

МЕТОДЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Лекция 4-5

Классификация методов

**Методы
титриметрии**

**Нейтрализации
и
(КОТ)**

**Комплексо-
метрические
(КМТ)**

**Осаждения
(ОТ)**

**Окислительно-
восстанови-
тельные
(ОВТ)**

Методы кислотно-основного титрования (КОТ)

В основе методов КОТ лежит реакция
нейтрализации. Что это за реакция?

КОТ – методы кислотно-основного титрования (методы нейтрализации) основаны на взаимодействии кислот и оснований друг с другом:

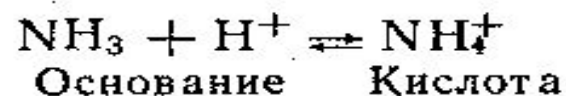
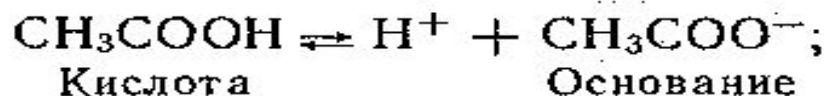


Применяется для определения концентрации кислот, оснований и гидролизующихся солей (по катиону – как кислот ZnCl_2 , по аниону – как оснований K_2CO_3).

Протолитическая теория кислот и оснований

Из всех существующих теорий кислот и оснований наиболее признанной считается протолитическая теория Бренстеда — Лоури.

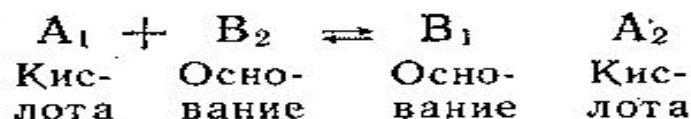
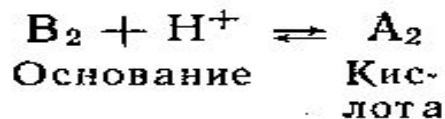
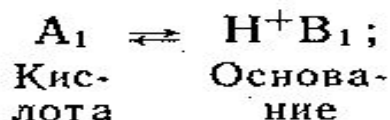
Согласно этой теории «кислота» определяется как соединение, стремящееся отдать протон основанию (донор протона), а «основание» — соединение, стремящееся присоединить протон (акцептор протона). Например:



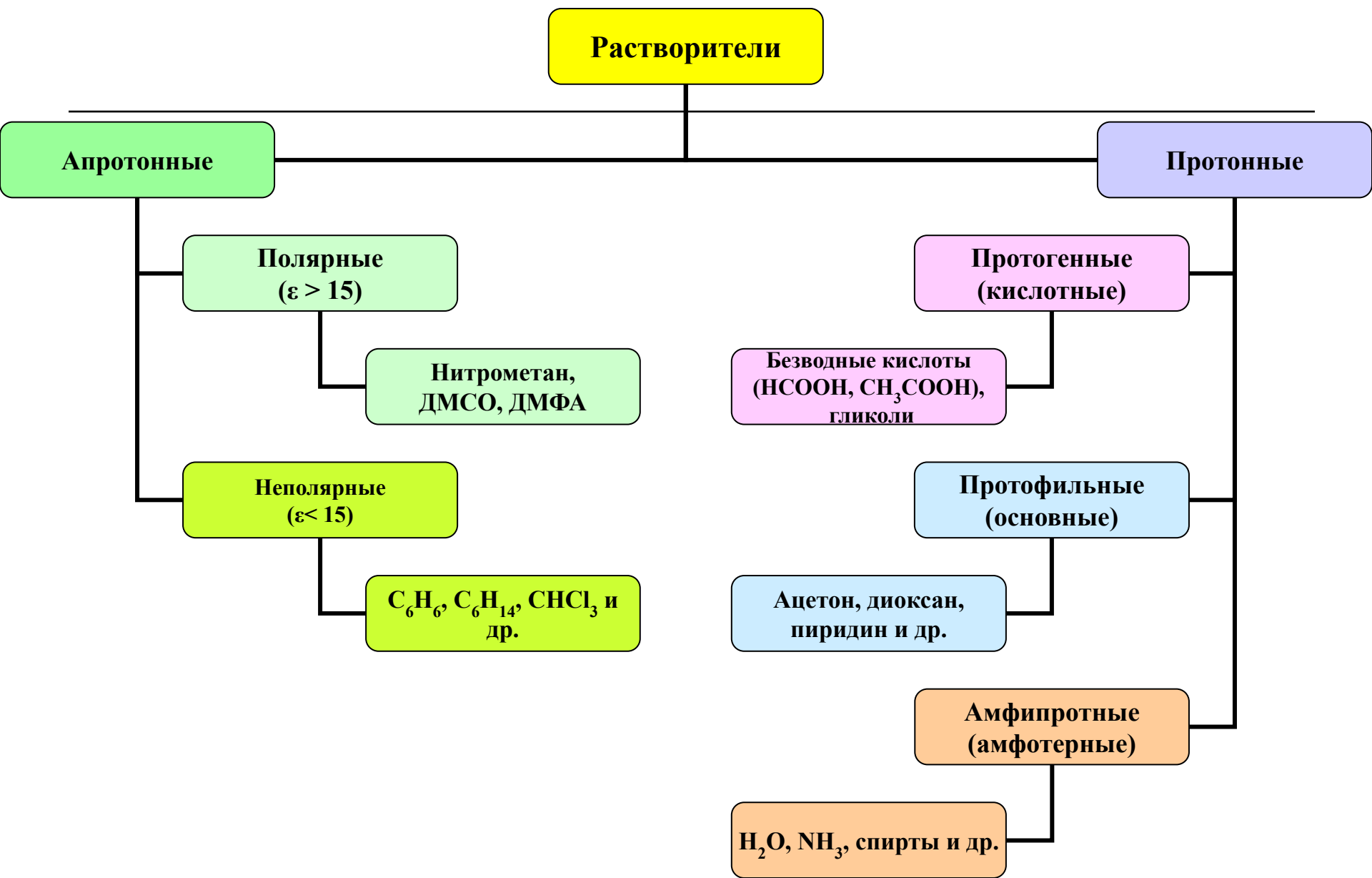
Отдача протона кислотой или присоединение протона основанием является обратимым процессом.

Но свободные протоны в растворах существовать не могут, они только переходят от кислоты к какому-либо основанию, способному эти протоны принять.

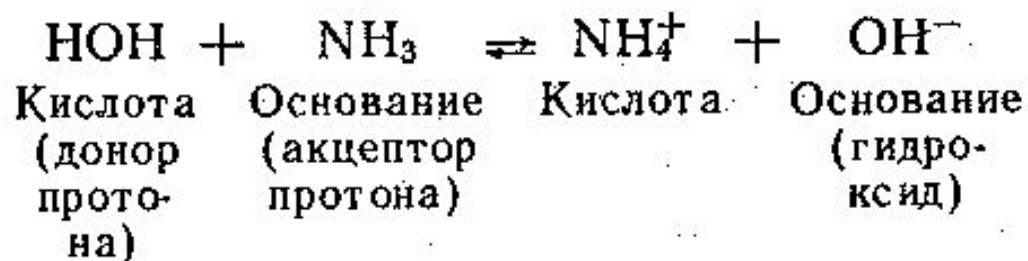
Поэтому в растворе всегда протекает два процесса.



