

Аналитическая химия

3 СЕМЕСТР 2020/2021 УЧ.Г.



Окислительно-восстановительное титрование

Классификация

- Перманганатометрия
- Дихроматометрия
- Броматометрия
- Иодатометрия
- Иодомерия
- Иодхлорметрия
- Цериметрия
- Нитритометрия

Перманганатометрия

Титрант – 0,1 н. раствор KMnO_4

Среда – кислая:

- окислительная способность KMnO_4 выше;
- в нейтральной среде образуется бурый осадок $\text{MnO}_2 \downarrow$, который затрудняет определение ТЭ;
- образующиеся в кислой среде катионы Mn^{2+} в ряде случаев являются катализатором реакции

Перманганатометрия



$$z=5$$

$$f=1/5$$

Для фиксации КТТ не используют индикаторы (раствор окрашивается в розовый цвет)

Приготовление раствора титранта

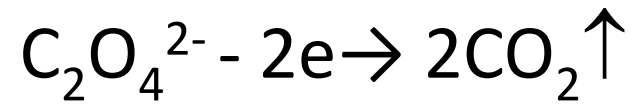
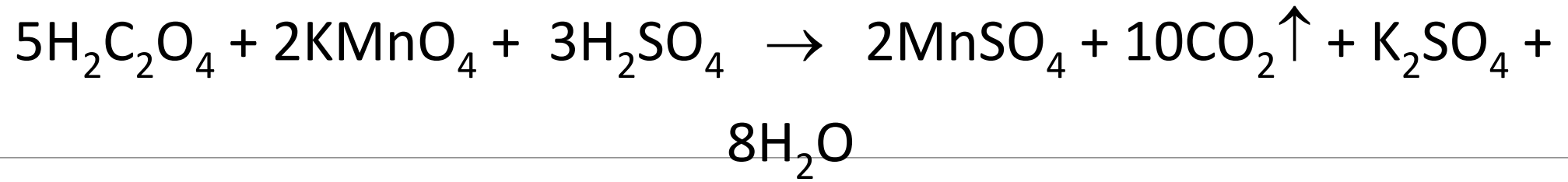
По точной навеске приготовить нельзя, т.к. сильный окислитель и при хранении может вступать в реакции с пылью, содержащей органические вещества

Готовят раствор приблизительно нужной концентрации, выдерживают 7-10 дней или кипятят 10 мин для окисления восстановителей, содержащихся в воде

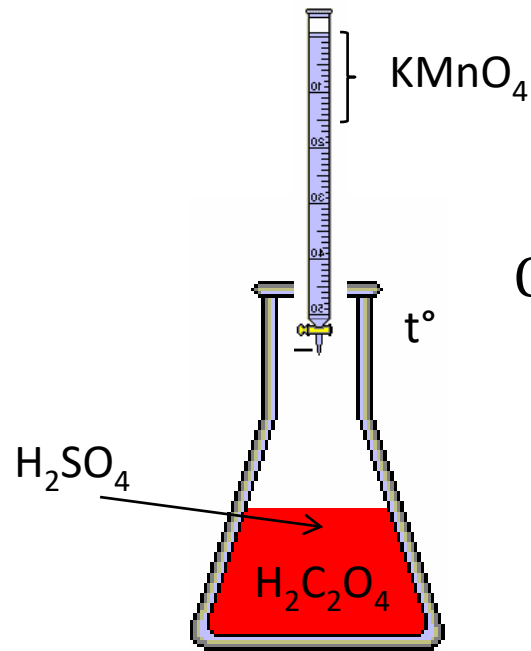
Фильтруют через стеклянный фильтр

Проводят стандартизацию по щавелевой кислоте, оксалату натрия, оксиду мышьяка (III), металлическому железу.

60-70 °C



$$f=1/2$$

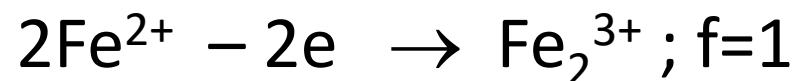


$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4)_{\text{практ}} = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{щ. к.}) * V(\text{щ. к.})}{V(\text{KMnO}_4)}$$

$$K = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4)_{\text{практ}}}{C_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4)_{\text{теор}}}$$

Применение перманганатометрии

1. Количественное определение железа (II) сульфата

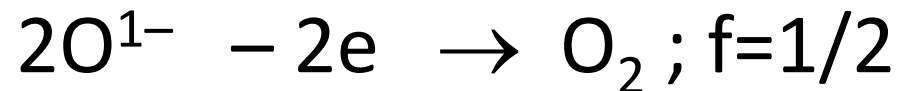
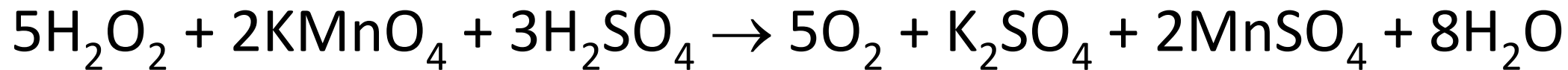


$$m(\text{FeSO}_4) = V(\text{KMnO}_4) \cdot K \cdot T(\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4)$$

$$w = \frac{V(\text{KMnO}_4) \cdot K \cdot T(\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4)}{a(\text{FeSO}_4)} \cdot 100$$

