

ЛЕКЦИЯ №9

Окислительно-восстановительное титрование:
йодометрия, броматометрия,
нитритометрия. Применение в
фармации

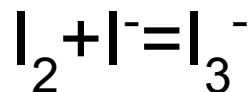


Иодиметрическое титрование (иодиметрия)

- Иодиметрия – метод определения восстановителей прямым титрованием стандартным раствором йода.
- Сущность метода: в основе метода лежит полуреакция восстановления трийодид-иона:



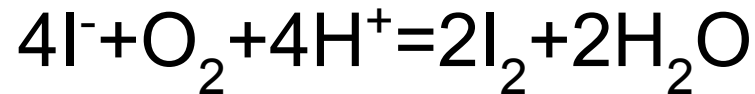
- Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $I_3^-|3I^-$ при комнатной температуре равен $E^0 = 0,545$ В.
- Окислителем является молекулярный йод I_2 :



- Для титрования применяют раствор йода в растворе иодида калия KI, когда йод присутствует в виде трийодида калия KI_3 .
- Иодиметрически можно определять $Na_2S_2O_3$, $SnCl_2$, Na_2SO_3 , Cu_2Cl_2 и др.

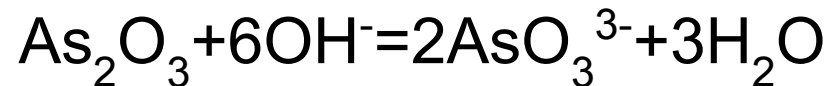
Титрант метода

- Титрантом метода служит раствор иода в растворе иодида калия обычно с молярной концентрацией эквивалента $c(1/2I_2)=0,1$ или $0,01$ моль/л.
- Окисление иодид-ионов кислородом воздуха

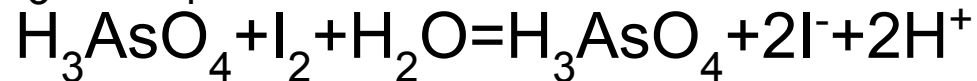


Стандартизация раствора иода по оксиду мышьяка (III)

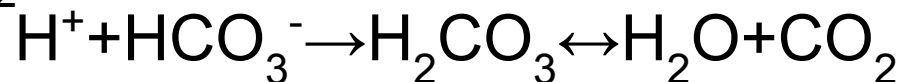
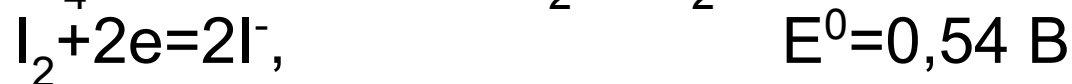
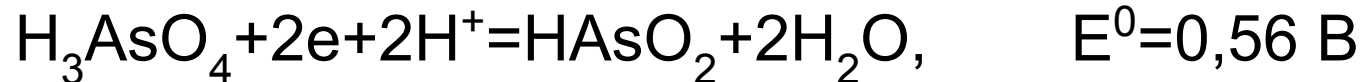
- При стандартизации по оксиду мышьяка (III) навеску As_2O_3 растворяют в 0,1 моль/л растворе гидроксида натрия. Протекает реакция с образованием арсенит-ионов:



- Раствор мышьяковистой кислоты титруют стандартным раствором иода до мышьяковой кислоты H_3AsO_4



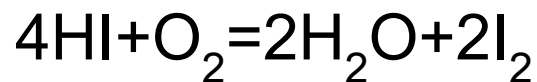
- Стандартные ОВ потенциалы редокс-пар, участвующих в этой реакции, при комнатной температуре равны в соответствии с полуреакциями:



Условия проведения иодиметрического титрования

1. Титрование раствором иода следует проводить на холоде во избежание улетучивания иода.
2. ОВ потенциал редокс-пары $I_2|I^-$ невелик.
3. ОВ потенциал редокс-пары $I_2|I^-$ теоретически не зависит от pH раствора. В щелочных растворах при $pH > 9$ протекает побочная реакция:
 $I_2 + 2OH^- = IO^- + I^- + H_2O$, что повышает ошибку анализа

В сильноокислой среде иодид-ионы образуют иодоводородную кислоту HI:



Поэтому иодиметрическое титрование проводят в слабокислых, нейтральных или очень слабощелочных растворах при $pH < 8$