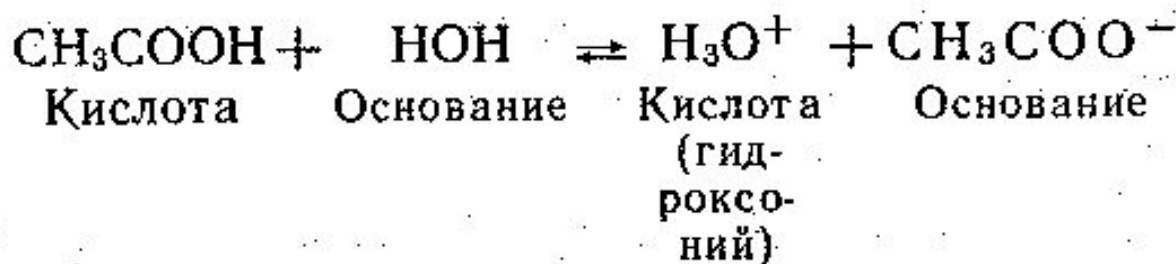
Классификация растворителей в АХ

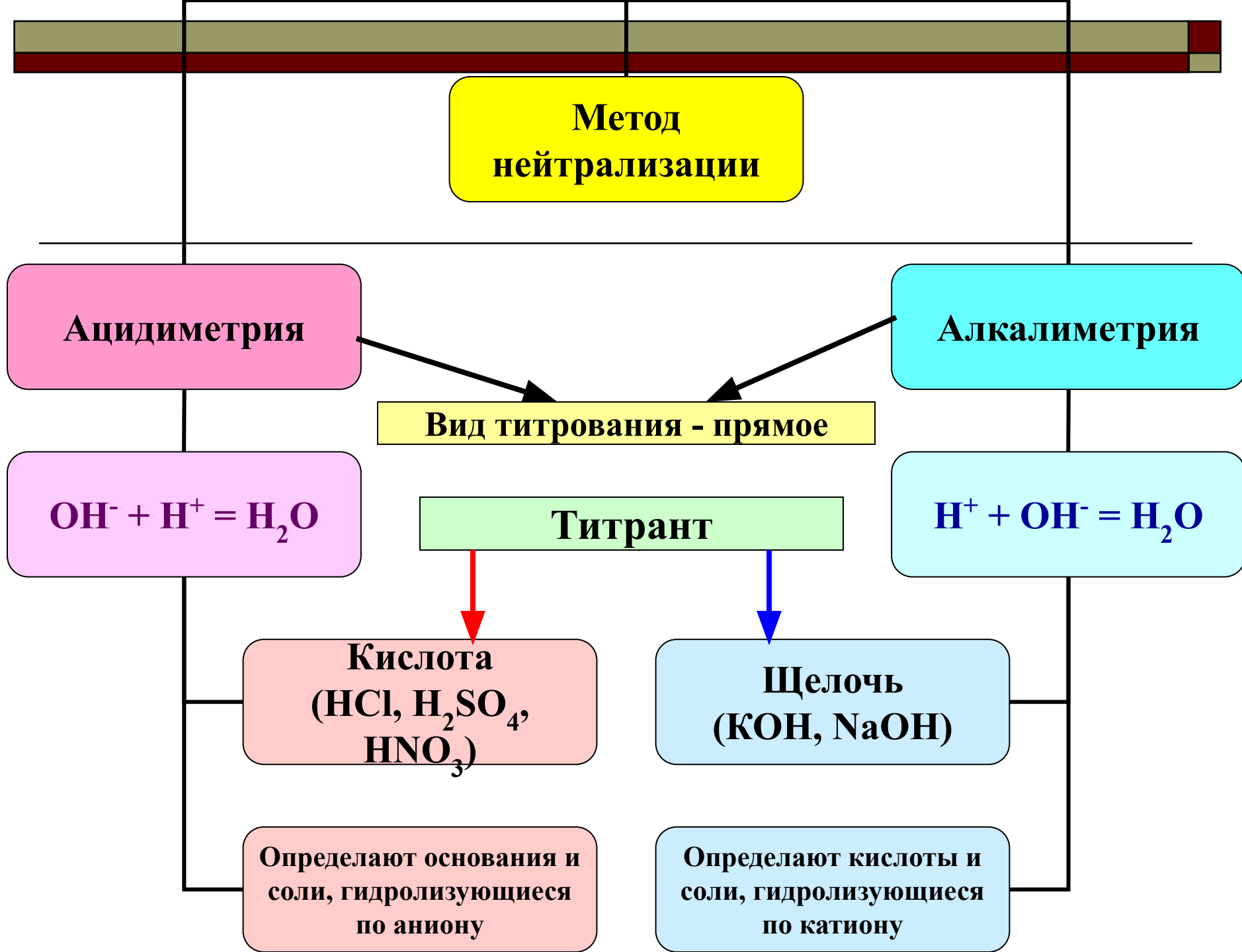


Иногда некоторые вещества (или ионы) в присутствии одного растворителя проявляют свойства кислот, в присутствии другого — свойства оснований. Такой двойственный (амфотерный, или амфипротный) характер проявляет, например, вода. В присутствии жидкого аммиака она является кислотой, так как в реакции участвует вещество NH_3 , которое может принять протон, и вода его отщепляет.



Та же вода в реакции с уксусной кислотой CH_3COOH играет роль основания, так как уксусная кислота отщепляет протон H^+ , который присоединяет вода, превращаясь в гидроксоний (кислоту).





Свойства титрантов

Кислоты:

HCl – летуча;
 H_2SO_4 – гигроскопична;
 HNO_3 – сильный окислитель
(реагирует с окружающей средой)

Щелочи:

KOH , NaOH – гигроскопичны, поглощают из воздуха CO_2 (имеют примеси карбонатов)

Готовятся как стандартизированные растворы (по \approx навеске). Их точная концентрация устанавливается стандартизацией

Установочные вещества

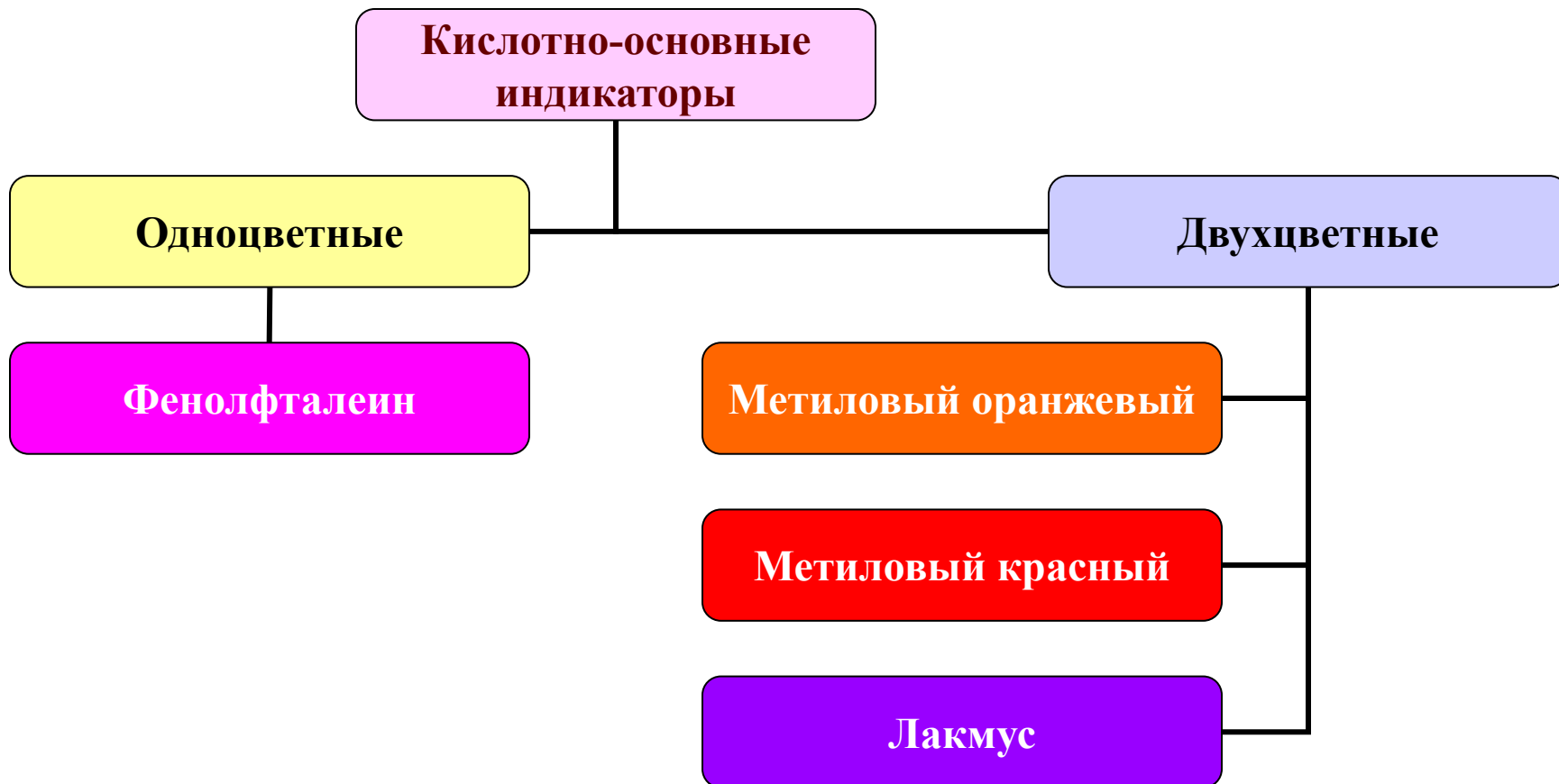
Сода – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
Бура – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Органические кислоты –
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (щавелевая)

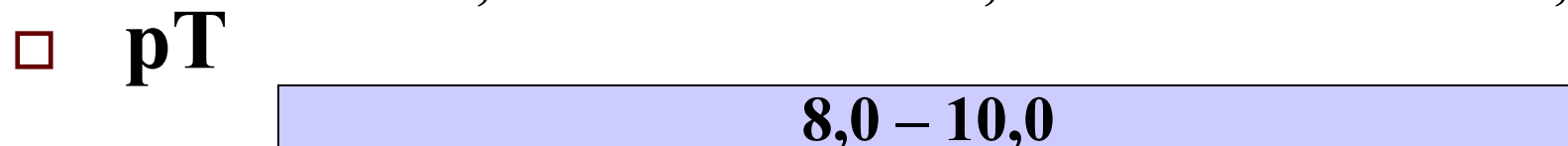
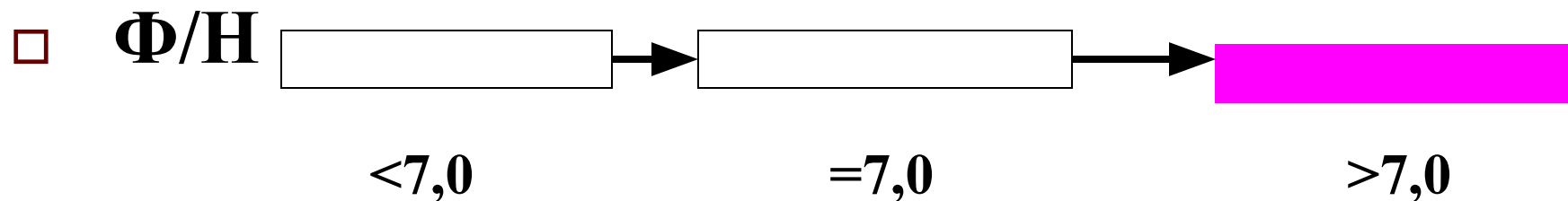
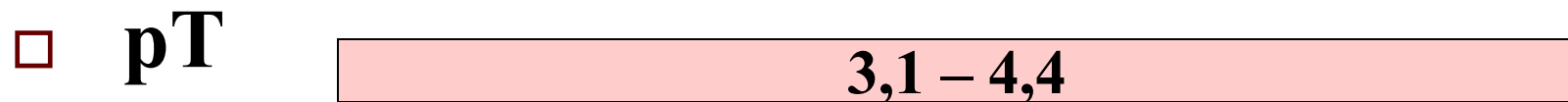
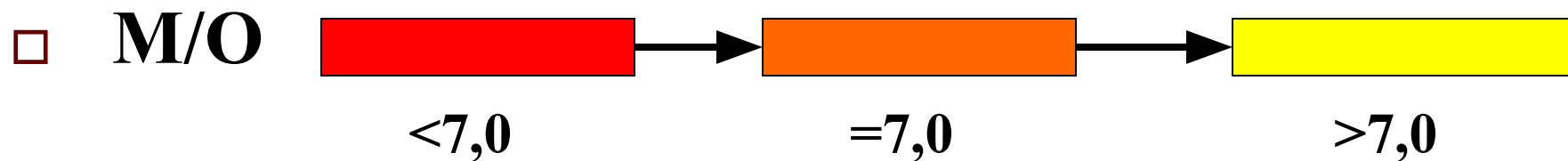
Способы фиксирования КТТ в КОТ

