

Тема 3.3.: Методы окислительно-восстановительные.

Метод йодометрии.

План.

1. Йодометрия. Химические реакции, лежащие в основе йодометрического метода. Приготовление рабочих растворов йода и тиосульфата натрия, дихромата калия - исходного вещества. Условия хранения рабочих растворов в методе йодометрии. Крахмал как индикатор, его приготовление. Использование метода йодометрии в анализе лекарственных веществ. Экономическая оценка метода.

В основе метода йодометрии лежат реакции



Этим методом можно определить как окислители, так и восстановители.

Рабочие растворы J_2 и $Na_2S_2O_3$.

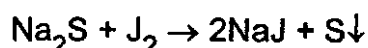
В методе йодометрии для определения восстановителей титруют рабочим раствором J_2 ; для определения окислителей титруют раствором тиосульфата натрия J_2 , выделившийся в ходе реакции окислителя со специальным реагентом.

Приемы титрования:

- прямой (определение восстановителей)
- обратный (определение восстановителей)
- косвенный или заместительный (определение окислителей)

Определение восстановителей (H_2S , Na_2S , Na_2SO_3)

Восстановители определяют прямым титрованием



Титруют или до соломенно-желтой окраски раствора или до посинения раствора, если использовать крахмал.

$$\% Na_2S = \frac{N_{J_2} K V_{J_2} \text{Э} Na_2S V_{\text{м.к.}} 100}{a V 1000}$$

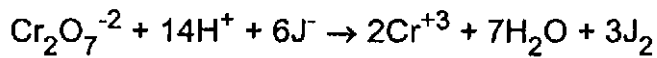
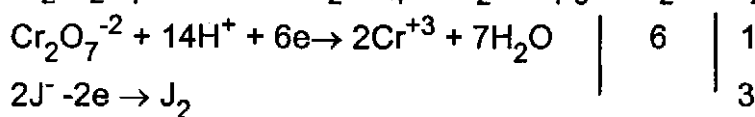
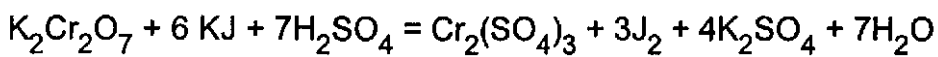
Обратное титрование или двойное титрование восстановителей.

Навеска Na_2S помещается в конусную колбу добавляют двойной объем J_2 , взбалтывают и избыток йода оттитровывают рабочим раствором тиосульфатом натрия. Двойное титрование точнее, чем прямое, т.к. при прямом титровании раствором йода результаты получаются заниженными за счет взаимодействия восстановителя кислородом воздуха.

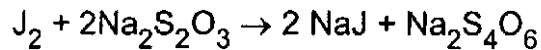
$$\% Na_2S = \frac{(N_{J_2} K V_{J_2} - N_{Na_2S_2O_3} K V_{Na_2S_2O_3}) \text{Э} Na_2S V_{\text{м.к.}} 100\%}{a V 1000}$$

Определение окислителей

При определении окислителей используют способ заместительного титрования.



Колбу с определяемым веществом с добавлением раствора калия йодида и серной кислоты ставят в темное место на 10 минут. Выделившийся йод оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски, затем добавляют крахмал раствор синеват и титруют дальше раствором тиосульфатом натрия до обесцвечивание синей окраски раствора (при тщательном перемешивании). Можно титровать без крахмала до соломенно-желтой окраски быстро, а затем медленно до обесцвечивания раствора.



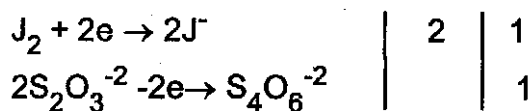
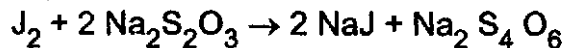
Расчетная формула :

$$\% \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ К } V \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ Э } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ V м.к. } 100}{a V 1000}$$

$$\text{Э } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{M}{6}$$

1. Приготовление раствора 0,1 н Na₂S₂O₃ 1л

Натрия тиосульфат не х.ч. вещество. Рабочий раствор готовим с установленным титром. Расчет эквивалента тиосульфата натрия производится по уравнению реакции:



$$\text{Э } \text{J}_2 = \frac{M}{2}$$

$$\text{Э } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{2M}{2} = M \quad \text{Э } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = M$$

$$M \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} = 248 \text{ г/моль}$$

$$\text{Э } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} = M = 248 \text{ г/моль}$$

$$m \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} = 0,1 \text{ моль/л } 1\text{л } 248 \text{ г/моль} = 24,8 \text{ г.}$$

Отвешивают на технических весах 24,8 г тиосульфата натрия, растворяют в свежепрокипяченной охлажденной очищенной воде, т.е. без содержания CO₂ в воде. На каждый литр раствора добавляют 0,2 г Na₂CO₃ для устойчивости раствора. Эмперический раствор тиосульфата натрия устанавливают по х.ч. K₂Cr₂O₇ по способу заместительного титрования.