Определение конечной точки титрования

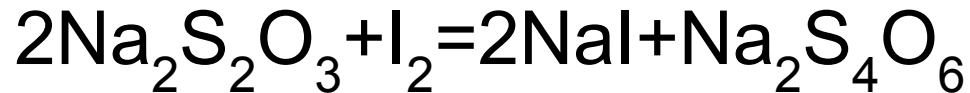
- Безындикаторный способ: для более четкого фиксирования КТТ к титруемому раствору прибавляют несколько капель четыреххлористого углерода или хлороформа. При встряхивании раствора иод переходит в органическую фазу, окрашивая ее в фиолетовый цвет, титрование заканчивают, когда капли органической жидкости примут фиолетовую окраску.
- Индикаторный способ: в качестве индикатора в иодиметрии применяют свежеприготовленный раствор крахмала, который окрашивается в синий цвет в присутствии даже следовых количеств иода. Титрование ведут до появления не исчезающей синей окраски

Применение иодиметрического титрования

- Иодиметрию применяют для определения восстановителей, а также воды методом К. Фишера.
- Определение восстановителей: определяют мышьяк (III) в его соединениях

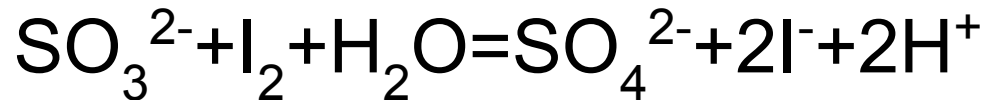
Примеры

- Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ определяют иодиметрически прямым титрованием:



в присутствии индикатора крахмала

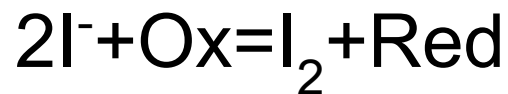
- Сульфиты (например, Na_2SO_3) определяют обратным титрованием, т.к. при прямом титровании раствора сульфита натрия раствора иода:



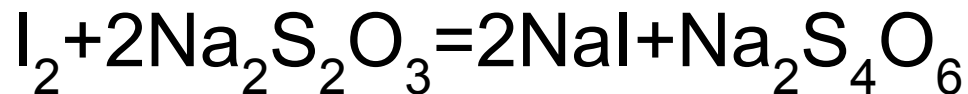
- Иодиметрически определяют Hg_2Cl_2 , анальгин, антипирин, аскорбиновую кислоту, гидразины, изониазид, кофеин, метионин, сумму пенициллинов в калиевой и натриевой солях бензилпенициллина, формальдегид и др.

Иодометрия

- Иодометрия (иодометрическое титрование) – метод определения окислителей косвенным титрованием заместителя – иода – стандартным раствором тиосульфата натрия
- Сущность метода: в основе метода лежит реакция взаимодействия иодид-ионов с окислителем Ox с образованием иода и восстановителя Red:

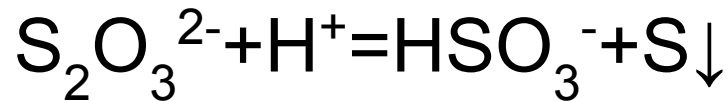


- Иод, выделяющийся в качестве заместителя в количестве, эквивалентном количеству вступившего в реакцию окислителя Ox, оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:

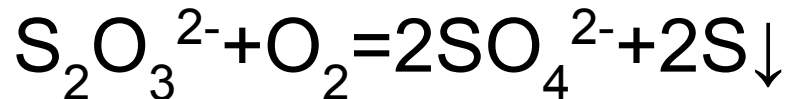


Титрант метода

- Титрантом метода является стандартный раствор тиосульфата натрия, с молярной концентрацией 0,1; 0,02; 0,01 моль/л.
- Растворы тиосульфата натрия при хранении изменяют свой титр из-за неустойчивости тиосульфат-ионов, которые разлагаются в кислой среде с выделением свободной серы:



- Окисляются кислородом воздуха с выделением свободной серы



- Тиосульфат-ионы в водном растворе разлагаются на свету и в присутствии микроорганизмов