□ **Инструментальный;**

□ **Индикаторный**



Область перехода окраски индикатора в КОТ



Алгоритм выбора индикатора

- **Определите рН среды раствора определяемого вещества**
- **Выберите титрант согласно найденного значения рН**
- **Напишите уравнение реакции между определяемым веществом и титрантом**
- **Определите рН раствора в точке эквивалентности**
- **Согласно полученного значения рН выберите индикатор**
- **Определите изменение окраски индикатора при титровании**

Примеры работы с алгоритмом выбора индикатора

1. CH_3COOH , $\text{pH} < 7,0$

~~2. NaOH~~

3. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} = \underline{\text{CH}_3\text{COONa}} + \underline{\text{H}_2\text{O}}$

4. $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) = 7,0$; $\text{pH}(\text{CH}_3\text{COONa}) > 7,0$

5. Т.к. pH в ТЭ $> 7,0$, то индикатор – Ф/Н

6. 

1. KOH , $\text{pH} > 7,0$

2. HNO_3

3. $\text{KOH} + \text{HNO}_3 = \underline{\text{KNO}_3} + \underline{\text{H}_2\text{O}}$

4. $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) = 7,0$; $\text{pH}(\text{KNO}_3) = 7,0$

5. Т.к. pH в ТЭ $= 7,0$, то индикатор – любой, например М/О

6. 

Титровать от желтой через оранжевую до красной, от 1 избыточной капли титранта, объем которой нужно вычесть (- 0,03 мл).

Применение КОТ

- **Определение кислот**

- **Определение оснований**
- **Определение гидролизующихся солей**
- **Определение временной (карбонатной) жесткости воды**
- **Определение кислотности и щелочности почвы, плодов, овощей, влажных выпадений**
- **Анализ лекарственных препаратов (неводное титрование).**

КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ (КМТ)

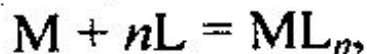
В основе методов КМТ лежат реакции комплексообразования. **Что это за реакции?**

Реакции комплексообразования должны быть:

- **Стехиометрическими**
- **Практически необратимыми**
- **Протекать быстро**
- **Иметь удобный способ фиксирования КТТ**

Метод чаще всего применяется для определения катионов металлов-комплексообразователей.

Реакцию комплексообразования, лежащую в основе метода, можно представить в виде (без указания зарядов реагентов):



где M — катион металла-комплексообразователя — обычно (но не всегда) определяемый компонент X анализируемого раствора; L — лиганд, находящийся в растворе титранта T ; ML_n — продукт реакции, представляющий собой комплекс. Окончание титрования фиксируют либо визуально с помощью индикаторов, либо потенциометрически.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ (КМТ)

Метод комплексонометрического титрования –

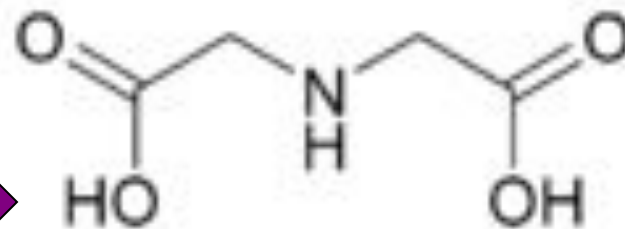
это разновидность комплексометрии.

В основе комплексонометрии лежит реакция образования комплексных соединений при взаимодействии определяемого вещества и титранта: в КМТ – определяемые компоненты – катионы металлов (акцепторы электронной пары), а титранты – комплексоны (доноры электронной пары).

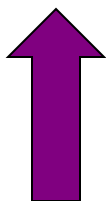
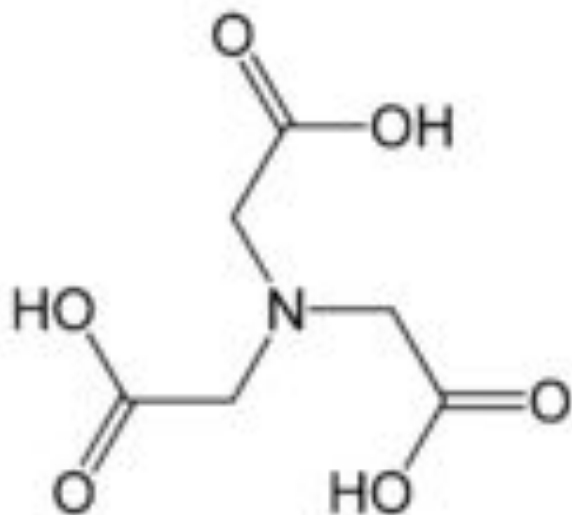
Продукты реакций – внутрикомплексные соединения хелатного типа.

КОМПЛЕКСОНЫ – органические соединения – производные аминокислот.

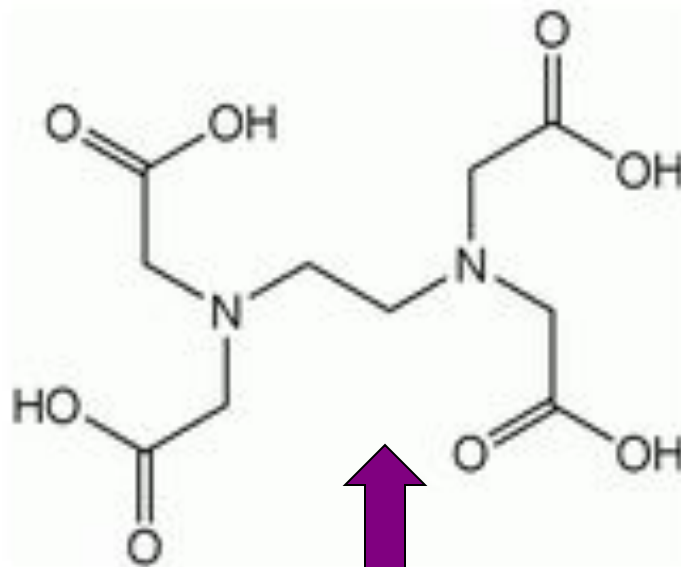
Простейший представитель



иминодиуксусная кислота



нитрилтриуксусная кислота

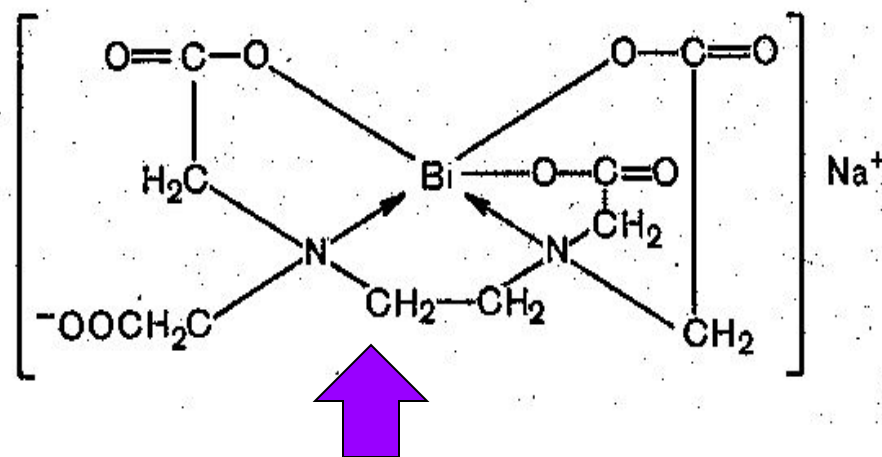
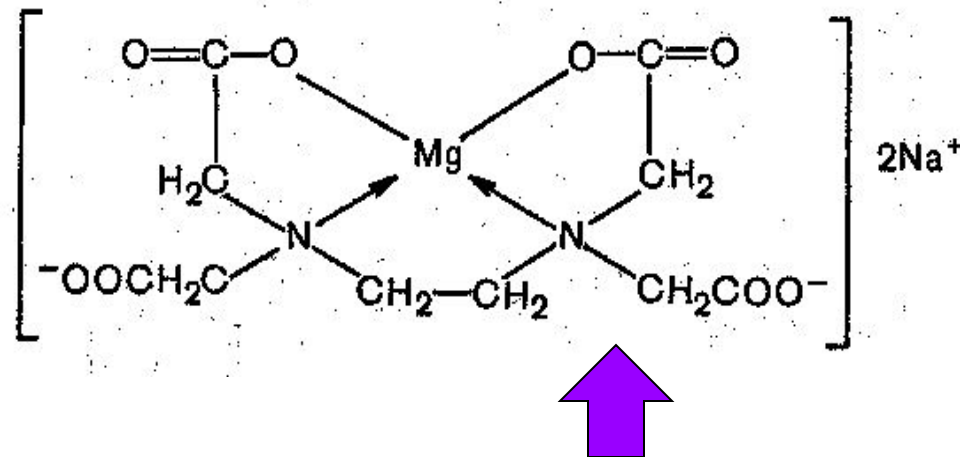
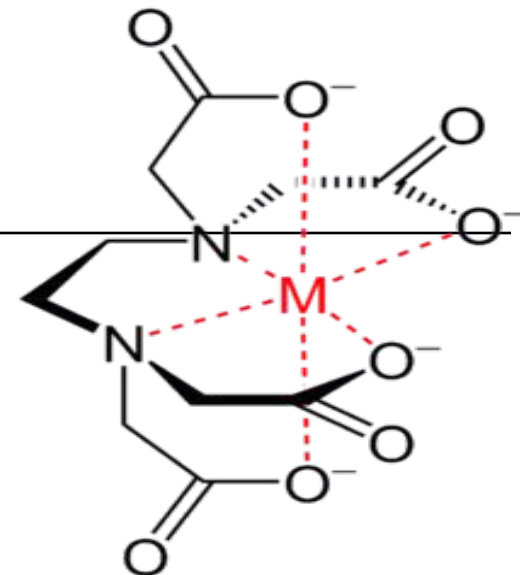
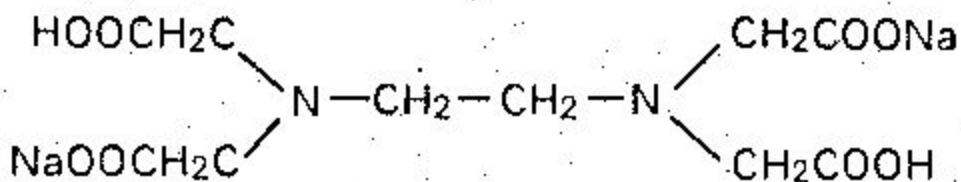