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

2. Количественное определение перекиси водорода

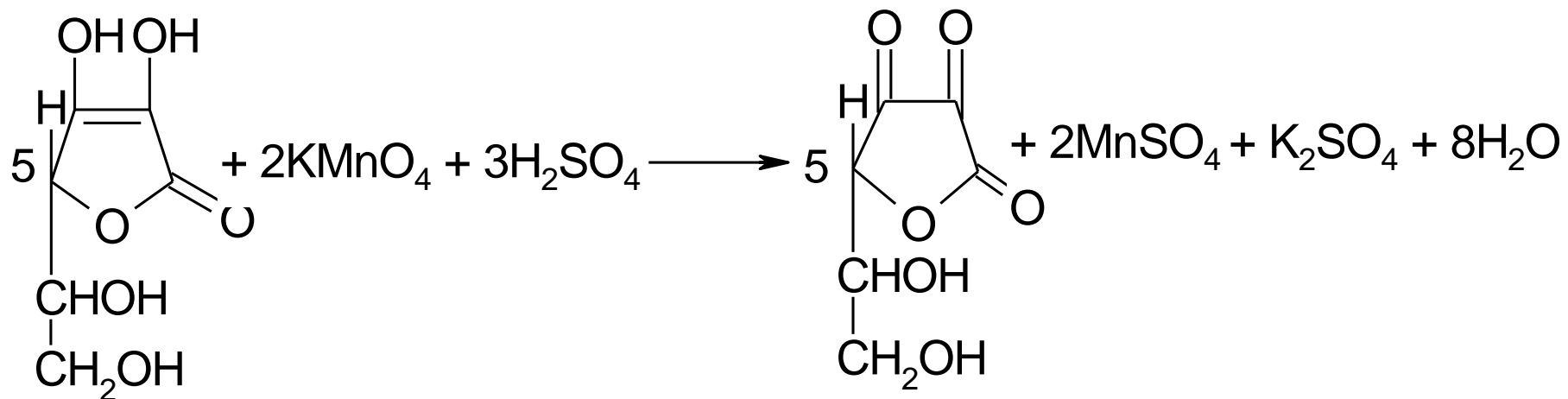


$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = V(\text{KMnO}_4) \cdot K \cdot T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2)$$

$$w = \frac{V(\text{KMnO}_4) \cdot K \cdot T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2)}{a(\text{H}_2\text{O}_2)} \cdot 100$$

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

3. Количественное определение аскорбиновой кислоты



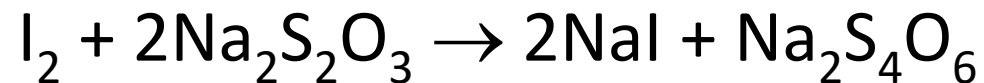
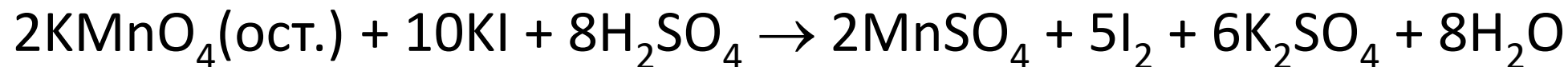
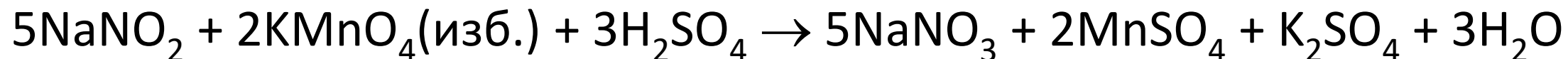
$$T(\text{KMnO}_4/\text{аск.к.}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) * M_{\text{ЭКВ}}(\text{аск.к.})}{1000}$$

$$m(\text{аск.к.}) = V(\text{KMnO}_4) \cdot K \cdot T(\text{KMnO}_4/\text{аск.к.})$$

$$w(\text{аск.к.}) = \frac{V(\text{KMnO}_4) \cdot K \cdot T(\text{KMnO}_4/\text{аск.к.})}{a(\text{аск.к.})} \cdot 100 (\%)$$

Обратное титрование

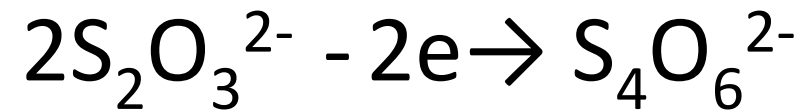
4. Количественное определение нитрита натрия