Индикатор метода

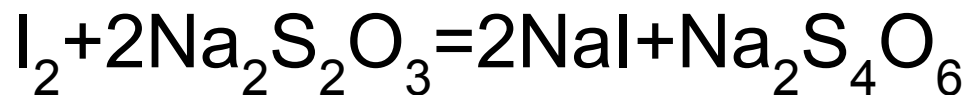
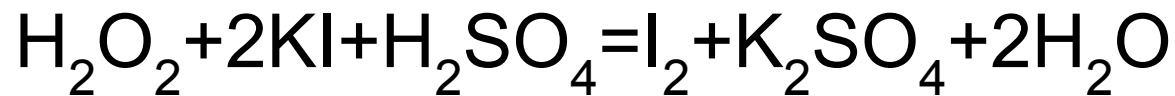
- В качестве индикатора в иодометрии используют свежеприготовленный 1%-ный раствор крахмала, который прибавляют в титруемый раствор тогда, когда основная часть иода уже оттитрована раствором тиосульфата натрия и титруемый раствор приобрел зеленовато-желтую окраску. После введения крахмала раствор становится синим; продолжают его титрование до перехода синей окраски в светло-зеленую

Применение иодометрии

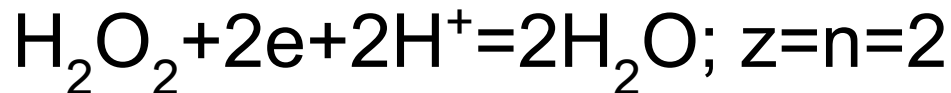
- Метод применяют для определения таких окислителей, как пероксид водорода H_2O_2 , пероксиды натрия Na_2O_2 , магния MgO_2 , бария BaO_2 , медь (II), дихромат калия, перманганат калия, арсенат натрия, иод и т.д.

Пример

- Пероксид водорода определяют в кислой среде:



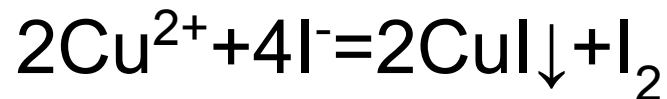
- Концентрацию пероксида водорода рассчитывают с учетом того, что его фактор эквивалентности равен $1/z=1/2$:



$$C(1/2\text{H}_2\text{O}_2) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{H}_2\text{O}_2)$$

Пример

- Определение меди (II): к анализируемому раствору содержащему медь прибавляют серную кислоту:



- Титруют стандартным раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски раствора и прибавляют к нему несколько капель раствора крахмала.
- Концентрация меди:

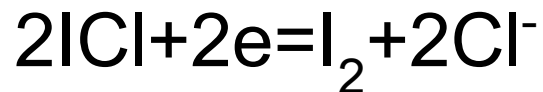
$$C(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/V(\text{Cu}^{2+})$$

Хлориодиметрия

- Хлориодиметрия, или хлориодиметрическое титрование – метод определения восстановителей с применением титранта – раствора монохлорида иода (I) ICl. Метод – фармакопейный.
- Суть метода: в основе хлориодиметрии лежит полуреакция



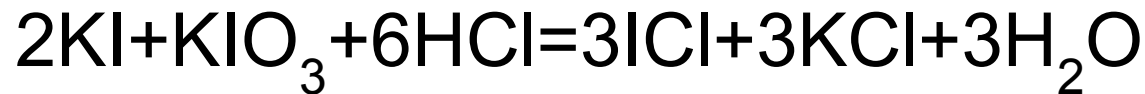
- Стандартный потенциал редокс-пары ICl/I⁻ при комнатной температуре равен 0,795 В.
- Монохлорид иода может восстанавливаться:



- Стандартный потенциал редокс-пары ICl/I₂ при комнатной температуре равен 1,19 В

Титрант метода

- В качестве титранта в хлориодиметрии применяют раствор монохлорида иода ICl с молярной концентрацией эквивалента $0,1$ моль/л.
- Монохлорид иода получают непосредственно в сильноокислом растворе:



между иодидом и иодатом калия в соляно-кислых растворах

Индикатор метода

- В хлоридиметрии в качестве индикатора используют свежеприготовленный раствор крахмала

Применение хлориодиметрии

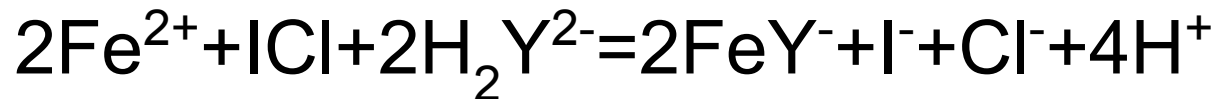
- Метод используют для определения различных восстановителей, ряда органических лекарственных препаратов – сульфиламидных производных, барбитуратов, тиобарбитуратов, новокаина, риванола, других органических соединений.
- При прямом титровании раствором монохлорида иода можно определить ртуть (I), олово (II), мышьяк (III), сурьму (III), железо (II), иодиды, сульфиты, тиоцианаты, аскорбиновую кислоту, гидразин и его производные, гидрохинон, метионин, тиокарбамид и его производные и т.д.