этилендиаминуксусная кислота

КОМПЛЕКСОН III (ТРИЛОН B) или ЭДТА – это этилендиаминтетраацетат динатрия.

Молекулярная формула – $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$.

($Na_2[H_2ЭДТА]$)



ЭДТА –титрант комплексометрии. Он образует с Me^{n+} прочные и растворимые в воде комплексные соединения - КОМПЛЕКСОНАТЫ

Способы фиксирования КТТ в КМТ

**Металло-
индикаторы**

Одноцветные

**Двухцветные
(металлохромные
)**

**Бесцветные органические
вещества, образующие
с Me^{n+}
окрашенные комплексы**

**Окрашенные органические
красители, способные
обратно
изменить свою окраску
при образовании комплексов
с Me^{n+}**

**Салициловая,
сульфосалициловая
кислоты (на Fe^{3+});
тиокарбамид (на Bi^{3+})**

**Азосоединения
(эриохром или
хромоген черный Т)**

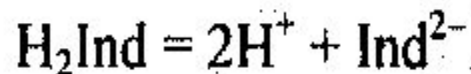
**Реагенты трифенилметанового
ряда (пирокатехиновый
фиолетовый, кселеноловый
оранжевый)**

**Другие органические
соединения (мурексид,
дитизон, ализарин)**

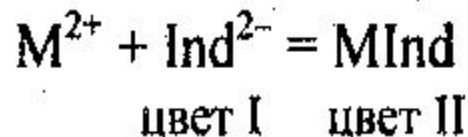
Принцип действия металлоиндикатора

Принцип действия металлохромных индикаторов заключается в следующем. Индикатор прибавляется в исходный анализируемый раствор до начала прибавления титранта и образует окрашенный растворимый комплекс с определяемым катионом.

Пусть индикатор — слабая двухосновная кислота, которую сокращенно обозначим H_2Ind . В растворе индикатор диссоциирует с образованием аниона Ind^{2-} , обладающего цветом I:

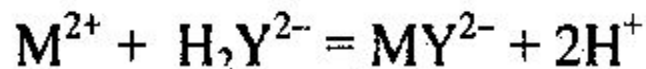


Пусть титруемые катионы — это двухзарядные катионы металлов M^{2+} . Анионы Ind^{2-} образуют растворимые окрашенные комплексы $MInd$, обладающие цветом II:

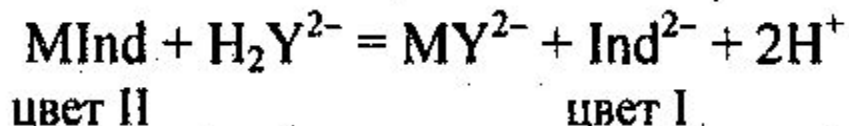


Исходный анализируемый раствор, содержащий определяемые катионы, принимает окраску цвета II.

По ходу титрования образуются бесцветные растворимые комплексоны MY^{2-} :



Необходимое условие использования металлохромного индикатора заключается в том, что комплекс $MInd$ должен быть менее устойчив, чем комплекс MY^{2-} . Поэтому вблизи ТЭ, когда оттитрованы все катионы M^{2+} , прибавляемый титрант взаимодействует с комплексом $MInd$, разрушая его:



Выделяющиеся анионы Ind^{2-} окрашивают титруемый раствор в цвет I; на этом титрование заканчивают.

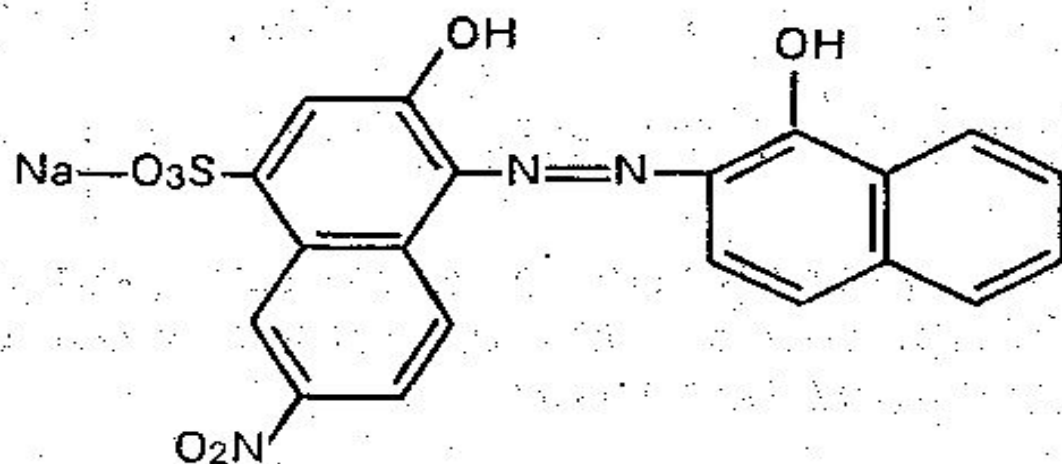
Хромоген черный Т
(эриохром)