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



$$f=1/2$$



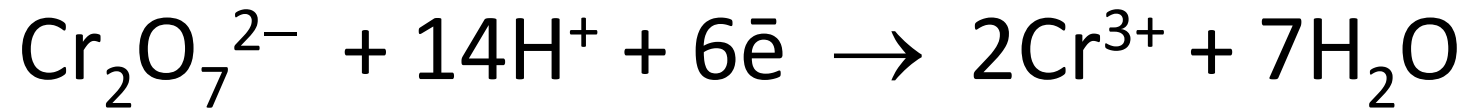
$$f=1$$

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

Дихроматометрия

Дихроматометрия

Титрант - 0,1 моль/л $K_2Cr_2O_7$



$$f_{\text{экв}}(K_2Cr_2O_7) = 1/6$$

Можно готовить раствор по точной навеске.

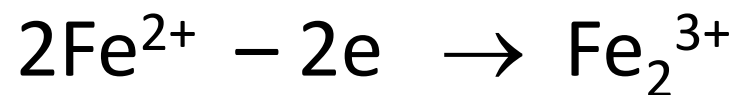
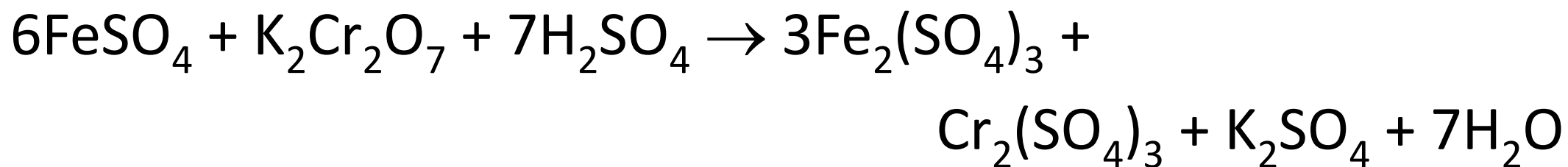
Титрование проводят в сильноокислых растворах

Индикаторы – дифениламин, дифениламинсульфоновая кислота, фенилантраниловая кислота

Применение

1. Прямое титрование

Количественное определение железа (II) сульфата

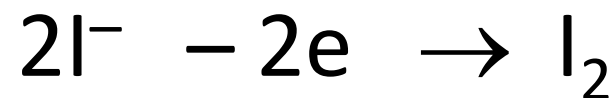
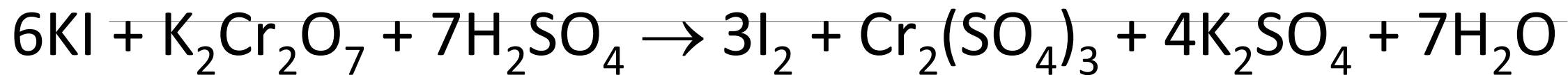


$$m(\text{FeSO}_4) = V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot K \cdot T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{FeSO}_4)$$

$$w(FeSO_4) = \frac{V(K_2Cr_2O_7) \cdot K \cdot T(K_2Cr_2O_7 / FeSO_4)}{a(FeSO_4)} \cdot 100 (\%)$$

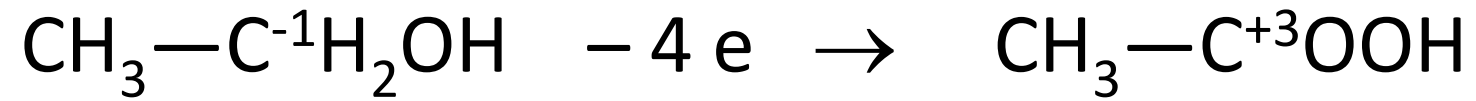
$$T(K_2Cr_2O_7 / FeSO_4) = \frac{c_{\text{ЭКВ}}(K_2Cr_2O_7) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(FeSO_4)}{1000}$$

Количественное определение калия иодида



$$m(\text{KI}) = V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot K \cdot T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{KI})$$

$$w(\text{KI}) = \frac{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot K \cdot T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{KI})}{a(\text{KI})} \cdot 100 (\%)$$



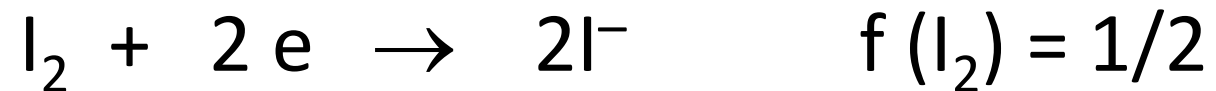
$$w(\text{Cп}) = \frac{(V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot K - V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot K) \cdot T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cп})}{a(\text{Cп})} \cdot 100 (\%)$$

