

Тема 3.3.: Методы окислительно-восстановительные. Метод броматометрии.

План:

1. Броматометрия. Рабочий раствор метода. Стандартный раствор.
2. Химические реакции, лежащие в основе метода.
3. Условия титрования.
4. Способы фиксации эквивалентной точки.
5. Применение в фармацевтическом анализе.

Вопрос №1.

Броматометрия – метод окислительно-восстановительного титрования, при котором в качестве рабочего раствора используется бромат калия KBrO_3 .

Рабочий раствор - 0,1н. раствор KBrO_3

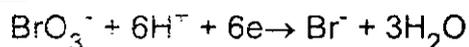
Бромат калия – химически чистое вещество. Из него готовят рабочий раствор с приготовленным титром. Водный раствор бромата калия устойчив при хранении, не изменяет свой титр в течение длительного времени, до 6 месяцев. При необходимости все же проверить концентрацию бромата калия применяют йодометрическое титрование, по способу заместительного (косвенного) титрования. Для этого добавляют к подкисленному раствору бромата иодид калия, при этом выделяется свободный йод:



Выделившийся йод титруют тиосульфатом натрия.

Вопрос №2.

В основе метода лежит реакция:



Из схемы восстановления брома видно, что фактор эквивалентности бромата калия равен 1/6. Эквивалентная молярная масса его $M_{\text{Э}}(\text{KBrO}_3) = 167,001:6 = 27,833 \text{ г/моль}$.

Вопрос №3.

Условия титрования:

- 1) Температура реакции (скорость реакции при окислении броматом калия недостаточно высока, поэтому титрование ведут при нагревании раствора до 80°C)
- 2) Титрование ведут в кислой среде.

Вопрос №4.

При титровании раствором бромата калия фиксирование точки эквивалентности производят методами:

- а) безиндикаторным
- б) индикаторными

Бромат ионы BrO_3^- в процессе титрования восстанавливаются в ионы Br^- . Когда титрование окончено, избыток бромата BrO_3^- (лишняя капля) вступает в реакцию с ионами бромидов Br^- , при этом выделяется бром:



Свободный, непрореагировавший, бром Br_2 можно заметить по появлению желтой окраски. При хорошем освещении и достаточной концентрации бромата калия титрование можно *проводить без индикатора*. Однако точку эквивалентности достаточно точно фиксировать нельзя.

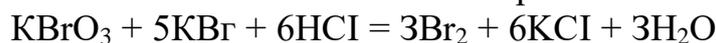
Для повышения четкости и точности определения конца титрования применяют *специальные необратимые индикаторы* (азокрасители) метиловый оранжевый и метиловый красный. В точке эквивалентности выделившийся свободный бром разрушает индикатор и раствор обесцвечивается. Окраска индикатора не восстанавливается, так как окисление этих индикаторов необратимо. Окраска может исчезнуть раньше достижения точки эквивалентности, особенно если слишком быстро добавлять бромат. Поэтому к концу титрования рекомендуется добавлять еще несколько капель индикатора.

Вопрос №5.

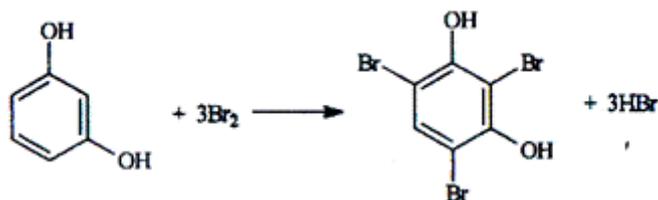
Броматометрия (бромат-бромидный метод)

Титрованный раствор бромата калия применяется не только как титрант, но и как составная часть бромат-бромидной смеси (смесь с KBr), используемой для анализа многих органических соединений методом бромирования. Реакция бромирования идет с требуемой скоростью при подкислении раствора и добавлении избытка бромат-бромидной смеси.