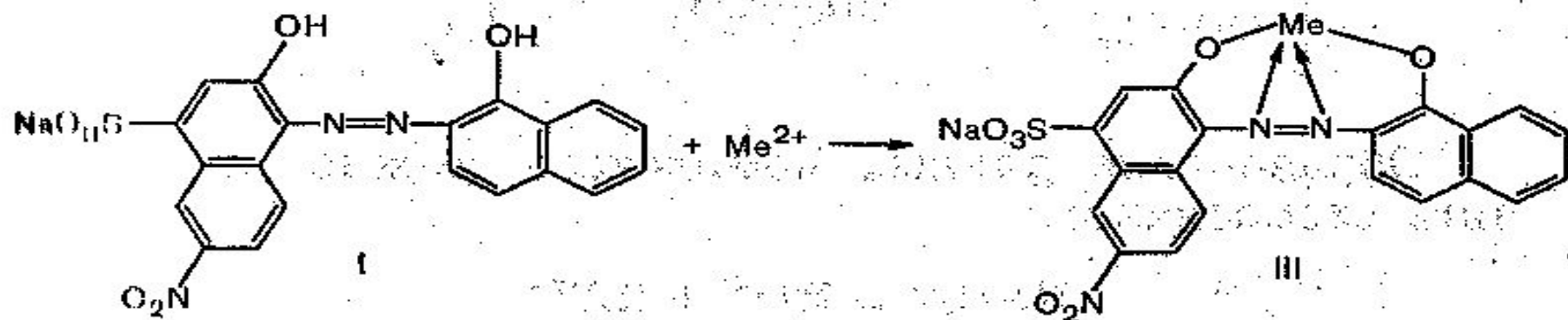
Мурексид



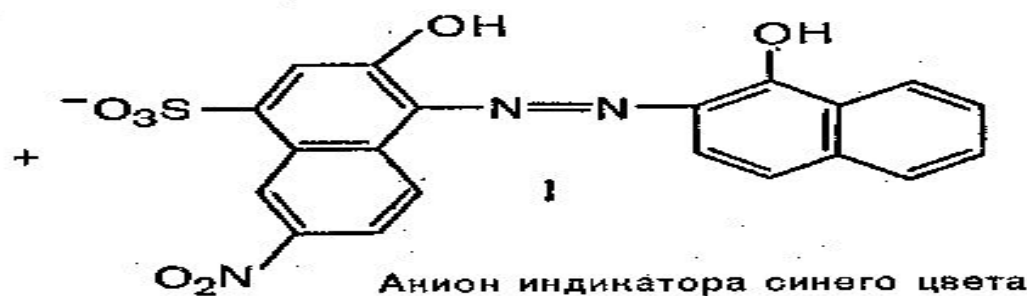
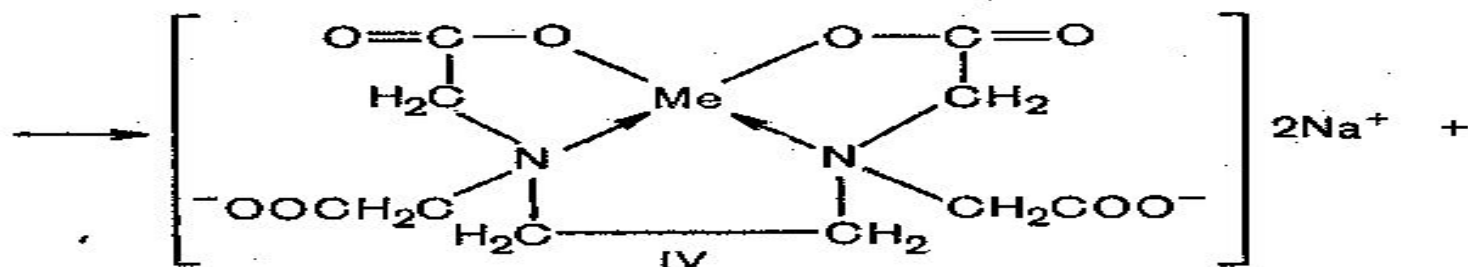
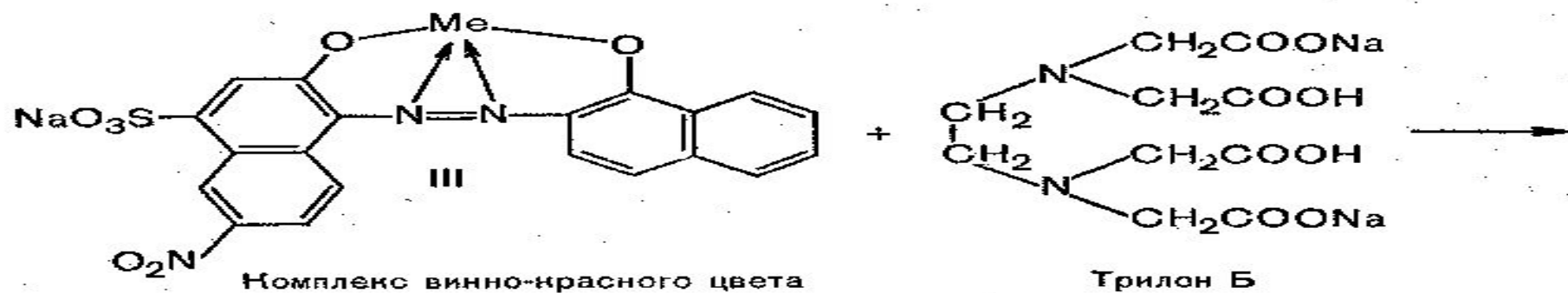
В качестве примера приводим реакцию комплексообразования с индикатором эриохром черный Т (I), наиболее часто применяемым в фармацевтическом анализе.



Эриохром черный Т применяют для титрования ионов металлов в нейтральной или щелочной среде (рН 7—11). В этом интервале он окрашен в синий цвет, а его комплекс с ионами металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} и др.) — в вино-красный цвет.



При титровании трилоном Б комплекса индикатора с металлом (III) разрушается. Ионы металла связываются трилоном Б в более прочное комплексное соединение (IV). При этом анион индикатора (I) переходит в раствор и окрашивает его в синий цвет.



Раствор в щелочной среде (pH 8—10) приобретает синий цвет.

Условия титрования КМТ

- Титрант ЭДТА
- Строго определенное значение рН среды, создаваемое добавлением буферных растворов
- Энергичное перемешивание и медленное титрование
- Металлоиндикаторы добавлять в сухом виде (смесь индикатор : NaCl = 1:200)
- Титровать до изменения окраски (избыточную каплю вычитать не надо. Почему?)

Приготовление титранта

- **ЭДТА можно готовить как по точной (стандартный), так и по приблизительной навеске (стандартизированный).**
- **Точную концентрацию свежеприготовленного стандартного (приготовленного по точной навеске) раствора ЭДТА определяют расчетным способом.**
- **При хранении (даже в холодильнике) раствор ЭДТА постепенно разлагается.**
- **Если раствор приготовлен не вами, приготовлен как стандартизированный (по приблизительной навеске) или он некоторое время уже хранился точную концентрацию необходимо определять стандартизацией с применением в качестве установочного вещества $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.**

Применение комплексонометрии

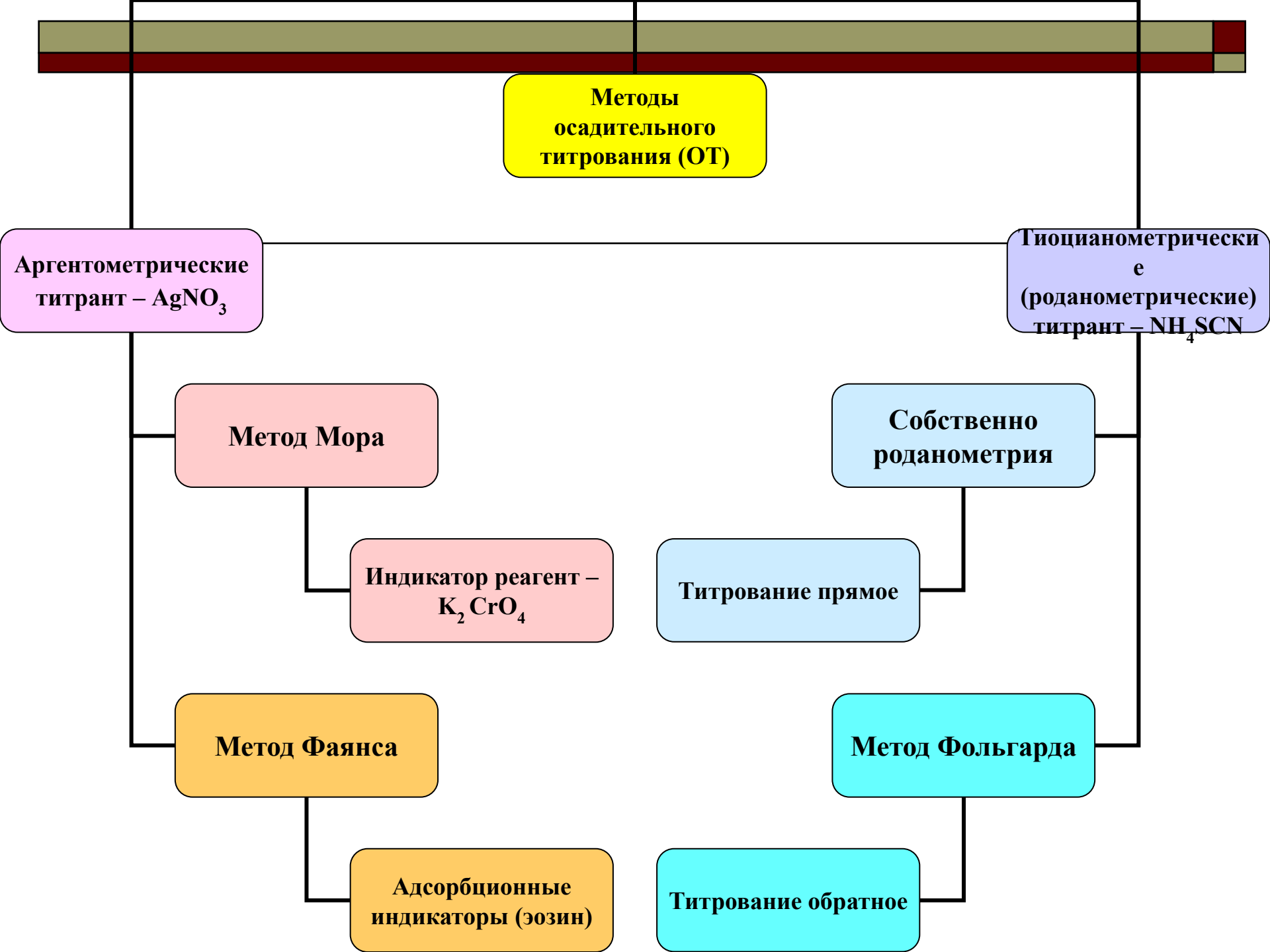
- **Определение общей жесткости воды, осадков**
- **Определение содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} в почве**
- **Определение многих катионов в природных объектах и лекарственных препаратах (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} и др.)**

ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (ОТ)

В основе методов ОТ лежат реакции осаднения. Что это за реакции?

Требования к реакциям осаднения:

- Должна протекать строго по уравнению без побочных процессов
- Осадки д.б. практически не растворимыми и выпадать быстро
- Необходимо иметь возможность определить КТТ индикаторным способом



Методы осадительного титрования (ОТ)

Аргентометрические титрант – AgNO₃

Тиоцианометрические (роданометрические) титрант – NH₄SCN

Метод Мора

Собственно роданометрия

Индикатор реагент – K₂CrO₄

Титрование прямое

Метод Фаянса

Метод Фольгарда

Адсорбционные индикаторы (эозин)

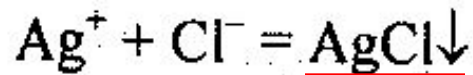
Титрование обратное

Принцип действия индикаторов - реагентов

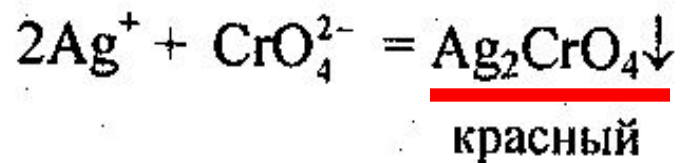
Метод МОРА – K_2CrO_4

В исходный анализируемый раствор, содержащий определяемые хлорид-ионы, прибавляют небольшое количество (несколько капель) водного раствора хромата калия и титруют раствором нитрата серебра.