Иодиметрия

Иодиметрия

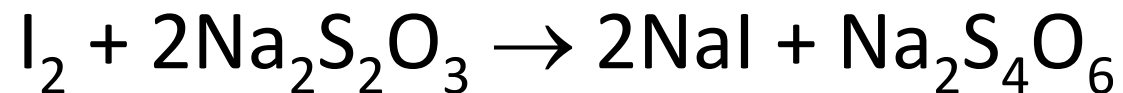
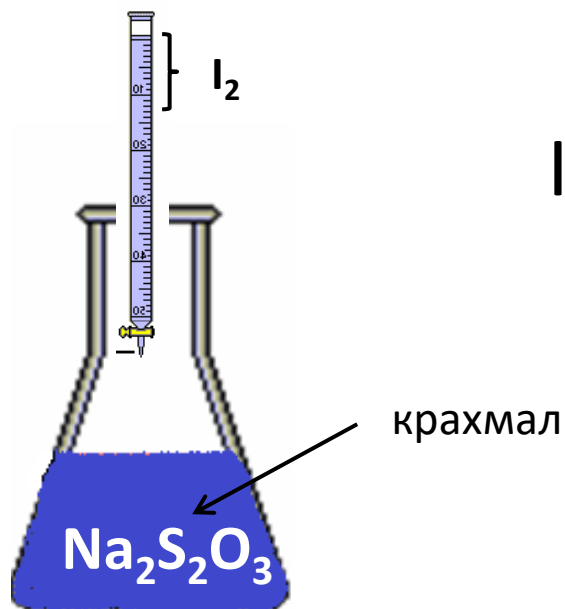
Метод определения восстановителей прямым титрованием стандартным раствором иода.

Титрант – раствор I_2 в растворе KI (0,1 или 0,01 моль/л)



Приготовление титранта

Йод летуч, поэтому проводят стандартизацию по тиосульфату натрия. Проводят в слабокислой, слабощелочной или нейтральной средах.

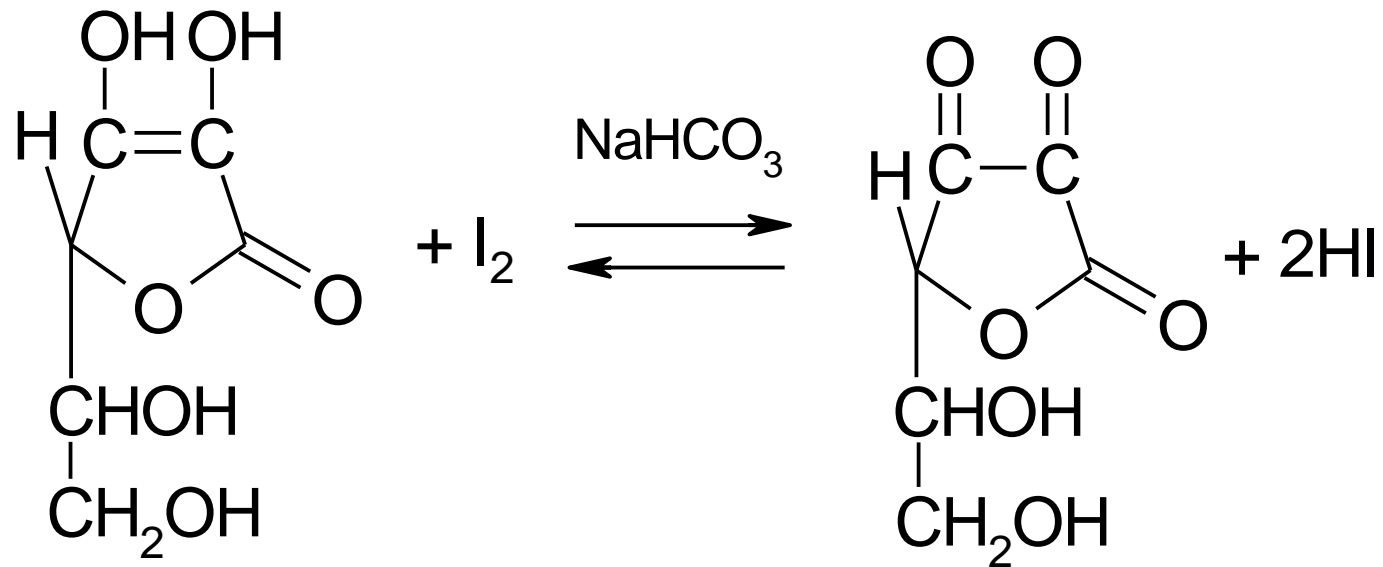


$$C_{\text{ЭКВ}}(I_2)_{\text{практ}} = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(Na_2S_2O_3) * V(Na_2S_2O_3)}{V(I_2)}$$

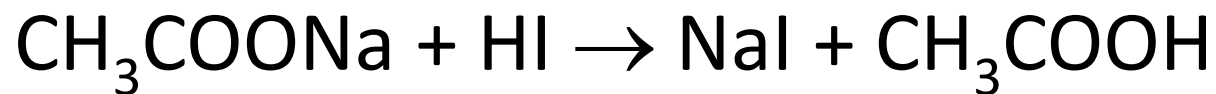
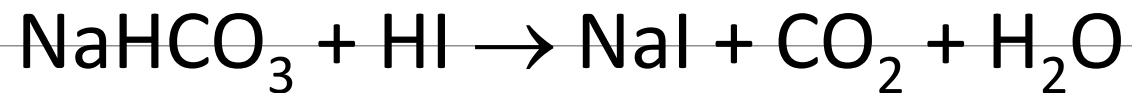
$$K = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(I_2)_{\text{практ}}}{C_{\text{ЭКВ}}(I_2)_{\text{теор}}}$$

Прямое титрование

1. Количественный анализ аскорбиновой кислоты



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



Ind – крахмал



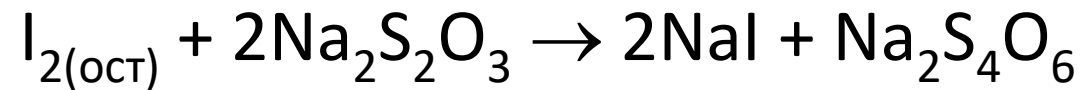
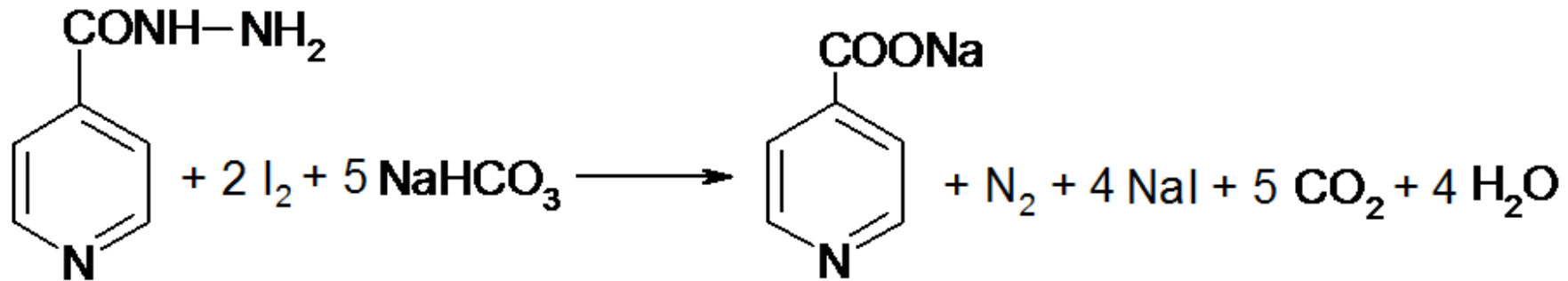
$$m(\text{аск.к-ты}) = ?$$

$$w(\text{аск.к-ты}) = ?$$

$$T(I_2/\text{аск.к-та}) = ?$$

Обратное титрование

1. Количественное определение изониазида

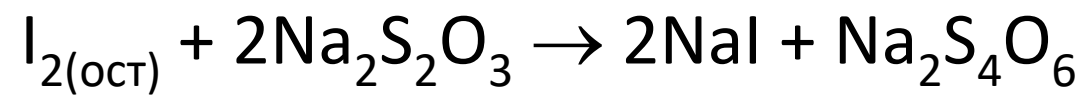
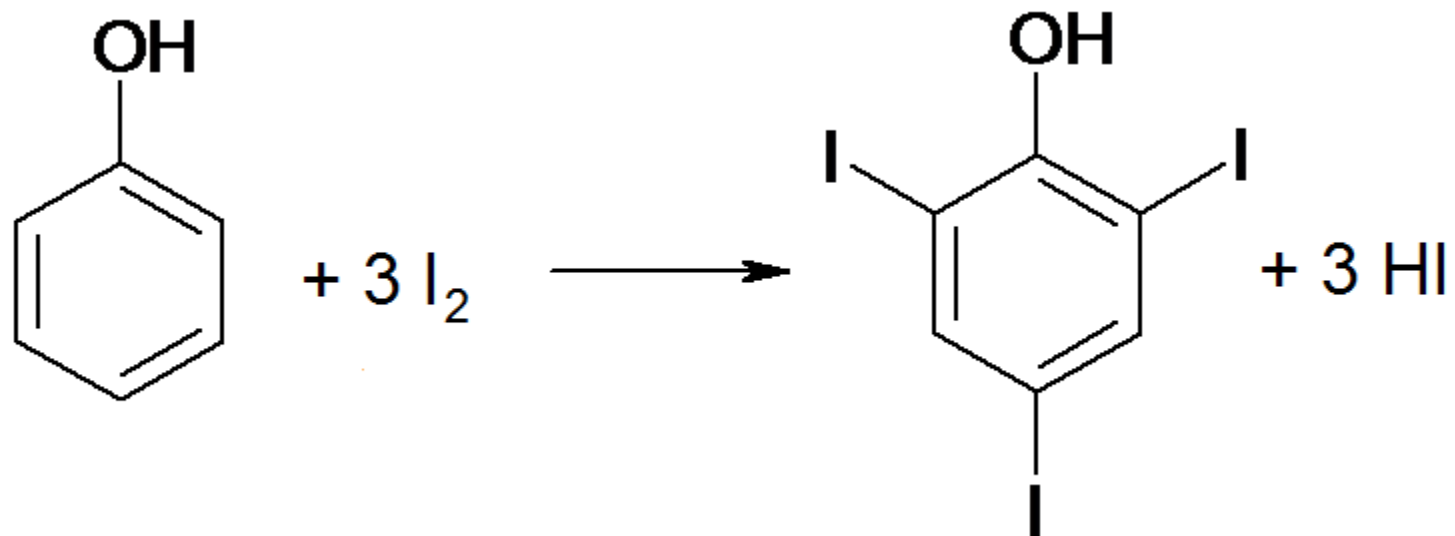


$$m(\text{из}) = ?$$

$$w(\text{из}) = ?$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{из}) = ?$$

2. Количественное определение фенола

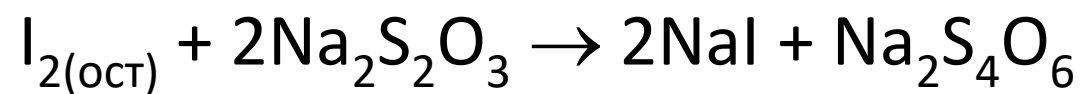
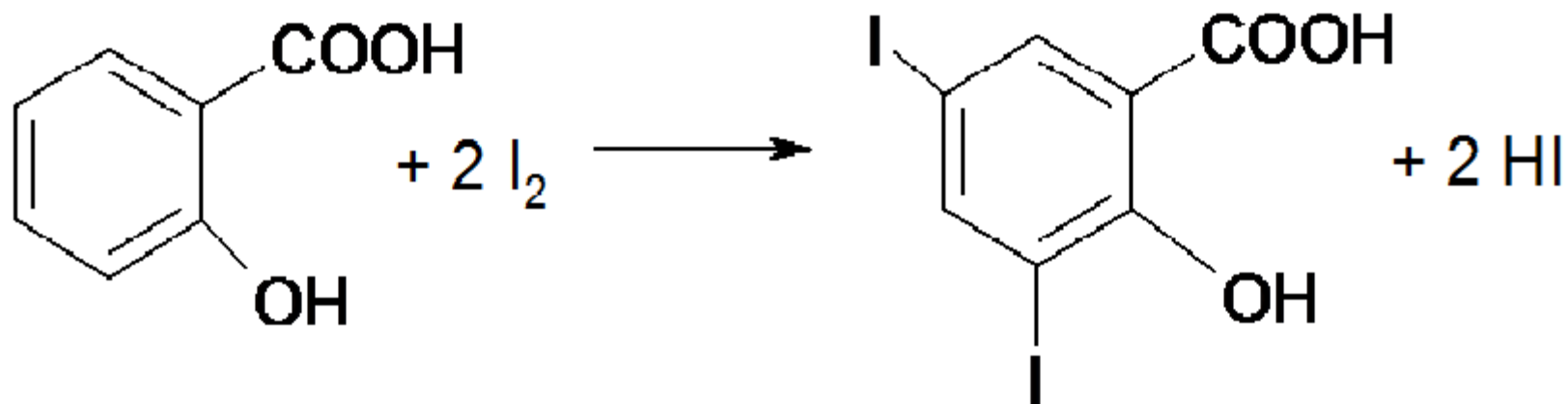


$$m(\text{фен}) = ?$$

$$w(\text{фен}) = ?$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{фен}) = ?$$

3. Количественное определение салициловой кислоты



$$m(\text{сал. к-ты}) = ?$$

$$w(\text{сал. к-ты}) = ?$$

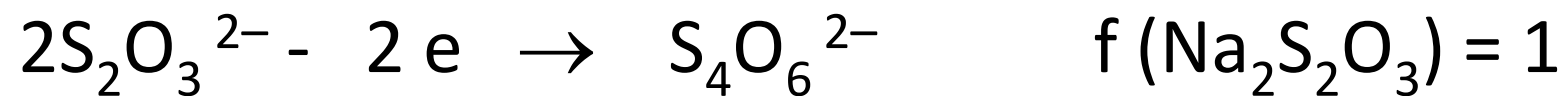
$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{сал. к-ты}) = ?$$

Йодометрия

Иодометрия

Метод определения окислителей титрованием стандартным раствором тиосульфата натрия.

Титрант – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1; 0,02; и 0,01 моль/л



Приготовление титранта

кристаллизационная вода со временем выветривается, раствор неустойчив и легко разлагается под действием кислорода воздуха, на свету и в кислой среде

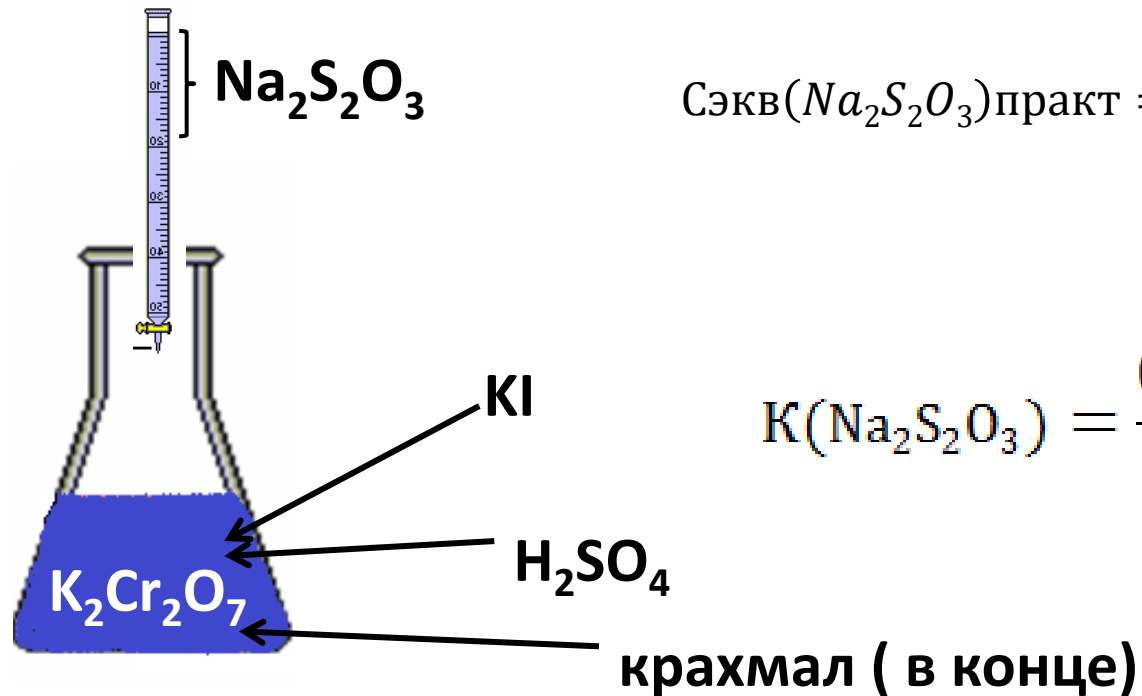
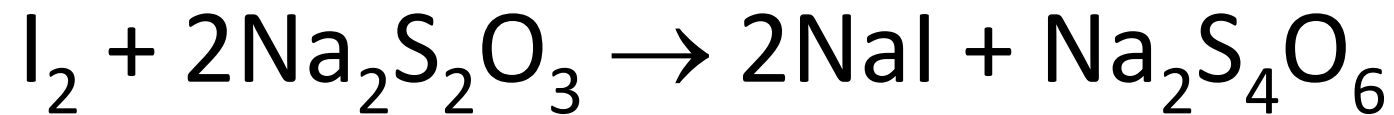
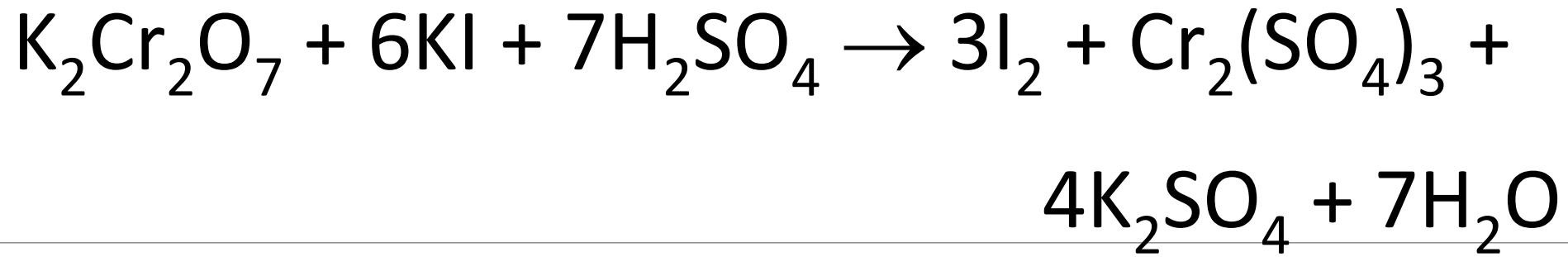
Готовят раствор приблизительно нужной концентрации, выдерживают не менее 10 дней

Для стабилизации добавляют безводный Na_2CO_3 ,

при этом подавляется реакция:



Стандартизация - по дихромату калия



$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{\text{практ}} = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) * V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

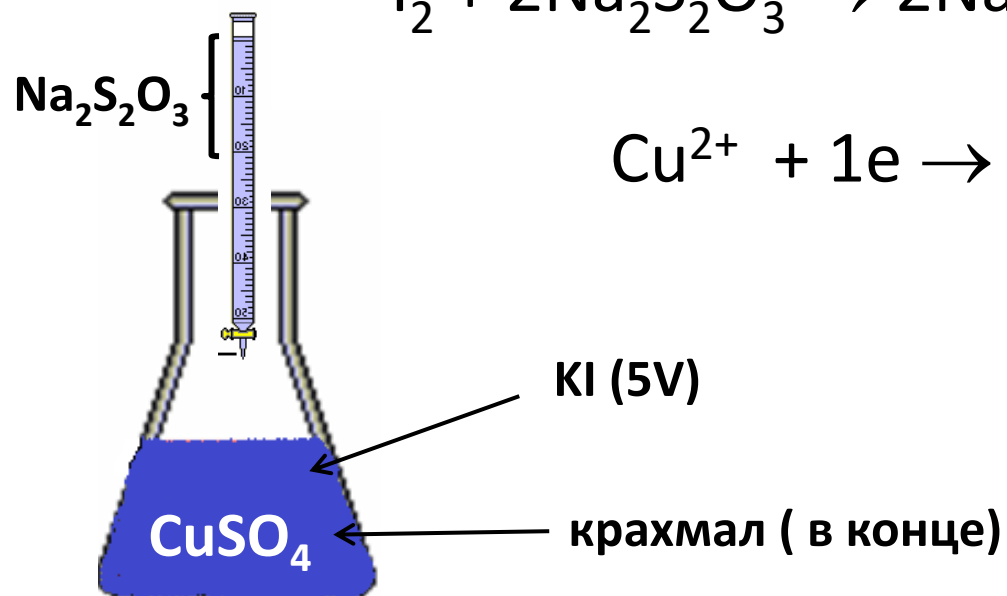
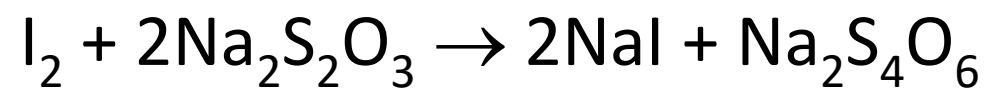
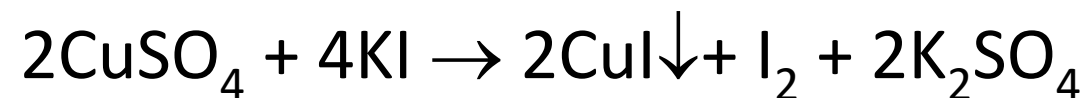
$$K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{\text{практ}}}{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{\text{теор}}}$$

Условия титрования

1. 5-кратный избыток калия иодида для растворения образующегося иода
2. к титрованию выделившегося иода приступают через некоторое время, так как реакция образования иода протекает медленно
3. реакционную смесь сохраняют в темноте, так как свет ускоряет побочную реакцию окисления I^- до I_2 кислородом воздуха
4. крахмал добавляется в конце титрования (титруют до светло-желтой окраски, добавляют крахмал (раствор синеет), титруют до обесцвечивания раствора), т.к. иод адсорбируется на поверхности крахмала и реагирует медленнее (раствор можно перетитровать)

Применение иодометрии

1. Количественное определение меди (II) сульфата

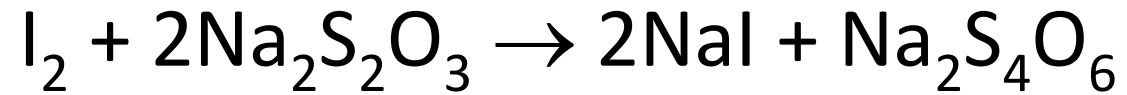
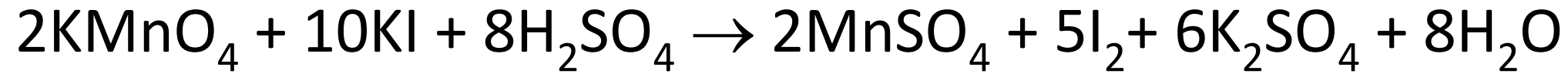


$$m(\text{CuSO}_4) = V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot K \cdot T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{CuSO}_4)$$

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

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

2. Количественное определение калия перманганата



$$m(\text{KMnO}_4) = ?$$

$$w(\text{KMnO}_4) = ?$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{KMnO}_4) = ?$$