Пример

- Определение железа при прямом титровании в кислой среде при $\text{pH}=0,5-1,0$. :



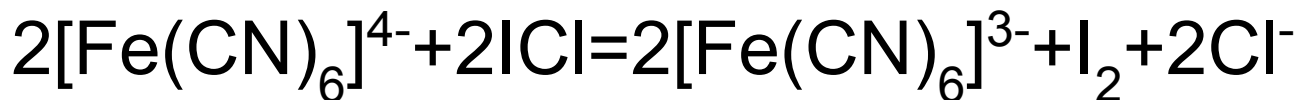
- Суммарно уравнение реакции:



- H_2Y^{2-} - сокращенное обозначение аниона этилендиамина тетрауксусной кислоты. В данном случае ТЭ можно фиксировать потенциометрически

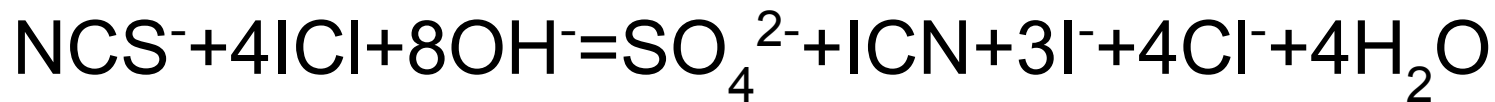
Примеры

- Ферроциды титруют до феррицианидов в слабощелочной среде (в присутствии NaHCO_3):

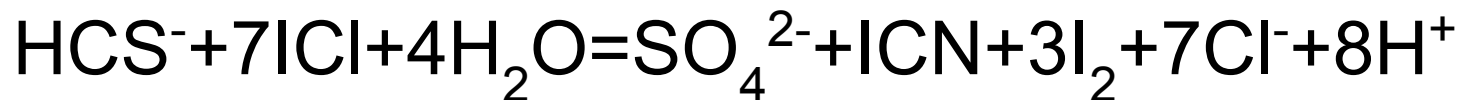


- Тиоцианаты (роданиды) титруют в нейтральной, слабокислой или слабощелочной среде.

- В слабощелочной:

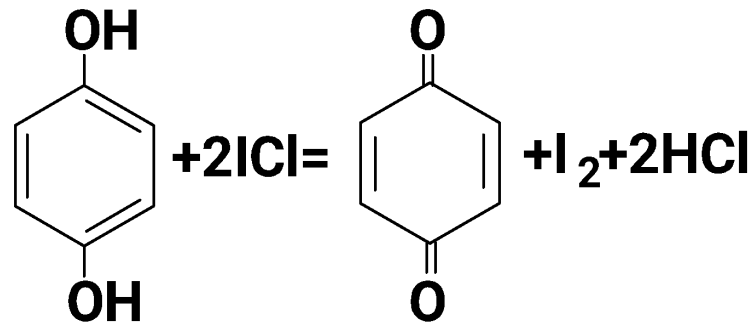


- В нейтральной или слабокислой среде:

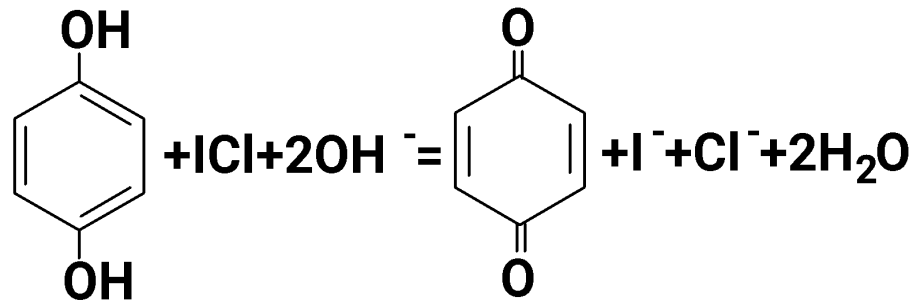


Пример

- Титрование гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$ до хинона $C_6H_4O_2$:
- В слабокислой среде:

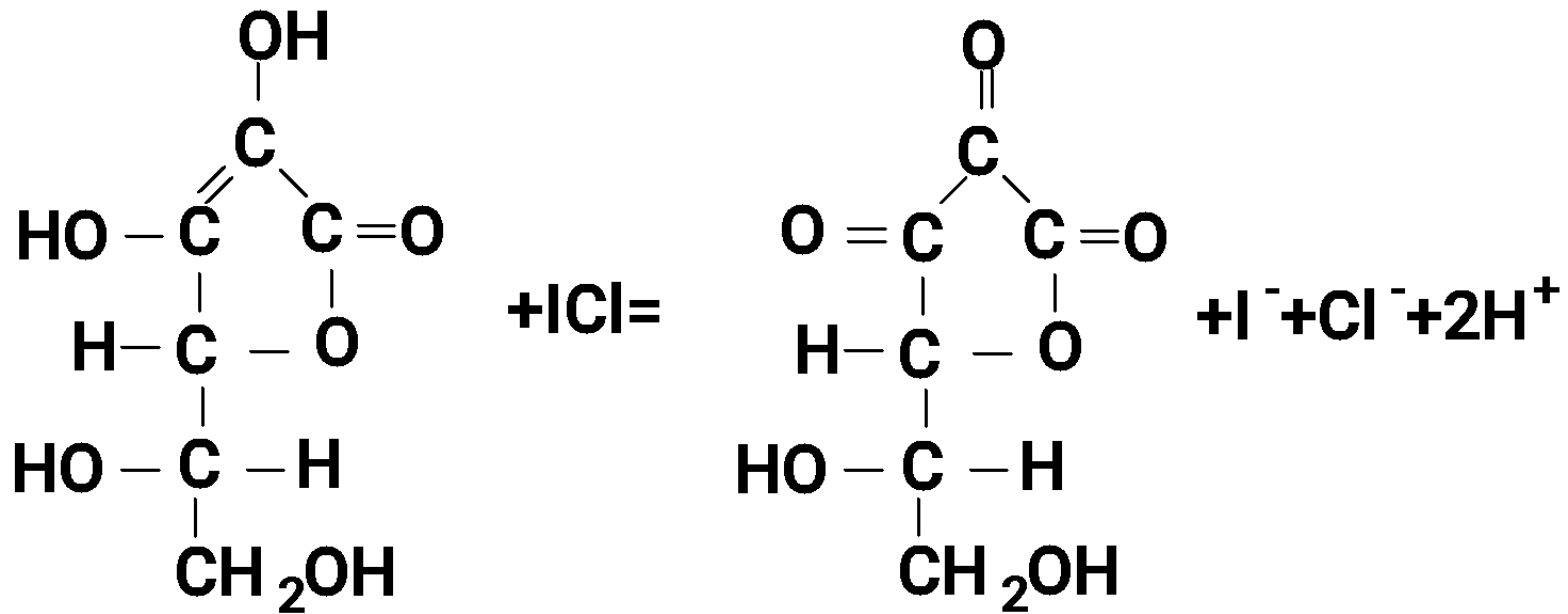


- В слабощелочной среде:



Пример

- Определение аскорбиновой кислоты раствором ICl:



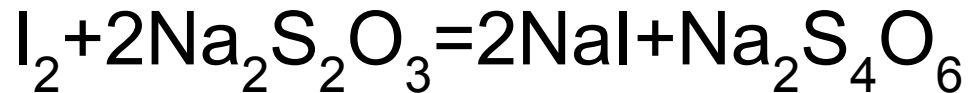
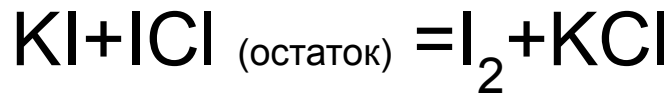
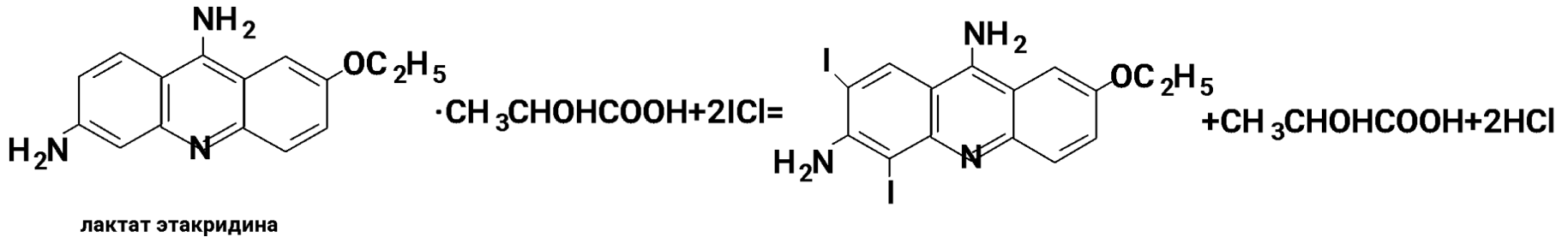
аскорбиновая кислота

Методы обратного и заместительного титрования

- Методами обратного и заместительного титрования определяют железо (II), ртуть (I), сульфиты, фенол, резорцин, салицилаты и др.
- При анализе органических лекарственных препаратов, способных иодироваться, к анализируемому раствору, содержащему определяемое вещество, прибавляют избыток стандартизированного раствора I_2 и оставляют смесь на некоторое время для протекания реакции. Затем к смеси прибавляют избыток иодида калия и выделившийся иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора – крахмала.

Пример

- Определение лактата этакридина:



Нитритометрия

- Нитритометрия – метод количественного определения веществ с использованием титранта раствора нитрита натрия NaNO_3

- Метод основан на использовании полуреакции, протекающей в кислой среде:

- В качестве титранта используют обычно водный раствор нитрита натрия NaNO_2 , чаще всего – с молярной концентрацией 0,5 или 0,1 моль/л.
- Стандартизуется по раствору сульфаниловой кислоты или перманганата калия.

Определение конца титрования

- Окончание титрования в нитритометрии чаще всего фиксируют электрометрически, проводя потенциометрическое титрование.
- При визуальной индикаторной фиксации КТТ в нитритометрии применяют две группы индикаторов: внутренние и внешние.

- В качестве внутренних используют редокс-индикаторы, такие, как тропеолин 00 (в КТТ окраска из красной переходит в желтую), его смесь с метиленовым синим (окраска из малиновой переходит в синюю), нейтральный красный (окраска из красно-фиолетовой переходит в синюю), а также сафранин Ж, метаниловый желтый, кислотный синий 2К

- В качестве внешних индикаторов обычно применяют иодидокрахмальную бумагу, которая представляет собой фильтровальную бумагу, пропитанную раствором крахмала и иодида калия и затем высушенную.

- Контроль за ходом титрования ведут, периодически отбирая каплю титруемого раствора и нанося его на иодидокрахмальную бумагу.
- До достижения ТЭ в титруемом растворе нет окислителя – нитрит-ионов, поэтому при нанесении капли такого раствора на иодидокрахмальную бумагу иодид-ионы не окисляются, иод не образуется и бумага не синеет.

- После достижения ТЭ прибавление уже одной капли избыточного титранта приводит к появлению в растворе нитрит-ионов, поэтому при нанесении капли такого раствора на иодидокрахмальную бумагу иодид-ионы окисляются нитрит-ионами до иода:
- Параллельно проводят контрольный опыт для определения избыточного расхода титранта.

Применение нитритометрии

Нитритометрическое титрование применяется для определения:

- неорганических веществ - олова(II), мышьяка (III), железа (II)
- гидразина и его производных
- органических соединений , содержащих первичную или вторичную ароматическую аминогруппу, ароматических нитропроизводных, гидразидов

- фармацевтических препаратов, как анестезин, дикаин, левомицетин, наганин, новокаин, новокаионамид, норсульфазол, парацетамол, стрептоцид, сульгин, сульфадимезин, сульфацил-натрий, уротропин, этазол и др.

- При нитритометрическом определении ароматических нитросоединений нитрогруппу восстанавливают до аминогруппы, например, металлическим цинком (цинковой пылью) в кислой среде, после чего титруют стандартным раствором нитрита натрия. Так определяют левомицетин.