В процессе титрования вначале образуется малорастворимый белый осадок хлорида серебра:



Хлорид серебра менее растворим, чем хромат серебра, поэтому осадок хромата серебра не образуется до тех пор, пока в растворе имеются хлорид-ионы. В ТЭ все хлорид-ионы теоретически оттитрованы. Прибавление первой же избыточной порции титранта — раствора нитрата серебра — приводит к возникновению красного осадка хромата серебра:

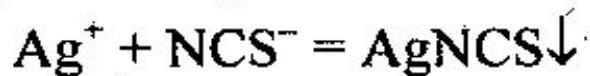


При появлении красного осадка титрование заканчивают.

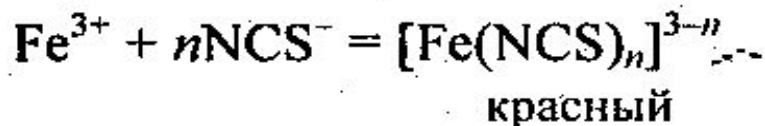
Принцип действия индикаторов - реагентов

Роданометрические методы – железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

В исходный анализируемый раствор, содержащий катионы серебра, прибавляют небольшое количество раствора индикатора — соли железа(III). При титровании протекает реакция



В ТЭ все катионы серебра теоретически оттитрованы. Прибавление после ТЭ первой же избыточной порции титранта приводит к образованию тиоцианатных комплексов железа(III) красного цвета:



Раствор принимает красную окраску, которая отчетливо наблюдается уже при концентрации комплексов железа(III), равной $c \geq 6,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л, т.е. индикатор весьма чувствителен по отношению к тиоцианат-ионам.

До ТЭ тиоцианатные комплексы железа(III) не образуются, так как тиоцианат-ионы в первую очередь связываются в малорастворимый осадок AgNCS .

Метод Мора

Аргентометрический
метод

Вид титрования –
прямое

Фиксирование КТТ –
индикаторное (K_2CrO_4)

Титрование
в нейтральной или
слабощелочной среде

Применяется для
определения Cl^- , Br^-

Нельзя определять
 I^- , SCN^-

Метод Мора

Титрант метода - AgNO_3 готовится как вторичный стандарт.

Почему? Как?

Точная его концентрация устанавливается стандартизацией с применением в качестве установочного вещества NaCl .

Условия титрования:

- **Нейтральная, слабощелочная среда (pH 6,5-10,3)**
- **Отсутствие катионов, дающих цветные осадки с индикатором K_2CrO_4**
- **Определенный порядок титрования (AgNO_3 – титрант находится в пипетке или бюретке)**
- **Титровать медленно, энергично перемешивая от лимонно-желтого раствора, через помутнение до оранжевого осадка от 1 избыточной капли титранта, объем которой нужно вычитать. Почему?**
- **Особые требования к мытью посуды!!!!**

Метод Фольгарда

Тиоцианометрическое
(роданометрическое)
титрование

Вид титрования –
обратное

Фиксирование КТТ –
индикаторное
($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

Два титранта:
1 - AgNO_3 ; 2 - NH_4SCN

Среда кислая

Применяется для
определения Cl^- , Br^- , I^-

Метод Фольгарда

Титрант метода - NH_4SCN готовится как вторичный стандарт. **Почему? Как?**

Точная его концентрация устанавливается стандартизацией с применением в качестве установочного вещества AgNO_3 . **Как оно готовится? Как установить его точную концентрацию?**

Условия титрования:

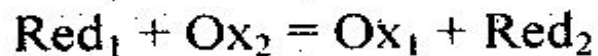
- Кислая среда (индикатор - $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - приготовлен на HNO_3 !)
- Обратное титрование. **В чем сущность его?**
- Два рабочих раствора: 1 - AgNO_3 (в колбе) берется в избыточном, но точно измеренном количестве; 2 - NH_4SCN (в пипетке или бюретке)
- Титровать медленно, энергично перемешивая от бесцветного раствора над белым осадком до розового раствора над осадком от 1 избыточной капли титранта, объем которой нужно вычитать. **Почему?**
- **Особые требования к мытью посуды!!!!**

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (ОВТ)

В основе методов ОВТ лежат окислительно-

восстановительные реакции. Что это за реакции?

Методы окислительно-восстановительного титрования, или редокс-методы, основаны на использовании реакций с переносом электронов — окислительно-восстановительных (ОВ) реакций. Другими словами, окислительно-восстановительное титрование, или редоксметрия, — это титрование, сопровождаемое переходом одного или большего числа электронов от иона-донора или молекулы (восстановителя) Red_1 к акцептору (окислителю) Ox_2 :



Восстановленная форма одного вещества Red_1 , отдавая электроны, переходит в окисленную форму Ox_1 того же вещества. Обе эти формы образуют одну редокс-пару $Ox_1|Red_1$.

Окисленная форма Ox_2 второго вещества, участвующего в ОВ реакции, принимая электроны, переходит в восстановленную форму Red_2 того же вещества. Обе эти формы также образуют редокс-пару $Ox_2|Red_2$.

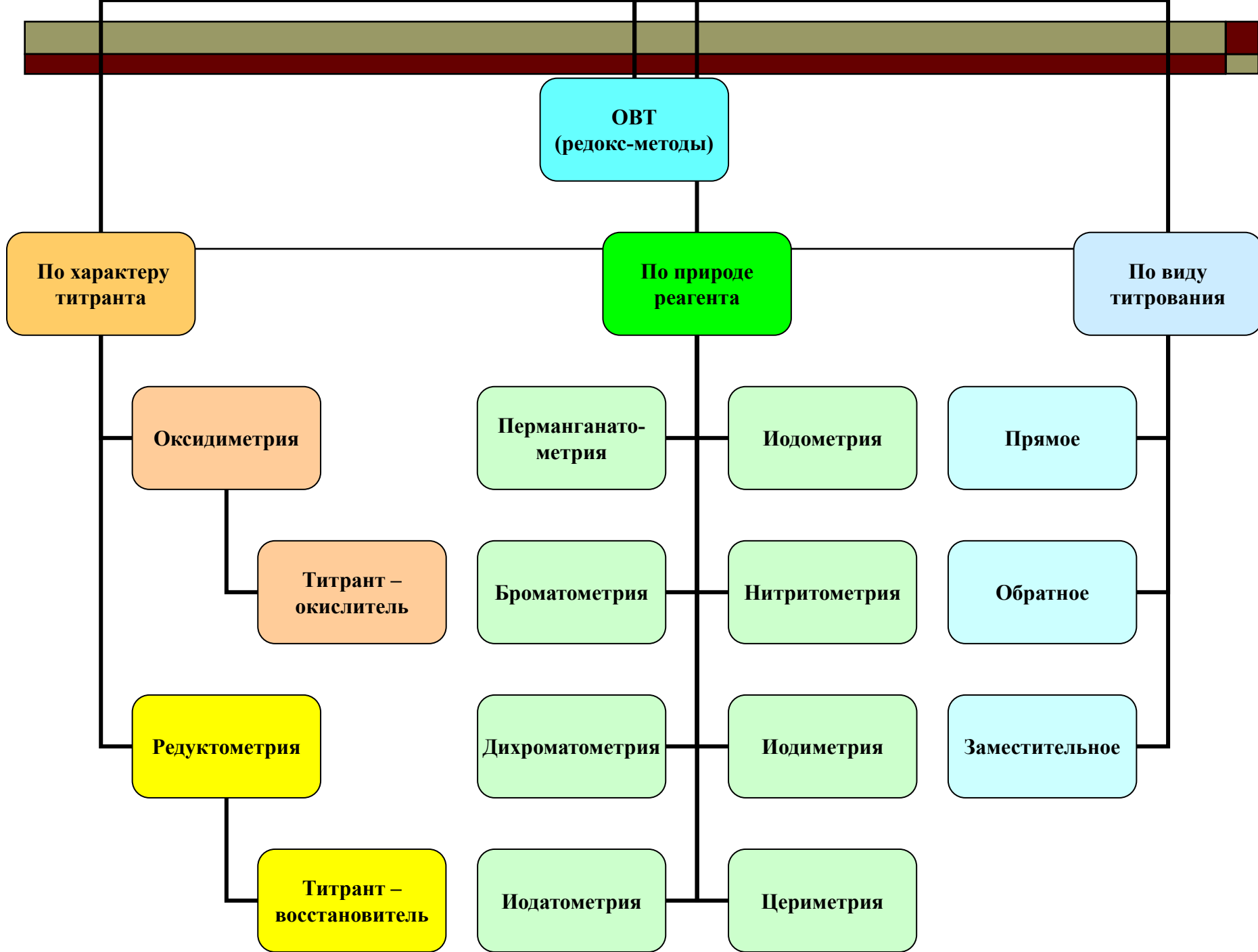
В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют, по крайней мере, две редокс-пары.

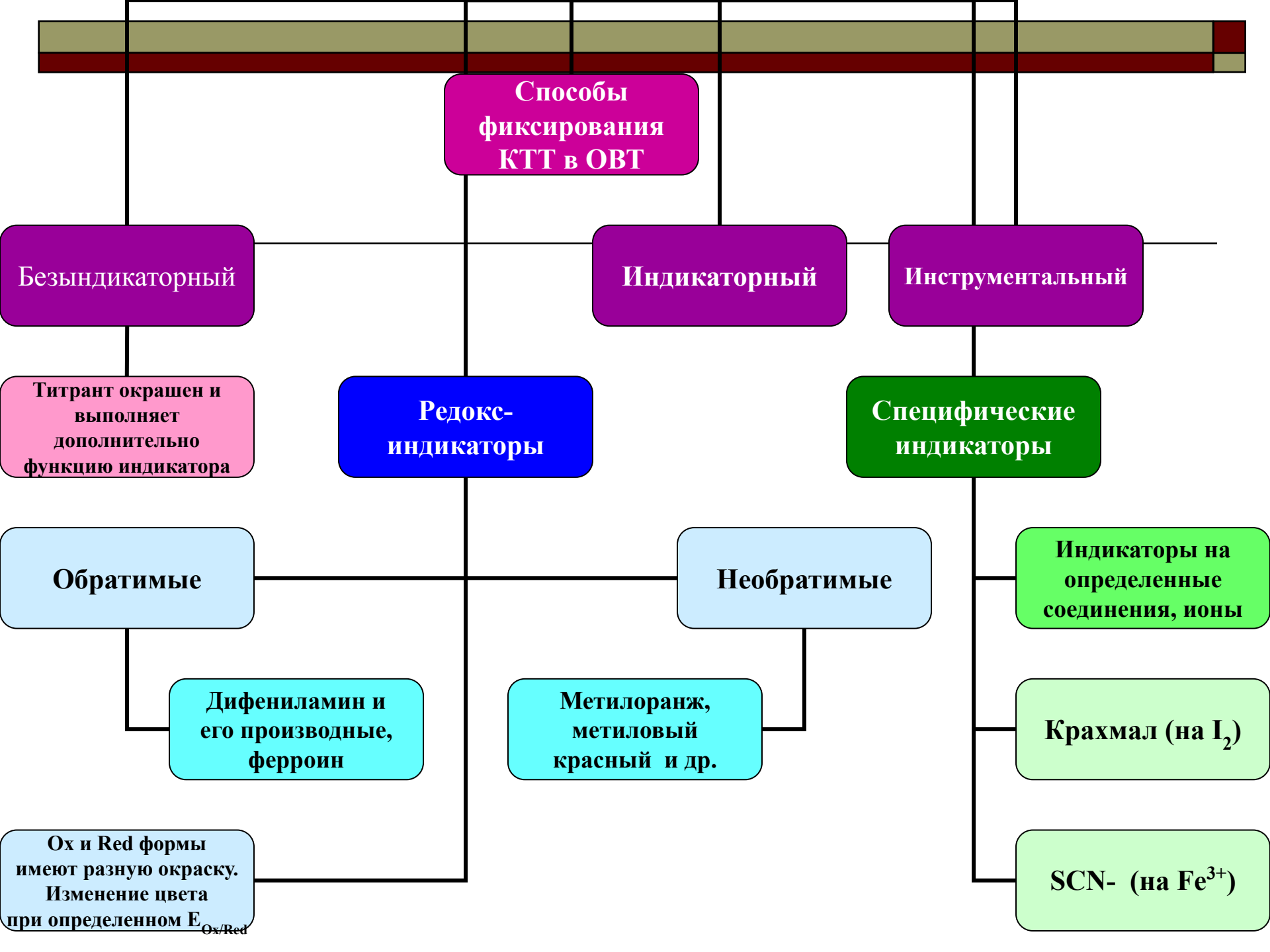
Реакция, применяемая в методах ОВТ

должна:

- Протекать строго по уравнению без побочных процессов
- Протекать практически до конца
- Протекать достаточно быстро, чтобы равновесие устанавливалось практически мгновенно
- Определяться точно и однозначно КТТ любым известным способом

ОВТ – титриметрические методы, основанные на ОВР, протекающих между анализируемым веществом и титрантом.

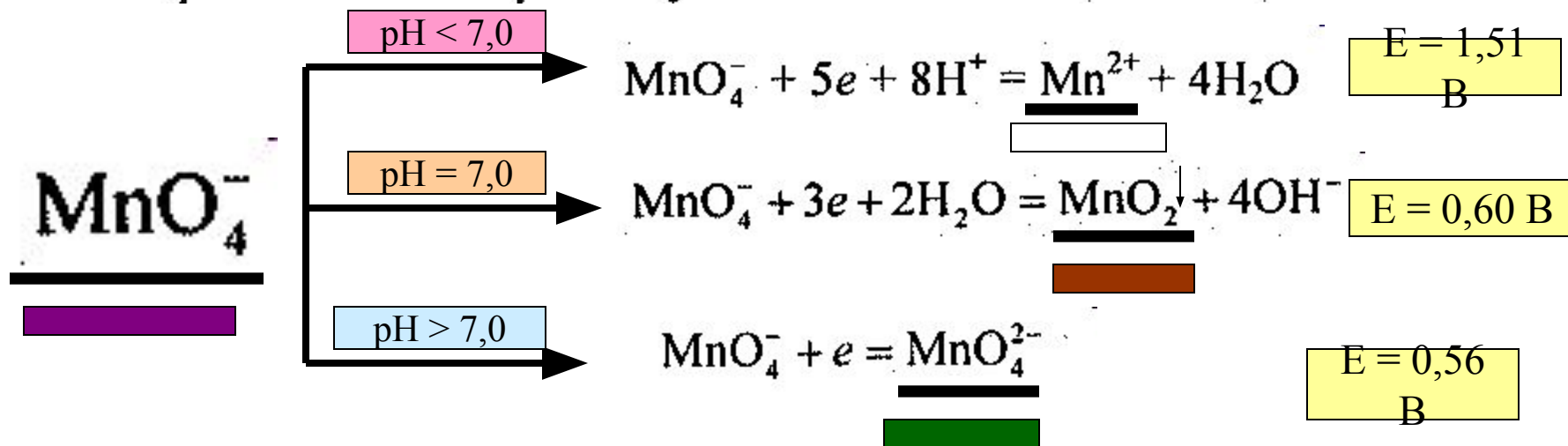




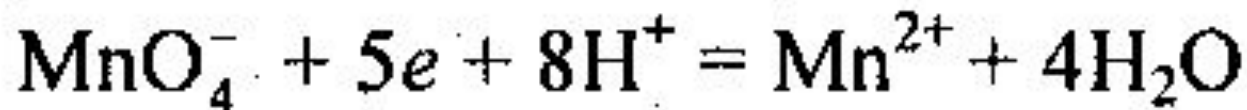
Перманганатометрия

Перманганатометрическое титрование, или перманганатометрия, — метод количественного определения веществ (восстановителей, реже — окислителей и соединений, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами) с применением титранта — раствора перманганата калия KMnO_4 . Метод — фармакопейный, включен во все известные Фармакопеи.

Сущность метода. Перманганат калия — сильный окислитель, обладающий интенсивной фиолетово-малиновой окраской. В зависимости от кислотности титруемого раствора окислительные свойства перманганат-иона проявляются по-разному.



pH < 7,0



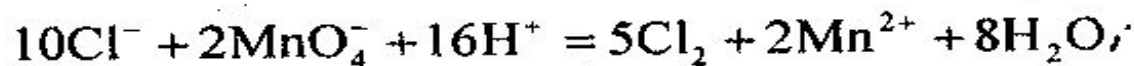
Таким образом, на основе вышеизложенного можно сделать вывод о том, что *перманганатометрическое титрование целесообразно проводить в сильноокислых средах.*

Условия проведения перманганатометрического титрования.

При проведении перманганатометрического титрования необходимо соблюдать, по крайней мере, следующие основные условия.

1) *Влияние pH среды.* Перманганатометрическое титрование проводят в сильно кислой среде при концентрации ионов водорода $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1\text{—}2$ моль/л. Кислая среда создается введением серной кислоты. Азотную кислоту применять нельзя, так как она сама является сильным окислителем и может окислять определяемое вещество.

Хлороводородную кислоту в перманганатометрии также не используют, так как хлорид-ионы окисляются перманганат-ионами до хлора по схеме:



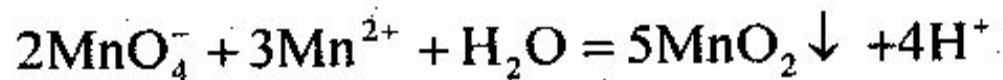
При этом часть титранта расходуется на окисление хлорид-ионов, что вызывает перерасход титранта и увеличивает ошибку анализа. В обычных условиях эта реакция идет медленно, однако ускоряется в присутствии соединений железа(II).

В сернокислой среде указанные побочные процессы отсутствуют, поэтому *перманганатометрическое титрование ведут в сернокислой среде.*

2) *Влияние температуры.* Чаще всего перманганатометрическое определение проводят при комнатной температуре. Исключением является реакция перманганат-иона с щавелевой кислотой и оксалатами, которую проводят при нагревании титруемого раствора.

3) *Фиксация конечной точки титрования.* При перманганатометрическом титровании обычно не применяют посторонний индикатор, так как сам титрант — раствор перманганата калия — обладает интенсивной малиново-фиолетовой окраской. Прибавление одной избыточной капли титранта в ТЭ приводит к окрашиванию титруемого раствора в розовый цвет. Так, чтобы придать отчетливую окраску 100 мл воды достаточно прибавить всего 0,2 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. **Каплю нужно вычитать?**

Окраска раствора в КТТ неустойчива, раствор постепенно обесцвечивается. Это происходит вследствие того, что избыточные перманганат-ионы, придающие раствору розовую окраску, взаимодействуют с образовавшимися катионами марганца(II) Mn^{2+} :



4. Перманганатометрия – автокаталитическая реакция, катализатором которой является Mn^{2+}

Титрант метода. Титрантом метода, как уже говорилось выше, является водный раствор перманганата калия, чаще всего — с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Сам кристаллический перманганат калия обычно содержит примеси диоксида марганца. Водные растворы перманганата калия неустойчивы из-за склонности перманганат-ионов окислять воду по схеме



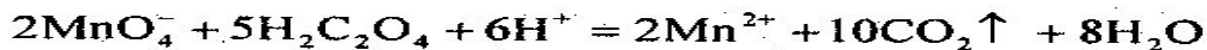
Хотя константа равновесия этой реакции довольно велика, однако в обычных условиях процесс протекает медленно, поэтому свежеприготовленный раствор перманганата калия можно использовать некоторое время в качестве титранта.