Прибавление отмеренного количества точно приготовленного раствора бромата приводит к образованию эквивалентного количества брома:

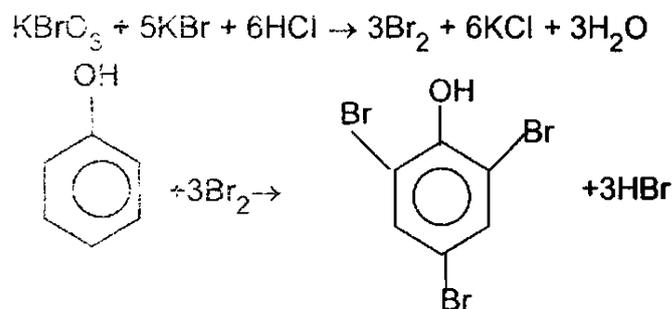


Свободный бром в момент выделения бромует органические соединения, находящиеся в определяемом растворе:



В методах бромирования используют прямое, косвенное (титрование заместителя) и обратное титрование.

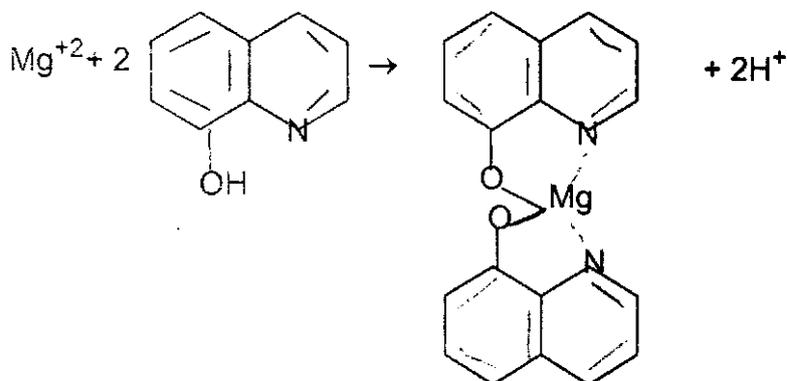
Например, при определении фенола применяется прямое титрование. К раствору фенола добавляют калия бромид, хлороводородной кислоты индикатор метиловый красный и титруют раствором бромата калия до обесцвечивания индикатора.



2,4,6 трибромфенол
 $Z = M/6$

Так определяют фенол, резорцин, анилин, производные анилина, окси-и аминопроизводные бензола.

Метод бромирования можно использовать при косвенном анализе многих металлов: магния, алюминия, меди, кадмия, цинка, применяя 8-оксихинолин. Определяемый металл сначала осаждают 8-оксихинолином.



Отфильтрованный и промытый осадок растворяют в хлороводородной кислоте и титруют раствором бромата в присутствии бромида калия.

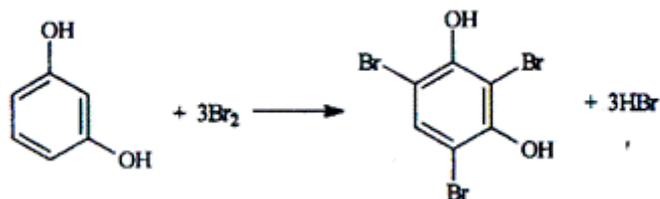
В фармацевтическом анализе метод бромирования часто применяют в сочетании с методом иодометрии; способ «титрование заместителя» дает возможность связать эти методы. Их используют при количественном определении салициловой кислоты и ее солей, некоторых сульфаниламидных препаратов, тимола, резорцина, стрептоцида. Количественные определения, проводимые этим способом, основаны на реакциях бромирования органических соединений и йодометрическом определении не вошедшего в реакцию брома.

При определении протекают четыре химические реакции:

1. Реакция взаимодействия бромида калия с броматом калия в кислой среде:
 $KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$.

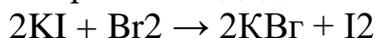
2. Реакция бромирования органического соединения.

Рассмотрим эту реакцию на примере взаимодействия резорцина с бромом.



Так как титрованный раствор $KBrO_3$ прибавляется в избытке со стрептоцидом реагирует только эквивалентное ему количество брома - часть же брома остается в растворе.

3. Реакция взаимодействия избытка брома с иодидом калия:



Эта реакция происходит после добавления к определяемому раствору иодида калия.

4. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия.

При количественном определении этим методом добавляется хлороформ, что способствует более точному и четкому определению конца титрования.