2. Приготовление 100 мл - 0,1 н. $K_2Cr_2O_7$

$$\Theta K_2Cr_2O_7 = \frac{M}{6} = 49,04 \text{ г/моль}$$

$$M K_2Cr_2O_7 = 294,24 \text{ г/моль}$$

$$m K_2Cr_2O_7 = ?$$

$$m K_2Cr_2O_7 = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ л} \cdot 49,04 \text{ г/моль} = 0,4904 \text{ г.}$$

Навеску $K_2Cr_2O_7$ 0,4904 г отвешивают на аналитических весах, количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, растворяют в небольшом количестве воды, доводят до метки, перемешивают тщательно. Рассчитывают титр, нормальность и коэффициент.

$$T = m / V$$

$$N = T \cdot 1000 / \Theta$$

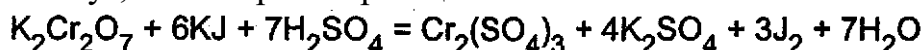
$$K = N_{\text{эксп}} / N_{\text{теор}}$$

Приготовление индикатора

0,5 г "растворимого" крахмала растирают с небольшим количеством воды и полученную смесь выливают в 100 мл кипящей воды и нагревают 2-3 минуты. Раствор быстро портится. Если окраска крахмала с йодом не синяя, а фиолетовая или буроватая - он испорчен и непригоден в качестве индикатора.

3. Стандартизация рабочего раствора $Na_2S_2O_3$

В конусную колбу с притертой пробкой или покрытый часовым стеклом отмеривают 20 мл 5% раствора калия йодида (свежеприготовленного, бесцветного) добавляют 15 мл разведенной серной кислоты и 10 мл титрованного раствора дихромата калия, перемешивают, смывают водой со стенок и ставят в темное место на 5 минут, чтобы прошла реакция.



По истечении 5 минут часовое стекло обмывают очищенной водой и добавляют в конусную колбу еще 50 мл очищенной воды и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания (можно использовать крахмал, его добавляют в тот момент, когда раствор стал соломенно-желтым и дотитровывают раствором тиосульфатом натрия до обесцвечивания синей окраски. Раствор в эквивалентной точке со всем бесцветным не будет, а будет голубоватым за счет ионов Cr^{+3} .

	V_1	V_2	V_3
$V K_2Cr_2O_7$	10	10	10
$V Na_2S_2O_3$			

$$N Na_2S_2O_3 = \frac{N K_2Cr_2O_7 \cdot V K_2Cr_2O_7}{V Na_2S_2O_3}$$

$$K_{н.} = \frac{N \text{ пригот.}}{N \text{ зад.}} \quad T Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O = \frac{N Na_2S_2O_3 \cdot \Theta Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}{1000}$$

4. Приготовление раствора 0,1 н J₂ 1л

Как правило, йод не является х.ч. веществом и из него готовят рабочий раствор с установленным титром.

В том случае, если используется йод очищенный возгонкой, то он считается х.ч. то раствор из него готовят с приготовленным титром. Йод плохо растворим в воде, но очень легко растворим в растворах своих солей и поэтому для приготовления раствора йода используют это свойство йода.

$$M_{J_2} = 126,9 \cdot 2 = 253,8 \text{ г/моль}$$

$$\mathcal{E}_{J_2} = \frac{M}{2} = A = 126,9 \text{ г/моль}$$

$$m(J_2) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ л} \cdot 126,9 \text{ г/моль} = 12,69 \text{ г.}$$

В бутылку отвешивают 12,69 г кристаллического йода, добавляю 10 г KI 10 мл воды и тщательно перемешивают до полного растворения йода. После этого раствор доводят до метки до 1 литра водой очищенной.

5. Стандартизация раствора I₂

Установка раствора йода производится по титрованному раствору тиосульфата натрия.

$$V_{J_2} \cdot N_{J_2} = V_{Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3}$$

$$N_{J_2} = V_{Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3} / V_{J_2}$$

$$K_{\text{норм.}} = \frac{N_{\text{приг.}}}{N_{\text{задан.}}}$$

$$T_{J_2/Na_2S_2O_3} = \frac{N_{J_2} \cdot \mathcal{E}_{Na_2S_2O_3}}{1000} \text{ г/мл}$$

6. Количественные определения

Пример 1. Проверить концентрацию 30% раствора тиосульфата натрия.

1. Выбор метода и рабочего раствора.

Na₂S₂O₃ -восстановитель, метод йодометрии.

Титрант: раствор J₂ 0,1 н. K=1

2. Выбор индикатора.

Индикатор крахмал, добавляем в начале титрования и титруем до синей окраски раствора. Или титруем без индикатора до соломенно-желтой окраски раствора.

3. Расчет навески.

Этот раствор титруем методом пипетирования. Разбавляем 30% раствор в мерной колбе на 100 мл до концентрации рабочего раствора.

Приготовить 100 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия из имеющийся

Дано:

$$V = 100 \text{ мл} = 0,1 \text{ л}$$

$$CN = 0,1 \text{ моль/л}$$

Решение:

$$m \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ л} \cdot 248 \text{ г/моль} = 2,48 \text{ г}$$

$$30\% \rightarrow 30 \text{ г. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ содержится в } 100 \text{ мл раствора}$$

$$2,48 -$$

$$\text{в } x \text{ мл}$$

$$X = \frac{2,48 \cdot 100}{30} = 8,266 = 8,27 \text{ мл}$$

В мерную колбу на 100 мл отмериваем 8 или 10 мл 30% раствора тиосульфата натрия, разбавляем водой до метки (например) 10 мл.

4. Титрование. В конусную колбу из мерной колбы отмеривают точный объем (например 5 мл), добавляют 5 кап. раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором йода до посинения раствора.

	V_1	V_2	V_3
V_{J_2}			
$V \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	5	5	5

$$V_{\text{ср.}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

5. Расчеты.

$$\% \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \frac{T_{J_2 / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot K \cdot V_{J_2} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{a \cdot V_{\text{п.М}}}$$

$$\% \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \frac{0,0248 \cdot K \cdot V_{J_2} \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 5} = 4,96 \cdot V_{J_2}$$

$$T_{J_2 / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{J_2} \cdot \text{Э}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 248}{1000} = 0,0248 \text{ г/мл}$$

$$V_{J_2} = \frac{30}{4,96} = 6,05 \text{ мл.}$$

Пример 2. Проверить концентрация ~ 5% раствора йода.

Этот раствор титруем способом отдельных навесок, т.к. концентрация маленькая и Э J_2 большое число.

1. Выбор метода и рабочего раствора. Метод йодометрии, рабочий раствор 0,1 н. натрия тиосульфат
2. Выбор индикатора и без индикатора.
3. Расчет навески, т.к. мерная колба не используется, то расчет навески производим следующим образом.

$$\% J_2 = \frac{T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / J_2} \cdot K \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 100}{a}$$

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / J_2} = \frac{T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \text{Э}_{J_2}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 126,9}{1000} = 0,01269$$

Поставим имеющиеся значения:

Например: раствора тиосульфата натрия расходуется 5 мл

$$5\% = \frac{0,01269 \cdot 1 \cdot 5 \text{ мл} \cdot 100}{X}$$

$$5x = 6,345 \quad x = 1,269 \text{ т.е. навеска } 1 \text{ мл}$$

4. Титрование. В конусную колбу отмериваем 1 мл 5% раствора йода и титруем 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора йода.

	V_1	V_2	V_3
$V \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$			
$V \text{ J}_2$	1	1	1

$$V \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

5. Расчеты.

$$\% \text{ J}_2 = \frac{T \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{J}_2 \cdot K \cdot V \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 100}{a}$$

$$\% \text{ J}_2 = \frac{0,01269 \cdot 1 \cdot V \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 100}{1} = 1,269 \cdot V \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$V \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{5}{1,269} = 3,94 \quad 4 \text{ мл}$$

На 1 мл 5% йода уйдет около 4 мл титранта тиосульфата натрия.

Условия йодометрического титрования.

1. Чтобы реакция между окислителем и йодидом калия протекала практически до конца, ее нужно проводить в кислой среде.
2. Титрование ведут на холоду, так как при нагревании йод может частично улетучиться, а также потому, что с повышением температуры понижается чувствительность крахмала как индикатора.
3. Титрование нельзя проводить в сильнощелочной среде, так как йод реагирует со щелочью. Необходимо следить за тем, чтобы pH раствора не превышал 9,0.
4. При определении окислителя необходимо применять значительный избыток йодида калия. Растворимость йода в воде мала, а избыток калия йодида способствует растворению выделившегося при реакции йода. Кроме того, избыток калия йодида способствует ускорению реакции между ионами йодида и окислителем.
5. Скорость реакции между йодидом калия и окислителем недостаточно велика, поэтому к титрованию выделившегося йода приступают не сразу, а по истечении некоторого времени после прибавления окислителя.

6. При стоянии перед началом титрования реакционную смесь необходимо сохранять в затемненном месте, т.к. на свету ускоряется окисление йодида иона в J_2 кислородом воздуха.

Контрольные вопросы.

1. Какая реакция лежит в основе метода йодометрии?
2. Опишите принцип определения окислителей методом йодометрии.
3. Как готовят раствор тиосульфата натрия?
4. Напишите уравнение реакции, которая протекает при титровании тиосульфата натрия раствора йода.
5. Напишите реакцию взаимодействия дихромата калия с йодидом калия.
6. Определить количество йода в растворе, если на титрование пошло 10,30 мл тиосульфата натрия. ($T_{Na_2S_2O_3/J_2} = 0,0129$ Ответ 0,1329)