Разложение перманганат-ионов ускоряется на свету, при нагревании, под действием кислот и оснований, в присутствии катионов марганца(II) Mn^{2+} , диоксида марганца MnO_2 , который осаждается на стенках сосуда, образуя темный налет.

KMnO_4 готовится как вторичный стандарт (**по какой навеске?**) за 7-10 дней до начала работы с ним. Точную концентрацию его определяют **как?**

Установочные вещества - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , KI ,

Часто стандартизацию проводят по стандартному раствору щавелевой кислоты на основе реакции



Прямое титрование

Определени
е
восстановит
елей

Определени
е
 NO_2^-

Определени
е
окислителей

Реверсное титрование

Применен
ие
перманган
а-
тометрии

Обратное титрование

Анализ
 FeSO_4 ,
 NaNO_2 , H_2O_2
и др.
лекарств

Окисляемос
ть
питьевой
воды

Определени
е
 Ca^{2+}
в крови

Косвенное титрование

Иодометрия, иодиметрия

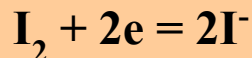
Иодиметрия (иодиметрическое титрование) — метод определения восстановителей прямым титрованием стандартным раствором иода.

Иодометрия (иодометрическое титрование) — метод определения окислителей косвенным титрованием заместителя — иода — стандартным раствором тиосульфата натрия.

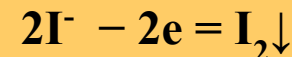
Иногда (довольно часто) оба метода объединяют под одним общим названием — *иодиметрия, или иодиметрическое титрование (iodimetric titration)* и формулируют следующим образом: это *титрование раствором иода или раствора иода (обычно I_3^-)*.

В некоторых случаях, напротив, оба метода объединяют под общим названием *иодометрия*.

Мы далее будем придерживаться традиционного деления методов на иодиметрию и иодометрию.



Иодиметрия (прямое титрование)



Иодометрия (титрование заместителя)

**Способы
фиксирования
КТТ**

Безындикаторный

Индикаторный

**Йод окрашен,
выполняет
функцию титранта
и индикатора**

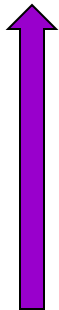
**Специфический
индикатор –
крахмал**

Иодиметрия

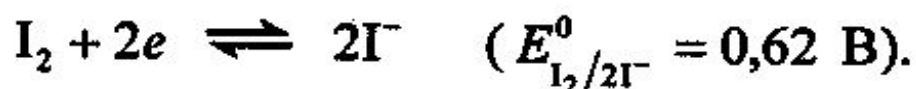
**Используется при
недостатке йода
(светло желтый
раствор)**

**Иодиметрия,
иодометрия**

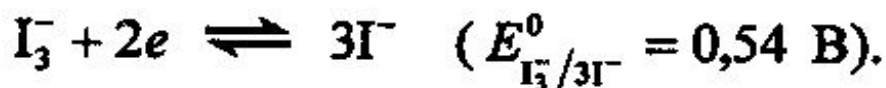
**Более
точный**



Иодиметрия, иодомерия. Реакция окисления — восстановления с участием иода обратима:



Иод плохо растворим в воде, но в присутствии иодид-ионов образуется комплекс I_3^- , поэтому при титровании протекает реакция



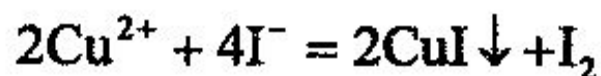
Стандартные потенциалы многих восстановителей меньше $E_{\text{I}_3^-/3\text{I}^-}^0$, а многих окислителей — выше, поэтому система служит для определения и окислителей, и восстановителей.

При прямом определении восстановителей рабочим раствором служит раствор иода, который готовят растворением смеси I_2 (очищенного сублимацией) с KI в очищенной от ионов металлов воде (реакция иодида с кислородом ускоряется в их присутствии). Хранить раствор следует в темной склянке во избежание окисления иодида и улетучивания образовавшегося иода. Можно приготовить раствор по точной навеске, но можно проверить его концентрацию по первичному стандарту, например As_2O_3 .

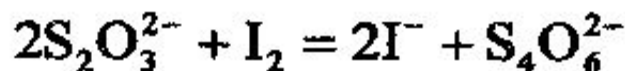
Метод титрования раствором иода иногда называют *иодиметрией*.

Прямая реакция восстановления иода идет быстро, но обратная реакция окисления иодида протекает медленнее. Поэтому использовать раствор иодида для *определения окислителей* путем прямого титрования невозможно. К тому же растворы иодида (например KI) неустойчивы, поскольку иодид окисляется кислородом воздуха. Поэтому используют заместительное титрование — добавляют к окислителю избыток иодида, а выделившийся иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия. Этот метод называют иодометрией. Индикатором, так же как и в иодиметрии, служит крахмал.

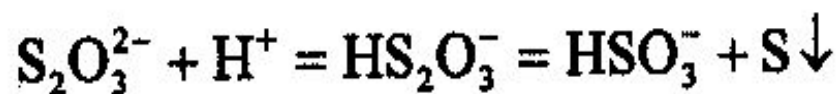
Иодометрическое титрование используется для определения очень многих окислителей. Иодометрия — лучший и самый точный метод определения сравнительно больших количеств меди (в сплавах, рудах, высокотемпературных сверхпроводниках):



Выделившийся через несколько минут иод титруют раствором тиосульфата:

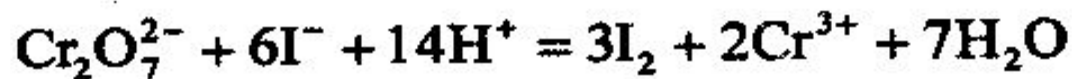


Раствор тиосульфата натрия является вторичным стандартным раствором. Его готовят из пентагидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с добавкой карбоната натрия. Раствор неустойчив. В нем возможно, с одной стороны, окисление кислородом воздуха $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до SO_4^{2-} и S (при этом концентрация $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ уменьшается); с другой стороны, при pH 5 (а такова среда в воде, поглотившей диоксид углерода) происходит реакция

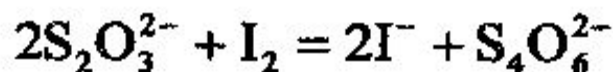


Образующийся HSO_3^- реагирует с иодом, но $f_{\text{экв}} = 1/2$ (в отличие от $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, имеющего в реакции с иодом $f_{\text{экв}} = 1$), поэтому, несмотря на уменьшение концентрации $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, количество иода на реакцию увеличивается, что равноценно повышению концентрации раствора тиосульфата натрия. Добавление Na_2CO_3 и предохранение его от CO_2 с помощью хлоркальциевой трубки стабилизирует раствор. Рекомендуют также добавлять немного фенола или хлорамина для уничтожения серных бактерий, способствующих разложению реагента.

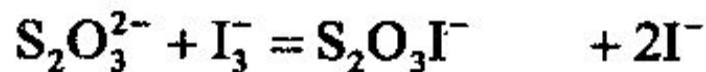
Для стандартизации раствора обычно используют дихромат калия:



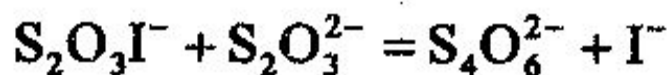
Выделившийся через несколько минут иод титруют раствором тиосульфата:



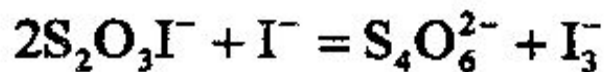
Непосредственное титрование тиосульфата раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (таким удобным первичным стандартным раствором) невозможно из-за нестехиометричности реакции. Реакция между $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и I_2 протекает по стадиям:



промежуточное
соединение



В избытке I^- (вблизи ТЭ) возможна реакция



Кроме того, избыток иодида медленно окисляется кислородом воздуха. Поэтому иногда после титрования синяя окраска иодкрахмального комплекса восстанавливается.

Условия титрования:

- Титрование заместительное, I_2 – заместитель, образующийся при взаимодействии реагента KI с определяемым веществом или установочным окислителем.

- Слабокислая среда (HCl , H_2SO_4), т.к. в щелочной – I_2 реагирует с $NaOH$ (обесцвечивание), в сильно кислой разлагается титрант с выделением S (помутнение), в нейтральной – реакция обратима и не пойдет до конца.
- Титрант – $Na_2S_2O_3$ (тиосульфат натрия) всегда в пипетке или бюретке.
- Избыток KI, т.к. I_2 плохо растворяется в воде и хорошо в KI, и для ускорения реакции.
- Реакция выделения I_2 идет медленно, а на свету I_2 разлагается, поэтому колбу с реакционной смесью ставят в темное место на 2-3 мин.
- Реакции проводят на холоду, т.к. при нагревании I_2 улетучивается.
- Индикатор – крахмал, добавляют в конце титрования, когда цвет анализируемого раствора светло желтый.
- Титровать медленно, энергично перемешивая (особенно после добавления крахмала).
- Титровать сначала без индикатора от бурой окраски раствора до светло желтой, затем добавить крахмал и далее титровать от темно синих крупинок крахмала до их обесцвечивания. **Объем избыточной капли нужно вычитать?**