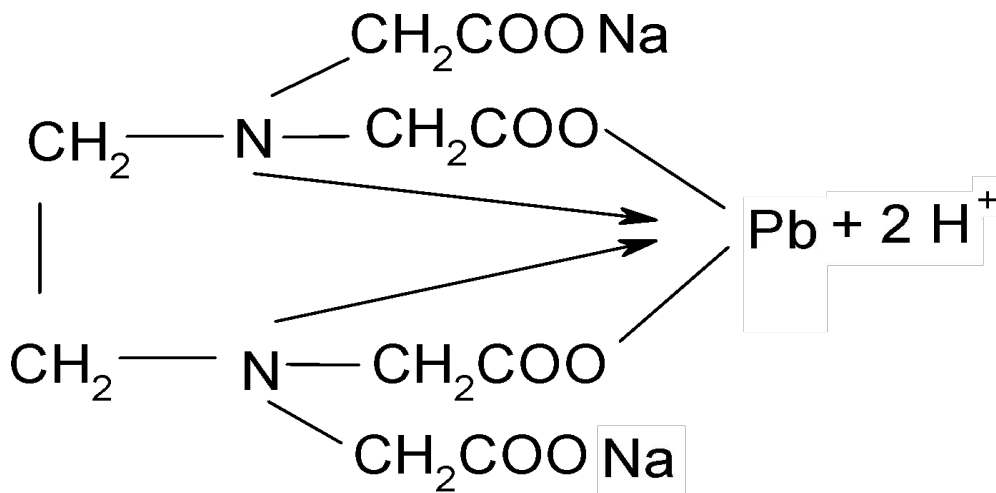
К анализируемому раствору прибавляется избыточное количество ЭДТА

Остаток ЭДТА оттитровывается вторым стандартным раствором (магния сульфат или цинка сульфат)

Определение катионов свинца Pb^{2+}

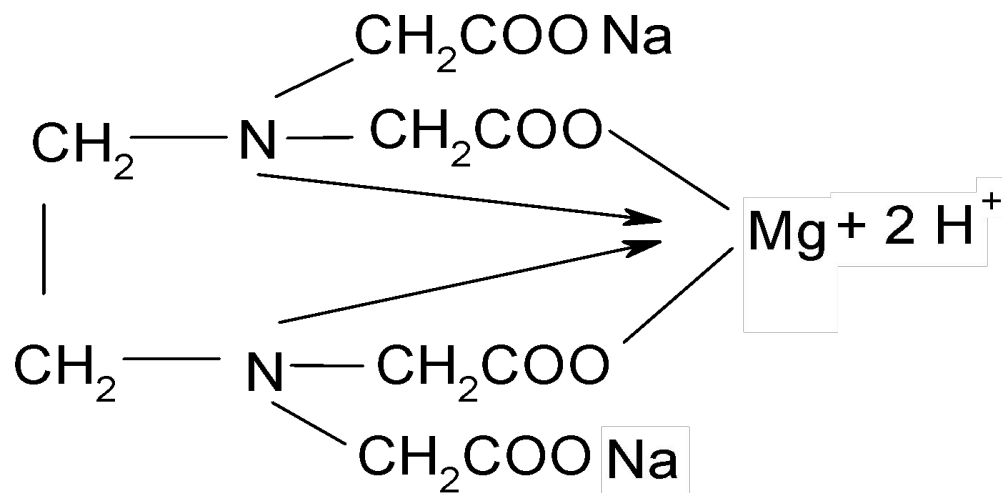
Титрование проводят в аммиачном буфере по индикатору КХЧС

Вначале образуется комплексонат свинца:

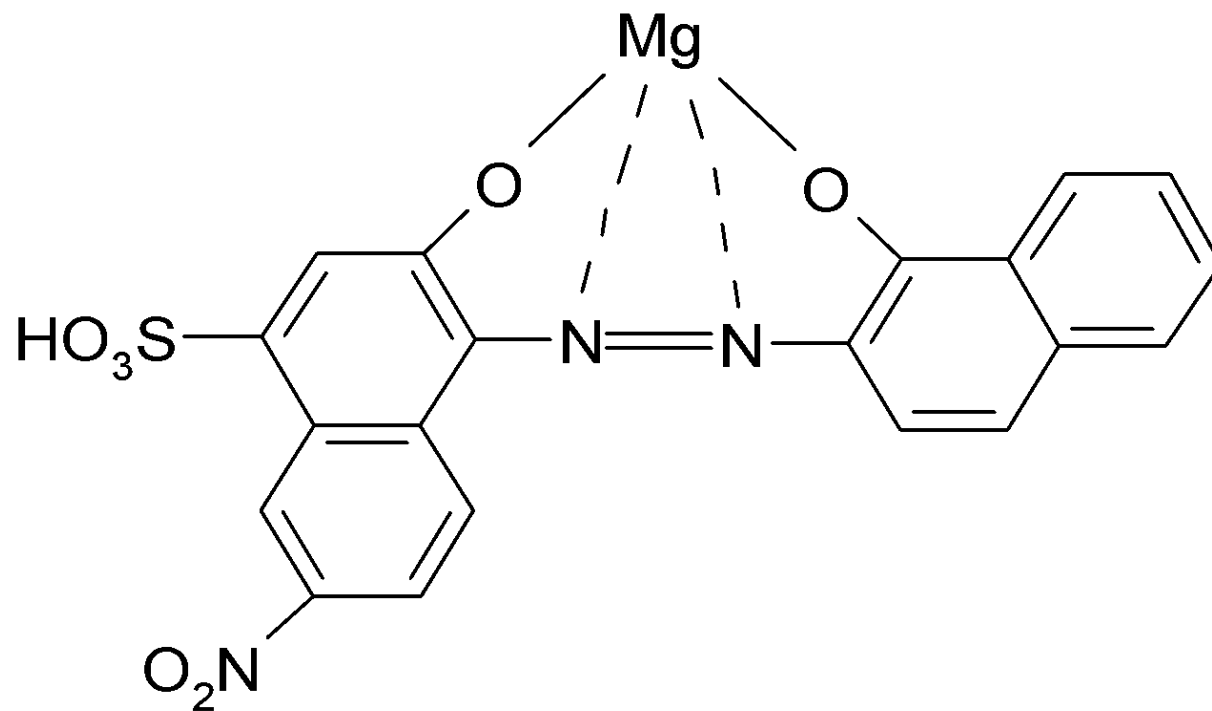


Индикатор присутствует в свободном виде
(синяя окраска)

При титровании остатка ЭДТА сульфатом магния образуется комплекс с Mg^{2+}



При добавлении избыточной капли магния сульфата образуется комплекс магния с индикатором, цвет раствора меняется (красный)



Таким образом, титруют от синей (свободный индикатор) до красной краски (комплекс)

$$(V(\text{ЭДТА}) \cdot K - V(\text{MgSO}_4) \cdot K) \cdot T(\text{ЭДТА} / \text{Pb}^{2+})$$

· 100

$$\omega(\text{Pb}^{2+}) = \frac{\quad}{a(\text{Pb}^{2+})} (\%)$$

$$T(\text{ЭДТА} / \text{Pb}^{2+}) = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{Pb}^{2+})}{1000}$$

Заместительное титрование

Применяется, когда определяемый катион образует прочный комплекс с ЭДТА

Определяют соли ртути

К раствору, содержащему комплекс магния с ЭДТА прибавляется анализируемый раствор (комплекс магния должен быть в избытке)

Выделившиеся ионы магния оттитровывают стандартным раствором ЭДТА

Практически:

К навеске соли магния прибавляют аммиачный буфер, индикатор КХЧС и титруют ЭДТА до изменения окраски (в растворе комплекс магния с ЭДТА и свободный индикатор)

К полученному раствору прибавляют анализируемый раствор (соль ртути)

Комплекс [магний+ЭДТА] менее прочный, чем комплекс [ртуть+ЭДТА]

Ртуть вытесняет магний из комплекса (в растворе ионы магния и комплекс магния с индикатором)

Выделившиеся ионы магния оттитровывают
ЭДТА

Когда все ионы магния оттитрованы,
разрушается комплекс магния с индикатором
и цвет раствора меняется (цвет свободного
индикатора)

Алкалиметрическое титрование в комплексометрии

При взаимодействии с ЭДТА выделяется эквивалентное количество ионов водорода

Выделившиеся ионы водорода титруют раствором щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина