

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Иодатометрия

Титрант – 0,1 М раствор иодата калия KIO_3

Готовят по точной навеске

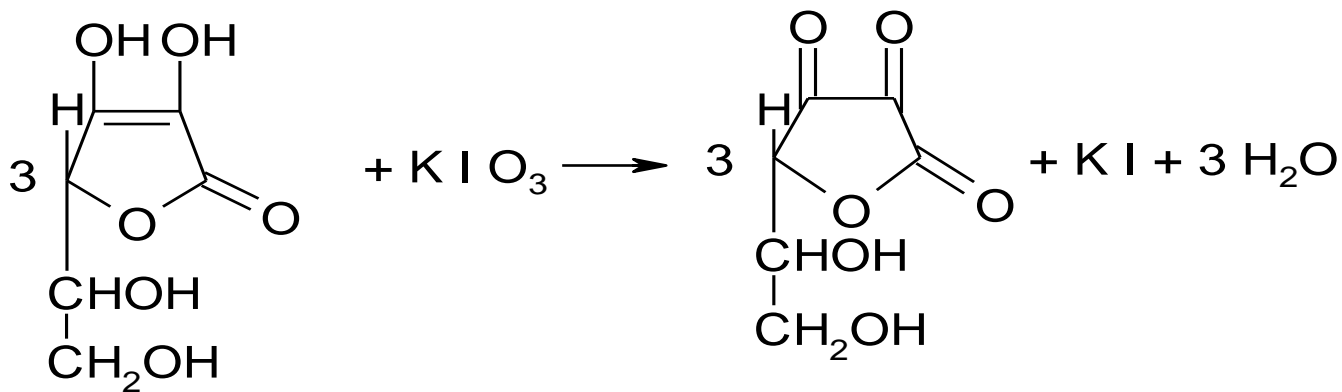


$$f=1/6$$

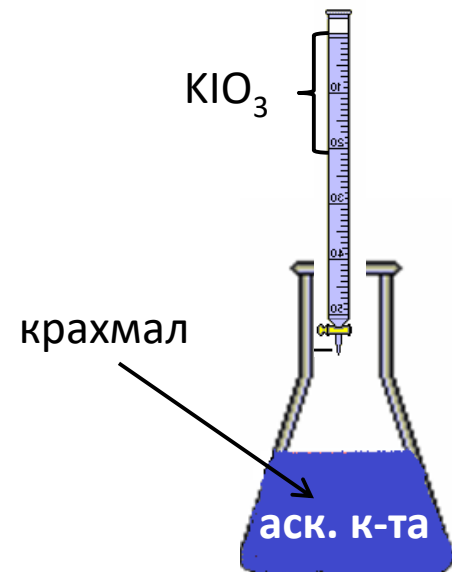
$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{KIO}_3) = M(\text{KIO}_3)/6$$

Применение иодатометрии

1. Количественное определение аскорбиновой кислоты



Индикатор – крахмал

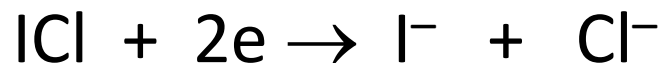




$$T(\text{KIO}_3 / \text{аск. к.}) = \frac{\text{СЭКВ}(\text{KIO}_3) \cdot \text{МЭКВ}(\text{аск. к.})}{1000}$$

Иодхлорметрия

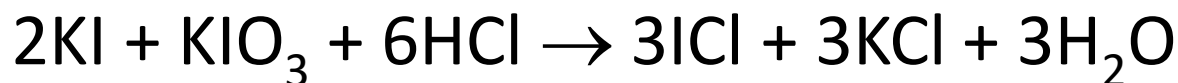
Титрант – 0,1 М раствор йодмоноклорида ICl



$$M_{\text{экв}}(\text{ICl}) = M(\text{ICl})/2$$

Титрование проводят в кислой, нейтральной или слабощелочной среде

Получают смешиванием строго рассчитанных количеств KI и KIO₃ в солянокислой среде

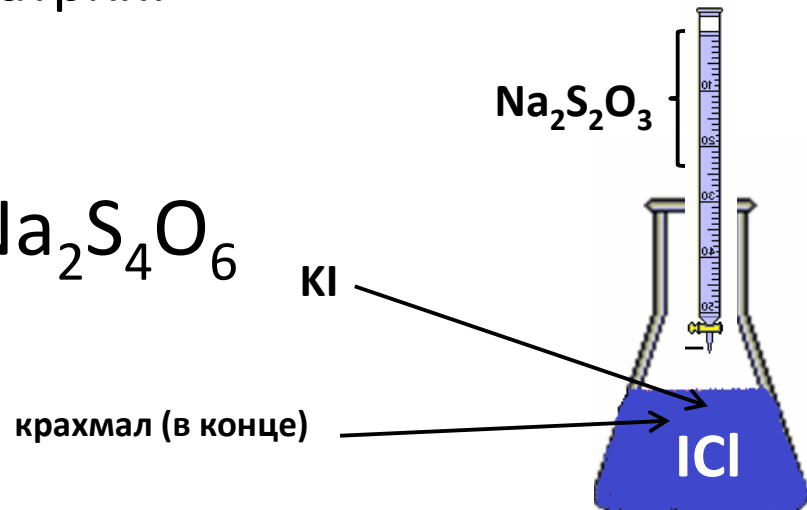
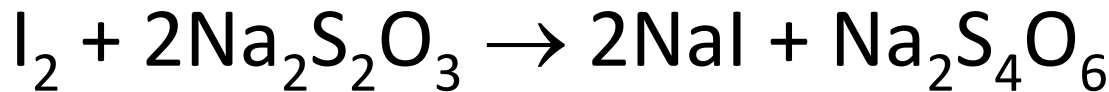


Для проверки к смеси добавляют хлороформ:

Если органический слой фиолетовый, то в растворе недостаток KIO_3 (I_2 окрашивает хлороформ) \rightarrow добавляют 1 % раствор KIO_3 до обесцвечивания.

Если органический слой бесцветный, то в растворе избыток KIO_3 \rightarrow добавляют по каплям 1% раствор KI до слабо-розовой окраски.

Проводят стандартизацию по стандартному раствору тиосульфата натрия.

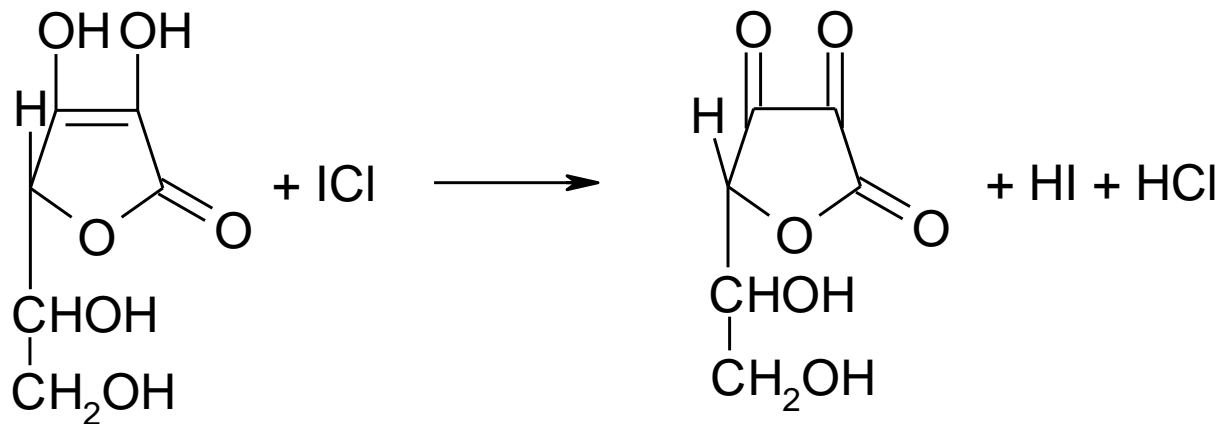


$$C_{\text{экв}}(\text{ICl})_{\text{практ}} = \frac{C_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{ICl})}$$

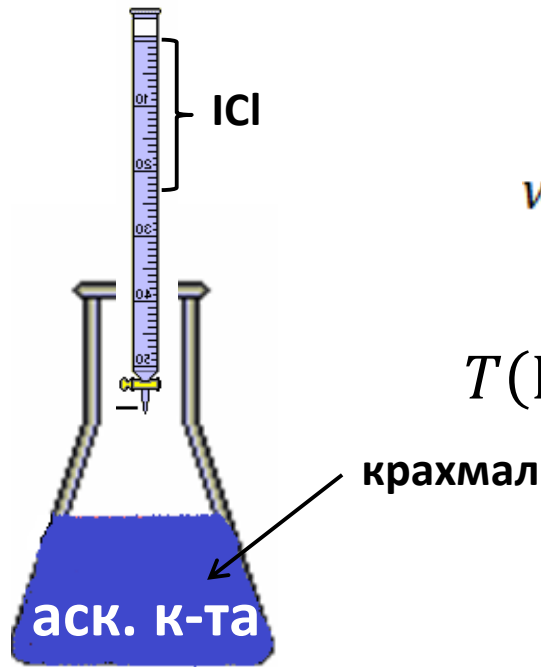
$$K(\text{ICl}) = \frac{C_{\text{экв}}(\text{ICl})_{\text{практ}}}{C_{\text{экв}}(\text{ICl})_{\text{теор}}}$$

Прямая иодхлорметрия

1. Количественное определение кислоты аскорбиновой



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

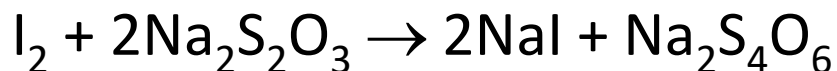
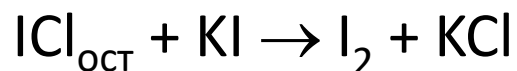
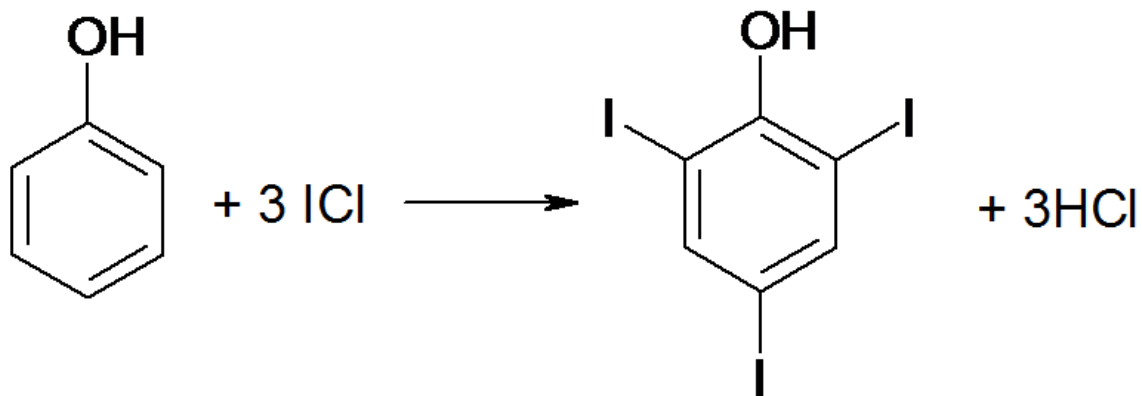


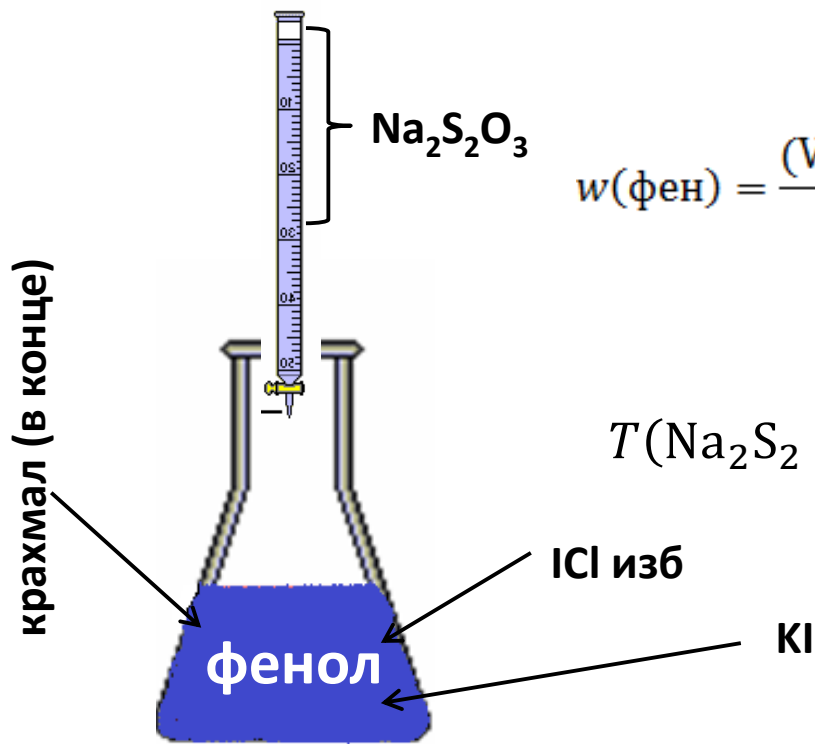
$$w(\text{аск. к.}) = \frac{V(\text{ICl}) \cdot K \cdot T(\text{ICl} / \text{аск. к.})}{a(\text{аск. к.})} \cdot 100 (\%)$$

$$T(\text{ICl} / \text{аск. к.}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{ICl}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{аск. к.})}{1000}$$

Обратное титрование

1. Количественное определение фенола

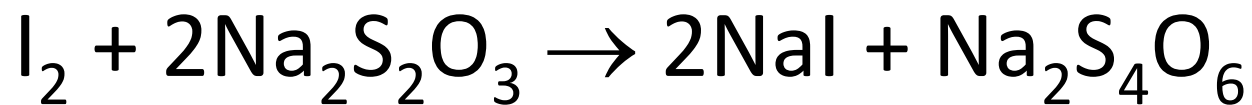
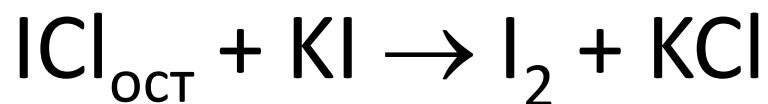
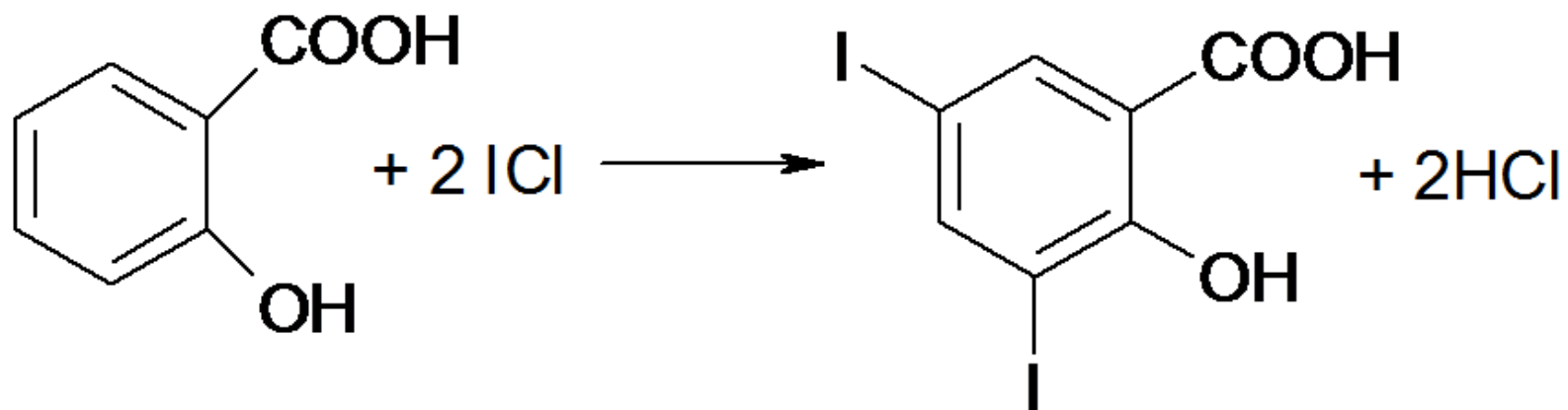




$$w(\text{фен}) = \frac{(V(\text{I}_2) \cdot K - V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot K) \cdot T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{фен})}{a(\text{фен})} \cdot 100 (\%)$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{фен}) = \frac{C_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{экв}}(\text{фен})}{1000}$$

2. Количественное определение салициловой кислоты



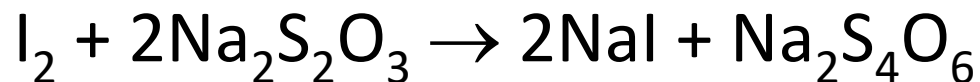
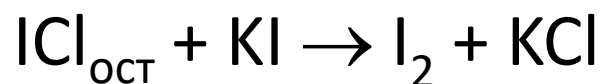
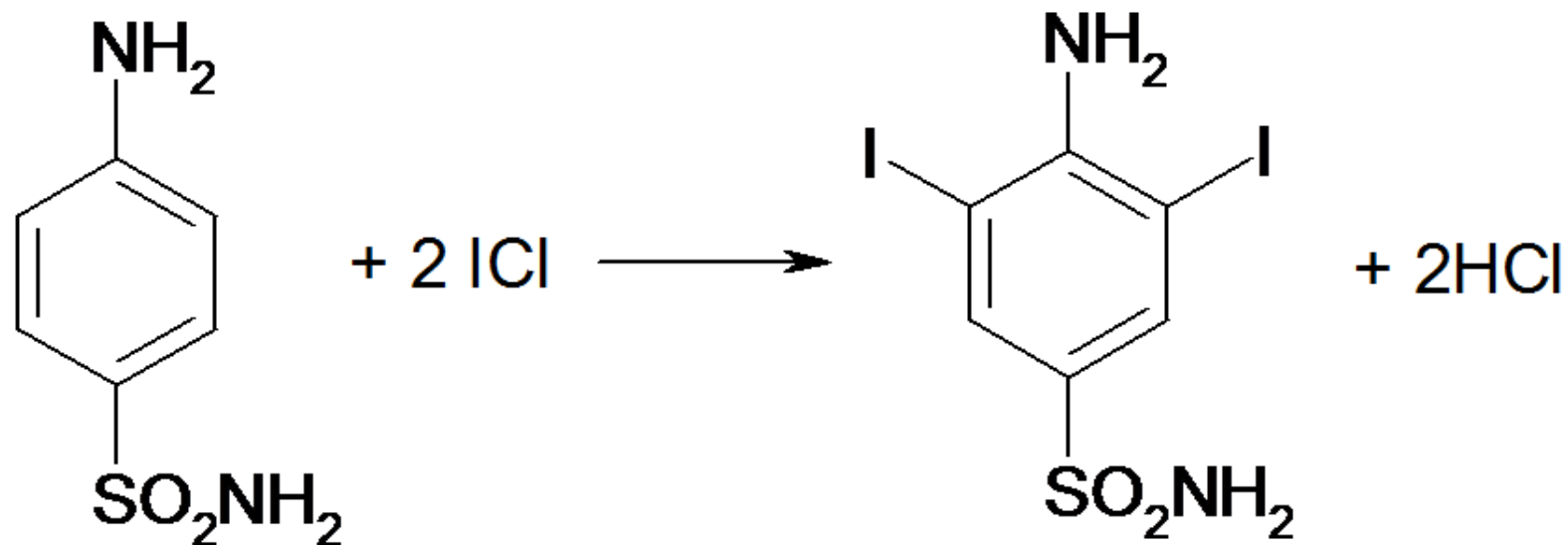
f=?

m=?

w=?

T=?

3. Количественное определение стрептоцида



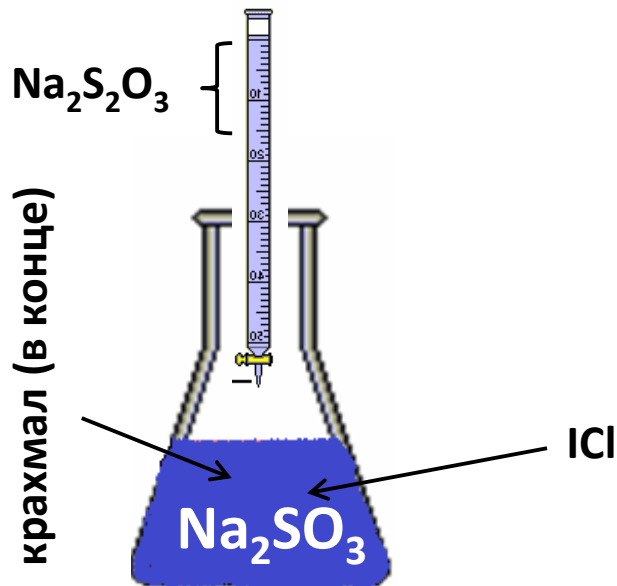
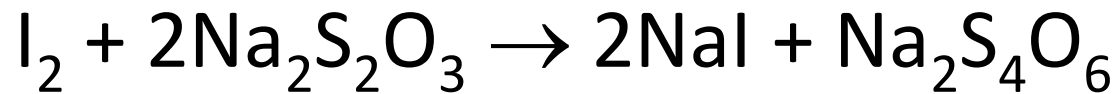
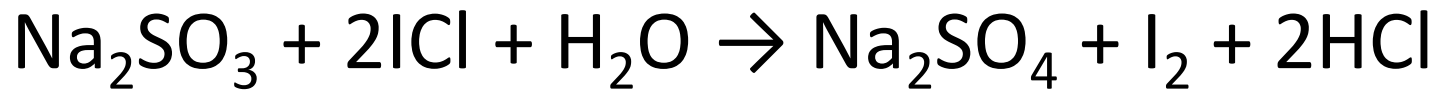
f=?

m=?

w=?

T=?

Косвенное титрование



$m=?$

$w=?$

$T=?$

Броматометрия

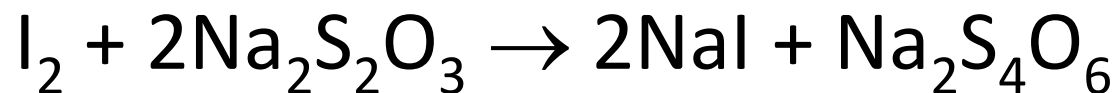
Титрант – 0,1 моль/л раствор KBrO_3

Можно приготовить по точной навеске



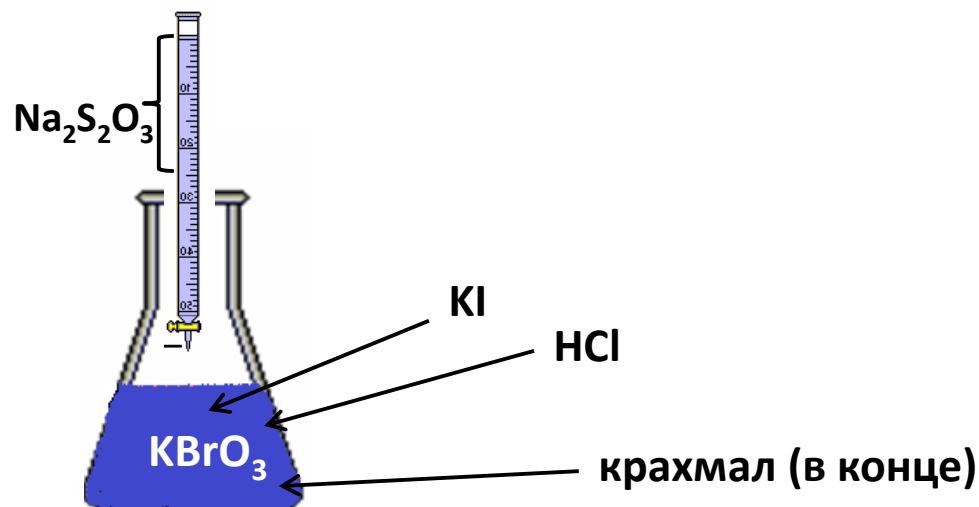
$$M_{\text{экв}}(\text{KBrO}_3) = M(\text{KBrO}_3)/6$$

Стандартизация



С пр=?

К=?



Применение

Количественное определение As_2O_3 , олова (II), железа (II), пероксида водорода и др.

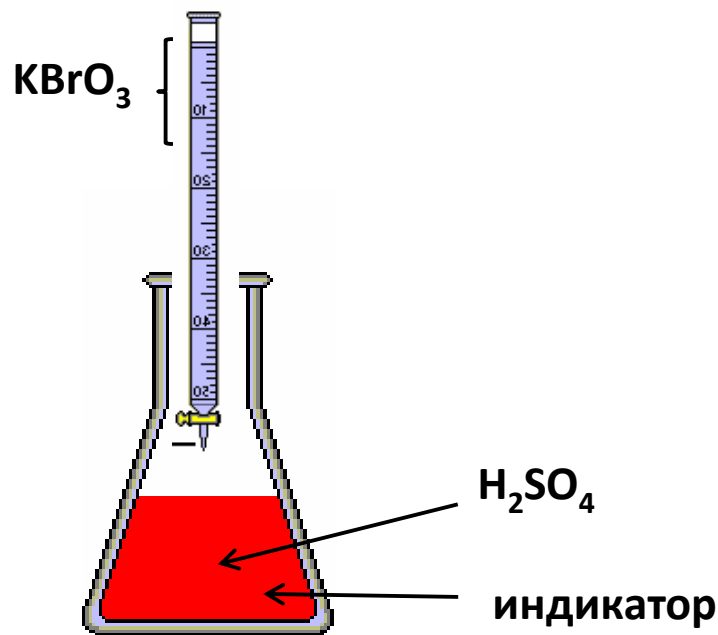
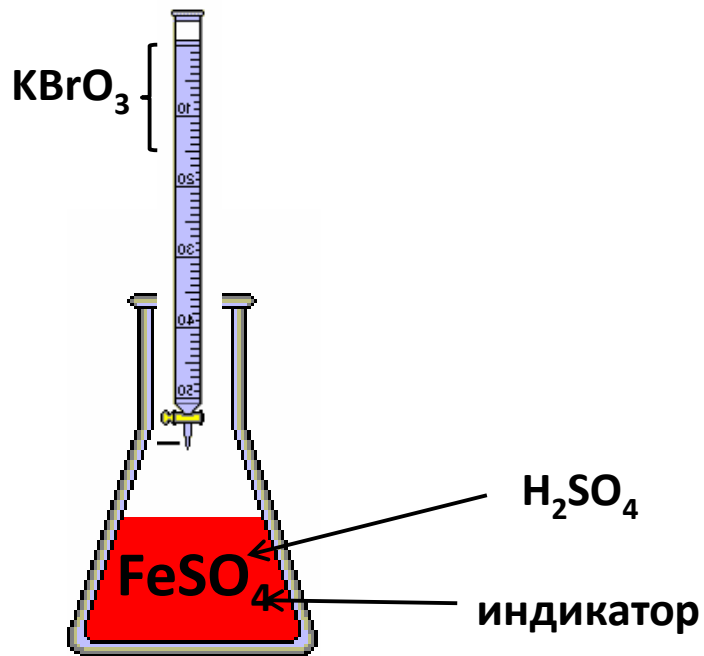
$\text{KBrO}_3 + 6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KBr} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
Индикаторы – метиловый оранжевый, метиловый красный, нейтральный красный (в кислой среде красный).

В ТЭ: $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Бром вступает в реакцию с индикатором, раствор обесцвечивается

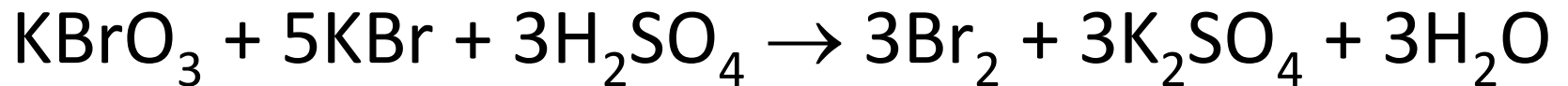
$$m(\text{FeSO}_4) = (V_{\text{оп}}(\text{KBrO}_3) - V_{\text{к.оп}}(\text{KBrO}_3)) \cdot K \cdot T(\text{KBrO}_3 / \text{FeSO}_4)$$

проводят контрольный опыт



Бромометрия

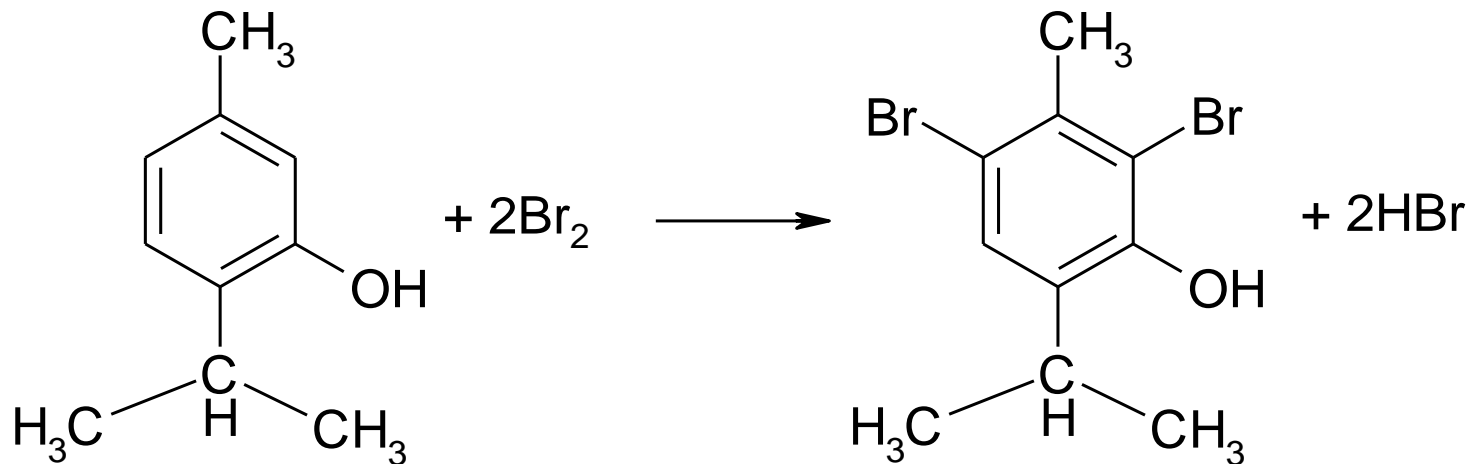
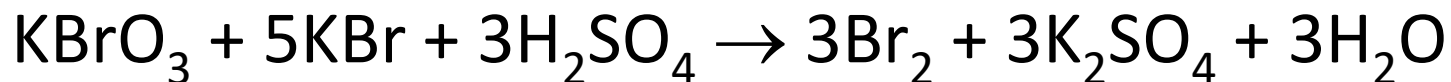
Титрант – раствор брома, получают из бромат-бромидной смеси



Из бюретки добавляют стандартный раствор бромата калия

Прямое титрование

1. Количественное определение тимола

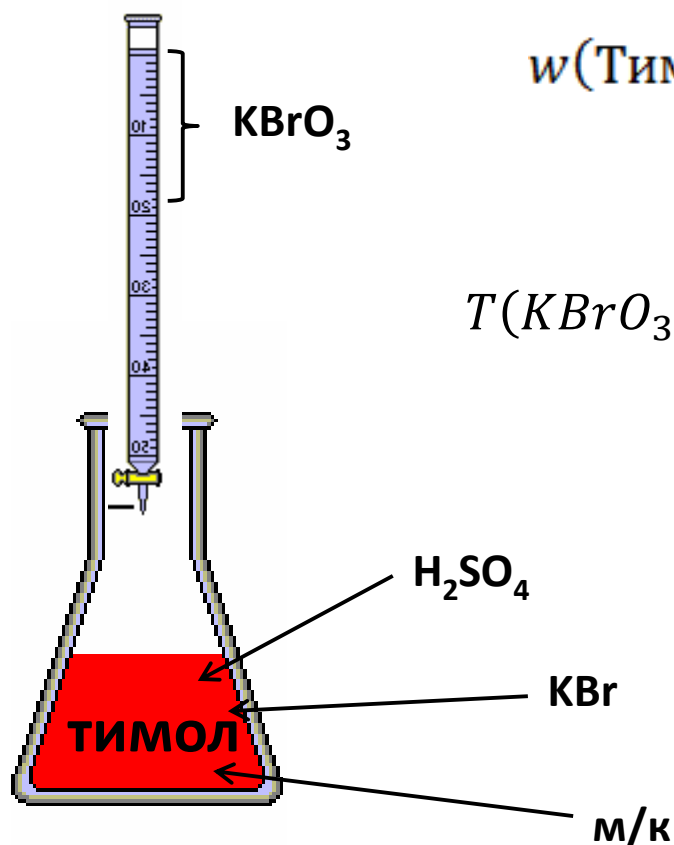


Индикатор – метиловый красный (до обесцвечивания)

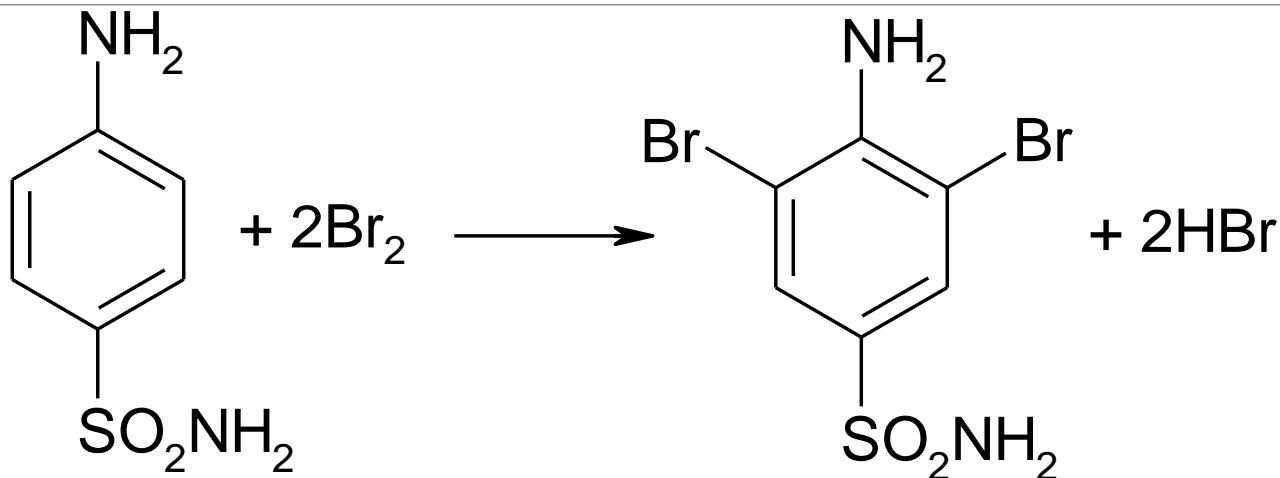
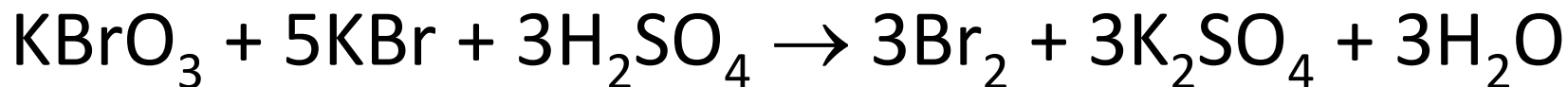
$$m(\text{Тим}) = V(\text{KBrO}_3) \cdot K \cdot T(\text{KBrO}_3/\text{Тим})$$

$$w(\text{Тим}) = \frac{V(\text{KBrO}_3) \cdot K \cdot T(\text{KBrO}_3/\text{Тим})}{a(\text{Тим})} \cdot 100 (\%)$$

$$T(\text{KBrO}_3/\text{Тим}) = \frac{C_{\text{экв}}(\text{KBrO}_3) \cdot M_{\text{экв}}(\text{Тим})}{1000}$$



2. Количественное определение стрептоцида



Индикатор – метиловый красный



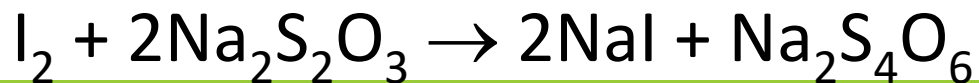
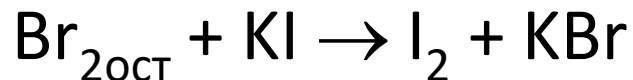
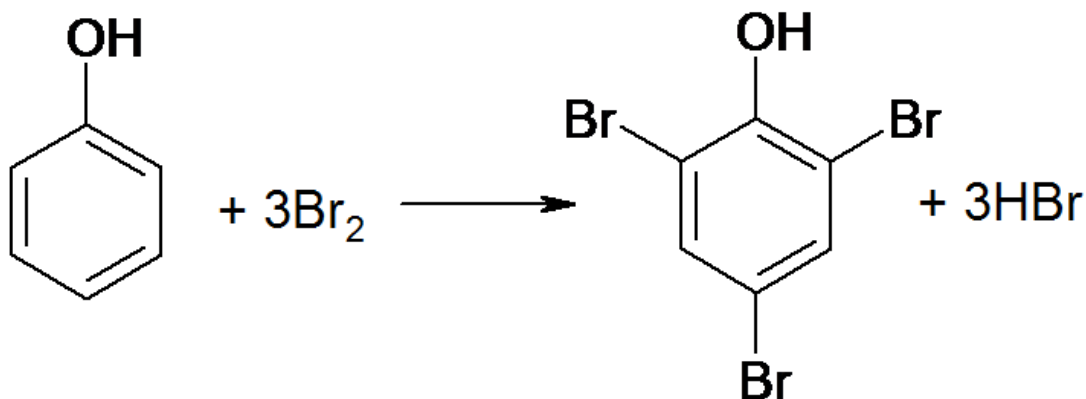
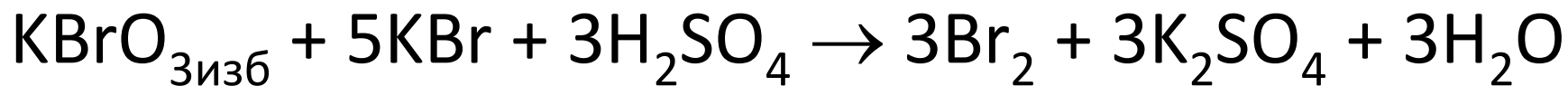
m=?

w=?

T=?

Обратное титрование

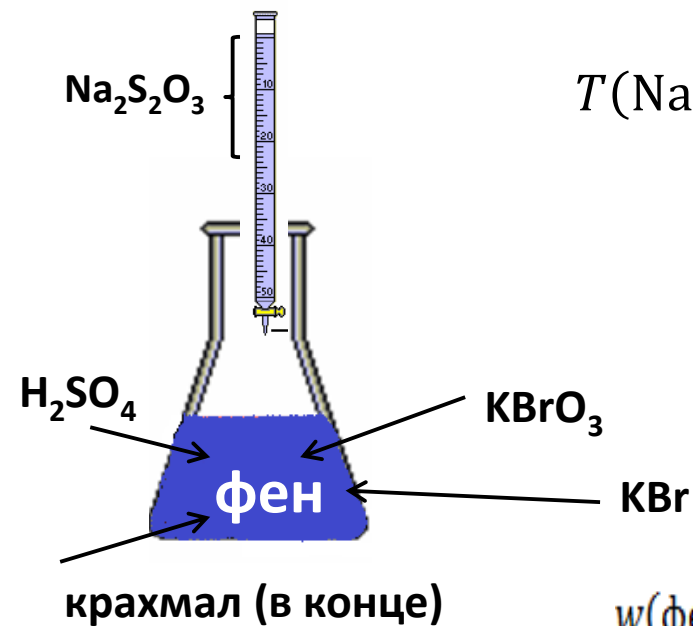
1. Количественное определение фенола





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

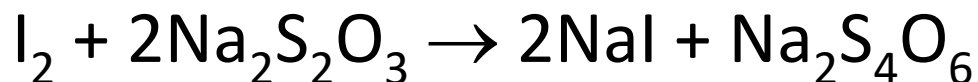
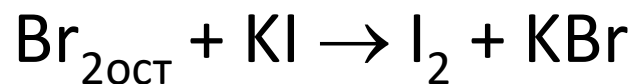
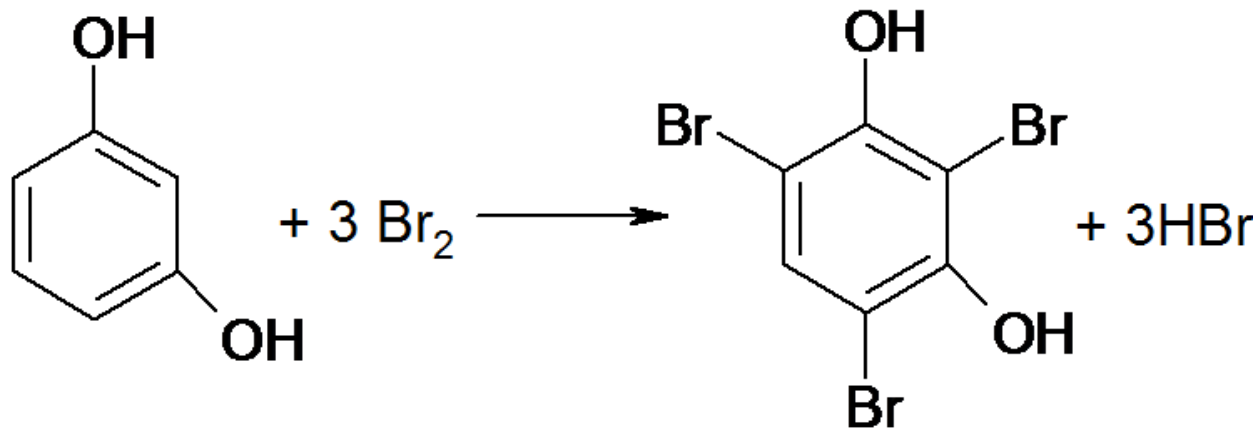
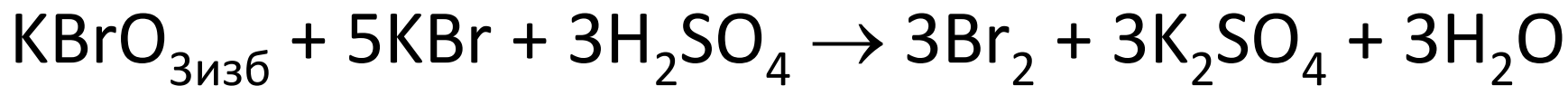
$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{фен}) = \frac{С_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{фен})}{1000}$$



если проводится контрольный опыт

$$w(\text{фен}) = \frac{(V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{\text{к.оп}} - V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{\text{оп}}) \cdot K \cdot T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{фен})}{a(\text{фен})} \cdot 100 (\%)$$

2. Количественное определение резорцина

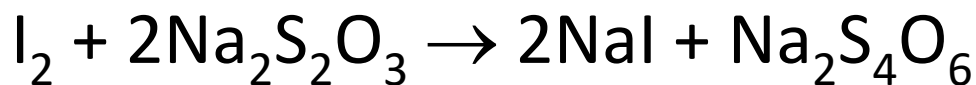
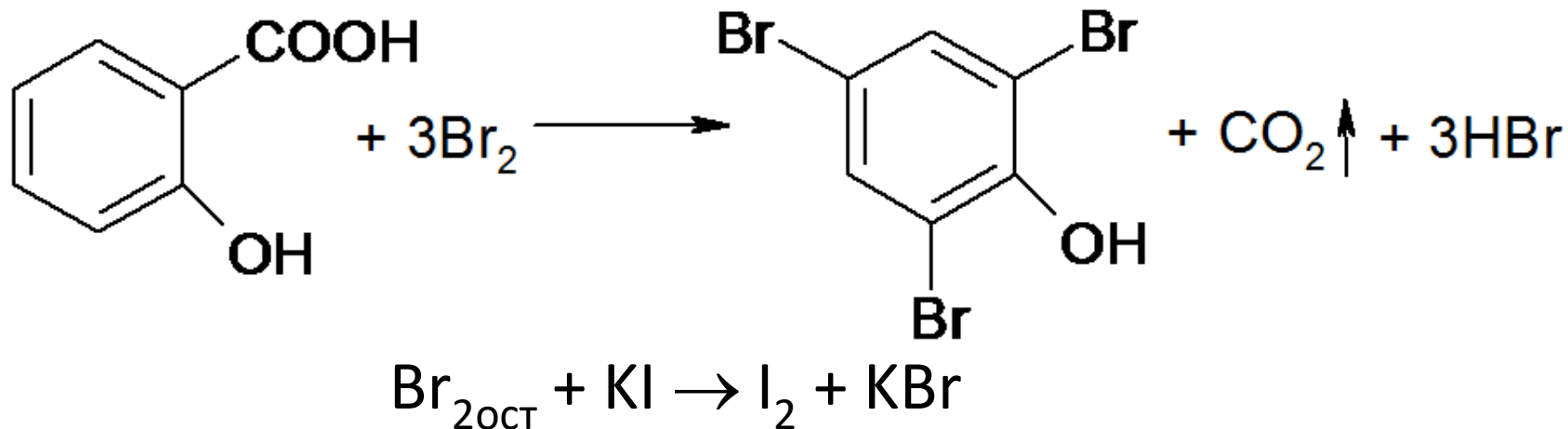
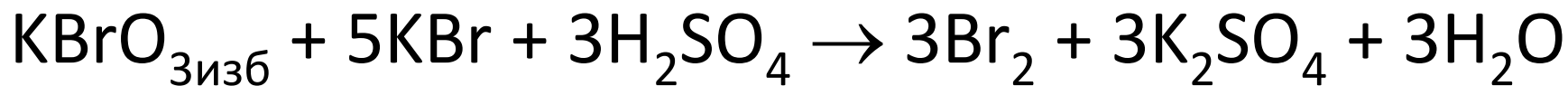


m=?

w=?

T=?

3. Количественное определение кислоты салициловой

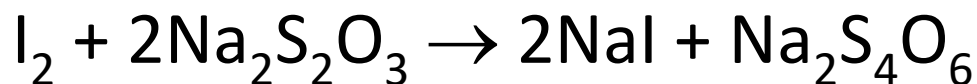
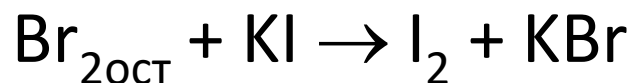
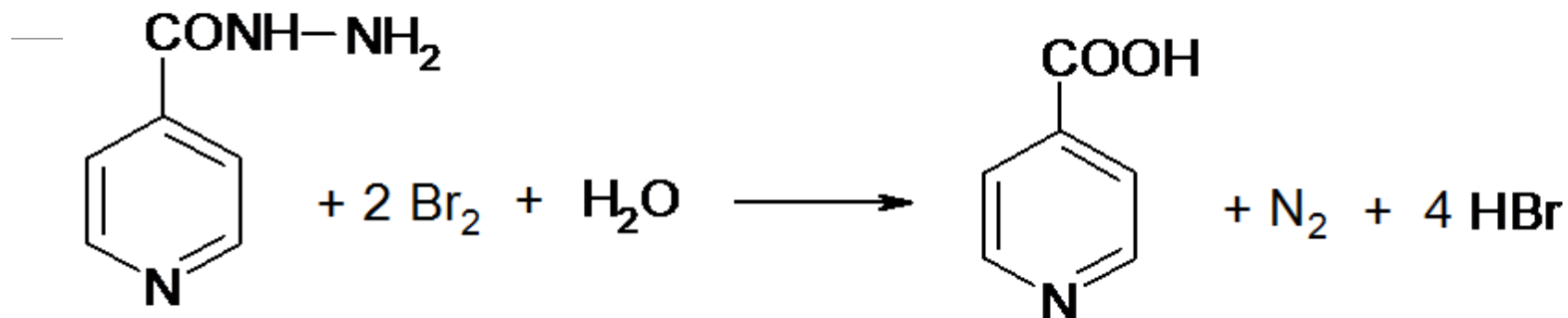
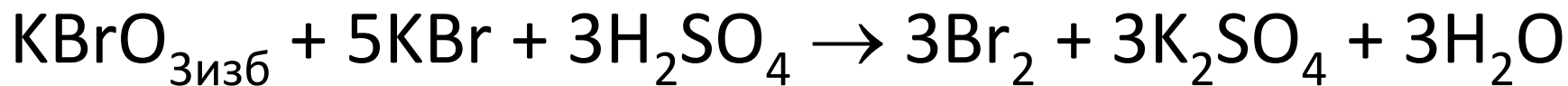


m=?

w=?

T=?

4. Количественное определение изониазида



m=?

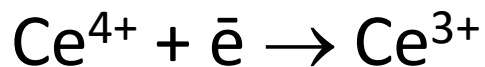
w=?

T=?

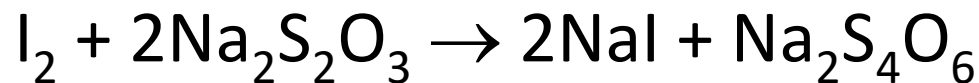
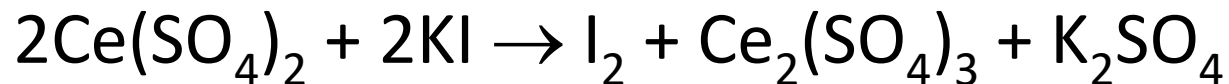
Цериметрия

Титрант – 0,1 М и 0,01 М сернокислые

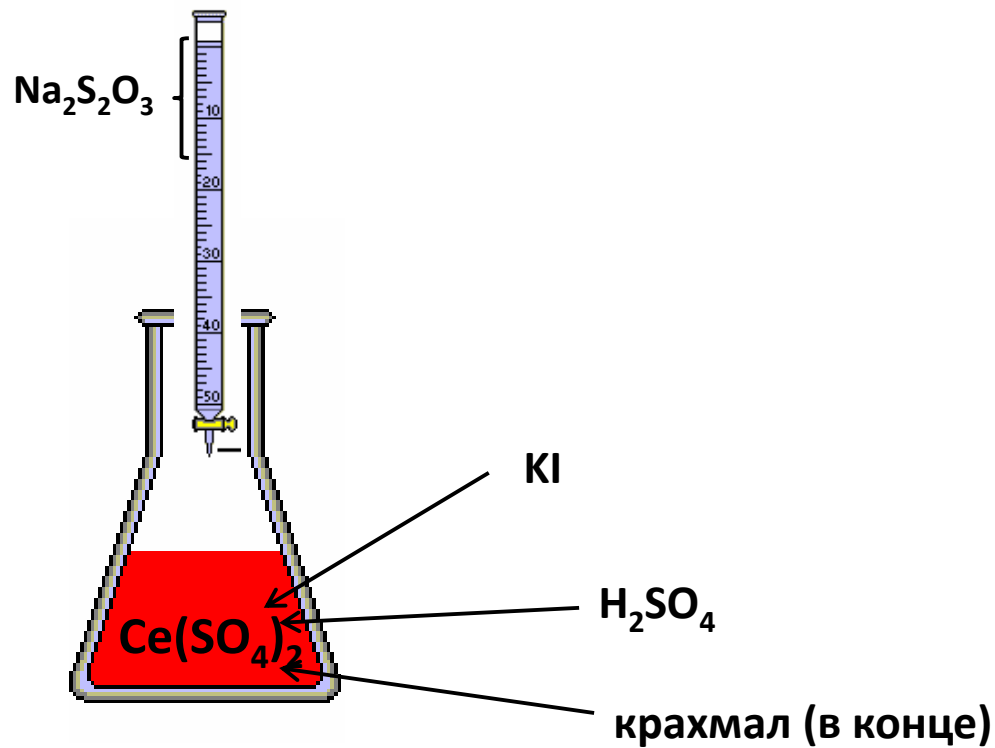
растворы $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$



Готовят титрант приблизительно нужной концентрации. Стандартизация - иодометрически:



Стандартизация



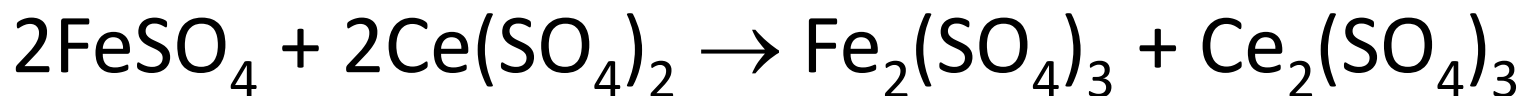
C пр=?
K=?

Индикаторы

1. ферроин (красный-зеленый),
дифениламин (бесцветный-фиолетовый)
2. физико-химическими методами
(потенциометрически)

Применение

1. Количественное определение железа(II) сульфата

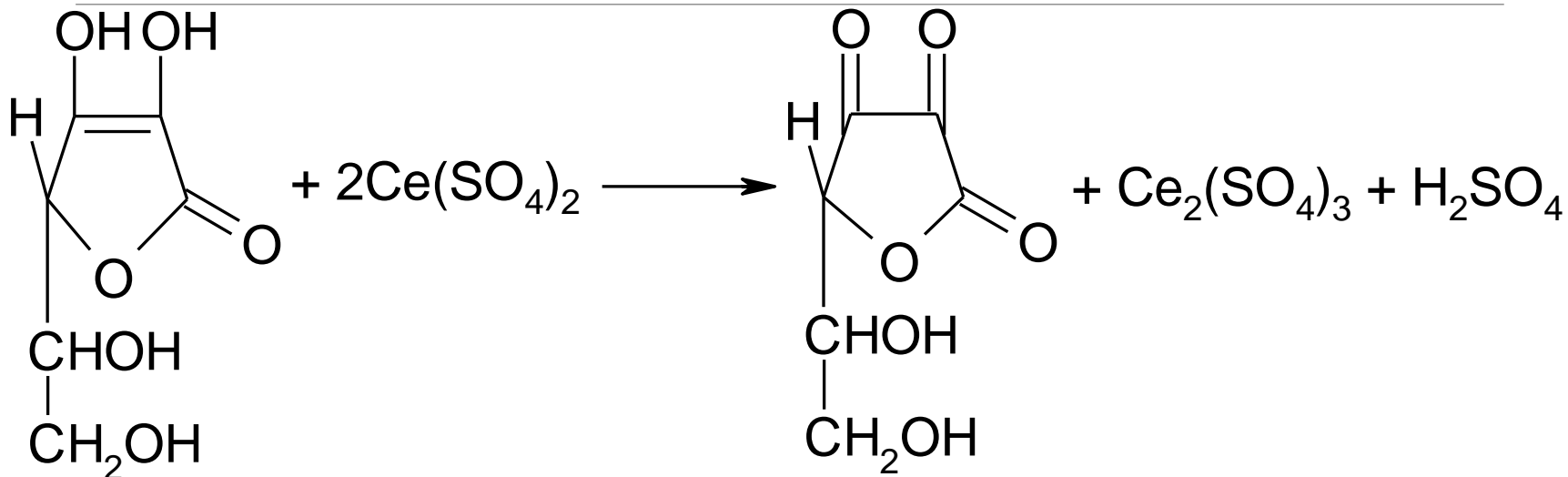


m=?

w=?

T=?

2. Количественное определение аскорбиновой кислоты



$m=?$

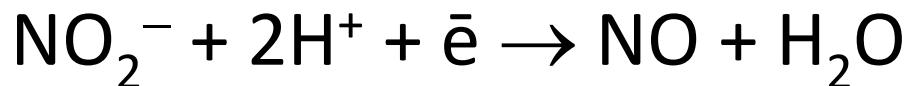
$w=?$

$T=?$

Нитритометрия

Применяется для количественного определения соединений, содержащих первичную и вторичную ароматическую аминогруппу, гидразидов, ароматических нитросоединений

Титрант - 0,1 М или 0,05 М раствор NaNO_2

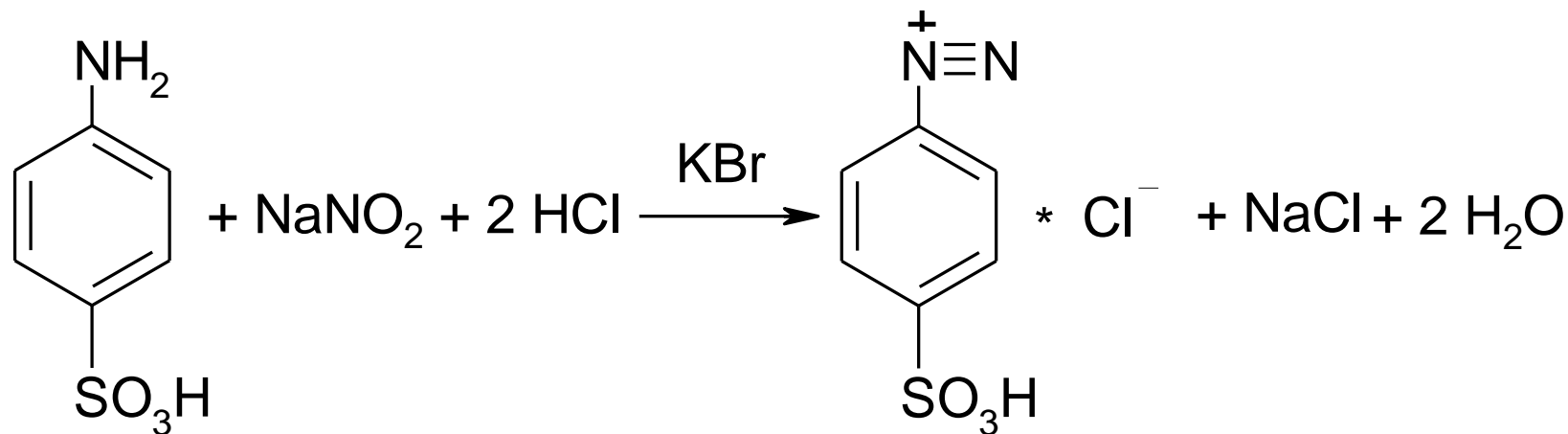


$$M_{\text{экв}}(\text{NaNO}_2) = M(\text{NaNO}_2)/1$$

Приготовление раствора титранта

По точной навеске приготовить нельзя

Стандартизация по сульфаниловой кислоте



$$C_{\text{экв}}(\text{NaNO}_2)_{\text{практ}} = \frac{C(\text{s. ac.}) \cdot V(\text{s. ac.})}{V(\text{NaNO}_2)}$$

$$K(\text{ICl}) = \frac{C(\text{NaNO}_2)_{\text{практ}}}{C(\text{NaNO}_2)_{\text{теор}}}$$

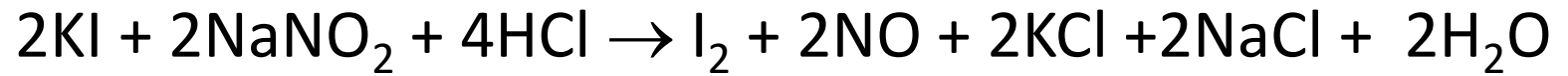
Условия

1. Титрование проводят в кислой среде;
2. $t < 15-20$ °С (для предотвращения разложения соли диазония);
3. KBr – катализатор
4. Титрование ведут медленно, предварительно рассчитав теоретический конец титрования
5. Параллельно проводят контрольный опыт

Определение КТТ

1. Внутренние индикаторы: тропеолин 00 (красный – желтый); смесь тропеолин 00 с метиленовым синим (красно-фиолетовый – голубой); нейтральный красный (красно-фиолетовый – синий)
2. Внешние индикаторы – йодкрахмальная бумага (фильтровальная бумага, пропитанная водными растворами крахмала и калия иодида).

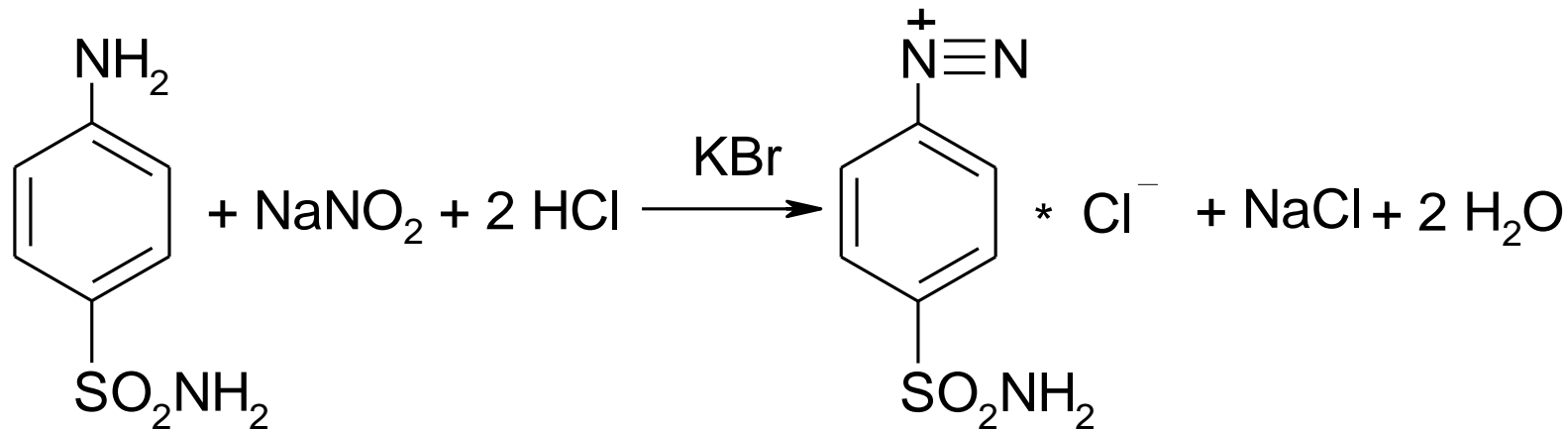
Титрование проводят до появления синего пятна



3. Потенциометрически

Применение

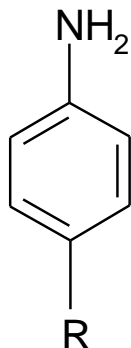
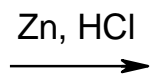
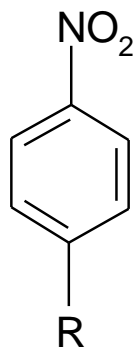
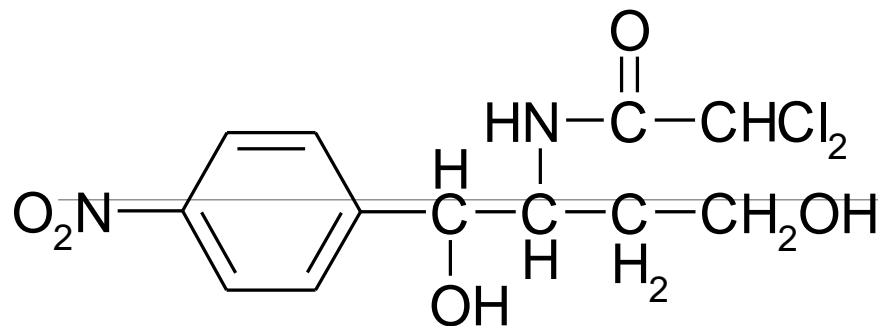
1. Количественное определение стрептоцида



$$m(\text{Стр}) = (V_{\text{NaNO}_2^{\text{оп}}} - V_{\text{NaNO}_2^{\text{к.о.}}}) \cdot K \cdot T_{\text{NaNO}_2} / \text{Стр}$$

w -?
 T -?

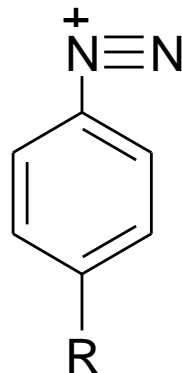
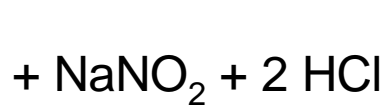
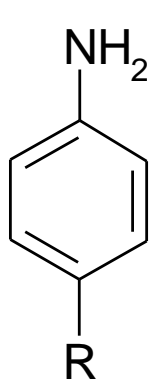
2. Количественное определение хлорамфеникола



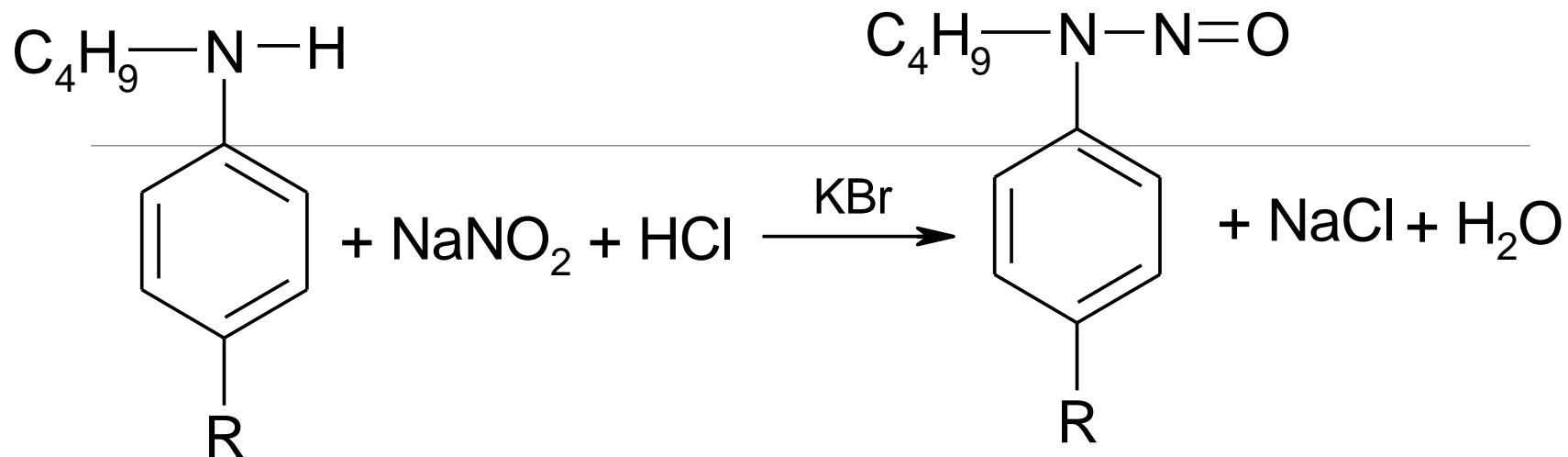
m-?

w-?

T-?



3. Количественное определение дикаина



m-?

w-?

T-?

Кривые окислительно-восстановительного титрования

Кривые ОВТ

Графическое представление изменения потенциала раствора в зависимости от объема (концентрации) прибавленного титранта

Пример. Рассчитать и построить кривую титрования соли Fe (II) раствором перманганата калия, если

$$E^{\circ} (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,77 \text{ В};$$

$$E^{\circ} (\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}) = + 1,51 \text{ В}$$



До ТЭ в растворе - Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}

Потенциал системы будет определяться парой восстановителя $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E = E^{\circ} + 0,059/1 \lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

В ТЭ:

$$E = (mE^{\circ}_{\text{В-ля}} + nE^{\circ}_{\text{ОК-ля}}) / (m + n)$$

За ТЭ в растворе - Fe^{3+} , MnO_4^- и Mn^{2+}

Потенциал будет определяться парой окислителя $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$:

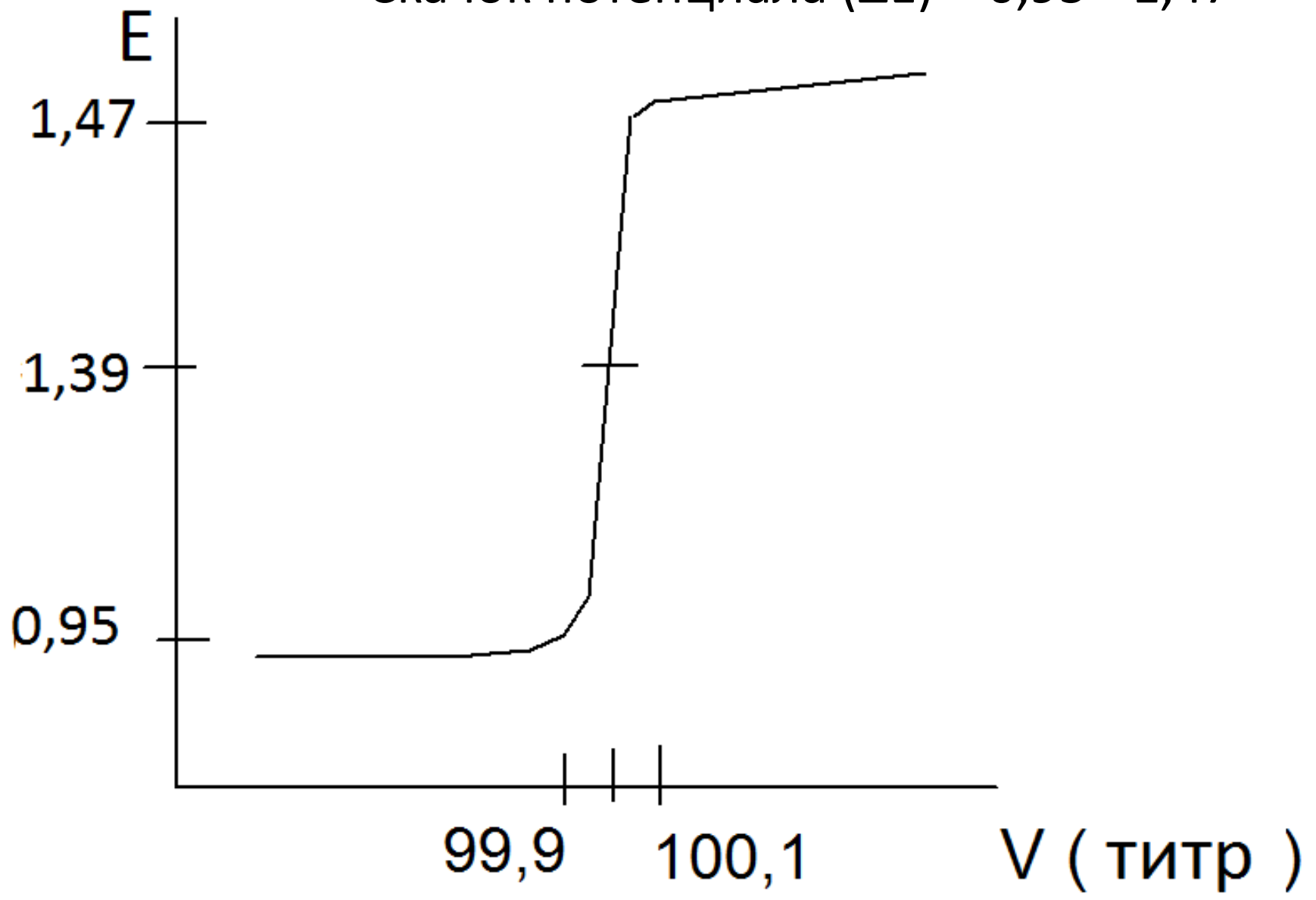
$$E = E^\circ + 0,059/5 \lg[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8/[\text{Mn}^{2+}]$$

Пусть концентрация ионов водорода равна 1 М

Доб-но	От-но	$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$\lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$E = E^\circ + 0,059/1$
KMnO_4^-	в %			$\lg [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$
9	9	$9/91 \approx 10^{-1}$	-1	$0,77 - 0,059 = 0,71\text{В}$
50	50	$50/50 = 1$	0	$0,77\text{ В}$
99	99	$99/1 \approx 10^2$	2	$0,77 + 0,059 \cdot 2 = 0,89\text{В}$
99,9	99,9	$99,9/0,1 \approx 10^3$	3	$0,77 + 0,059 \cdot 3 = 0,95\text{В}$
100	$E = (mE^\circ_{\text{в-ля}} + nE^\circ_{\text{ок-ля}}) / (m+n) = (1 \cdot 0,77 + 5 \cdot 1,51) / (1+5)$			

Доб-но	От-но	$\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$	\lg	$E = E^\circ + 0,059/5 \lg$
KMnO_4^-	в %			
100,1	100,1	$0,1/100 \approx 10^{-3}$	-3	$1,51 + (0,059/5) \cdot (-3)$ $= 1,475 \text{ В}$
101	101	$1/100 = 10^{-2}$	-2	$1,51 + (0,059/5) \cdot (-2)$ $= 1,486 \text{ В}$
110	110	$10/100 = 10^{-1}$	-1	$1,51 + (0,059/5) \cdot (-1)$ $= 1,498 \text{ В}$

Скачок потенциала (ΔE) = 0,95 - 1,47



2,2 – Дипиридил (комплекс с рутением) $E^{\circ} = 1,33 \text{ В}$

Дифениламин-2,2 –дикарбоновая кислота $E^{\circ} = 1,26 \text{ В}$

Комплекс 1,10-фенантролина с Fe (II) $E^{\circ} = 1,14 \text{ В}$

Фенилантраниловая кислота $E^{\circ} = 1,08 \text{ В}$

Дифениламин $E^{\circ} = 0,76 \text{ В}$

Метиленовый голубой $E^{\circ} = 0,53 \text{ В}$

Индиготетрасульфоновая кислота $E^{\circ} = 0,36 \text{ В}$

Индикаторы ОВТ

1. Специфические – индикаторы, которые взаимодействуют с одной из форм окислительно-восстановительной пары с изменением окраски (крахмал)
2. Редокс-индикаторы - вещества, которые при определенном потенциале раствора окисляются или восстанавливаются с изменением окраски

Редокс-индикаторы

1. Обратимые – меняют окраску обратимо при потенциале раствора в ТЭ или вблизи ее и при этом не разрушаются

Пример: Дифениламин $E^{\circ} = 0,76$ В (бесцветный – фиолетовый)

2. Необратимые – при потенциале раствора в ТЭ необратимо окисляются и теряют окраску раствора

Пример: метиловый оранжевый, метиловый красный, нейтральный красный

Интервал потенциала изменения окраски индикатора

Окисленная и восстановленная формы индикатора имеют разную окраску



$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{IndOK}]}{[\text{IndBoc}]}$$

$\frac{[\text{IndOK}]}{[\text{IndBoc}]} \geq 10$ – наблюдение окраски окисленной формы

$$E = E^{\circ} + 0,059/n \lg 10 = E^{\circ} + 0,059/n$$

Интервал изменения окраски индикатора

$$\Delta E = E^{\circ} \pm 0,059/n$$

Индикаторные ошибки ОВТ

$$X = \frac{n'(X)}{n(X)} \cdot 100\%$$

$n'(X)$ – количество неоттитрованного вещества (или избыточно прибавленного титранта)

$n(X)$ – количество вещества, взятого для титрования

Рассчитать ошибку титрования железа сульфата (II) раствором KMnO_4 в сернокислой среде при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л с индикатором дифениламиноном ($E^\circ = 0,76$ В).

$$\text{В ТЭ: } E = (mE^\circ_{\text{в-ля}} + nE^\circ_{\text{ок-ля}}) / (m+n) = (1 \cdot 0,77 + 5 \cdot 1,51) / (1+5) = 1,39 \text{ В}$$

Изменение окраски произойдет при 0,76 В

раствор недотитрован.

Потенциал системы - по паре $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ ($E^\circ = 0,77$ В)

$$E = E^\circ + 0,059/1 \lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

$$0,76 = 0,77 + 0,059/1 \lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

$$\lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = -0,169$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,68 = \frac{0,68}{1}$$

$$n'(X) = 1$$

$$n(X) = 1 + 0,68$$

$$X = \frac{0,68}{0,68 + 1} \cdot 100\% = 59,5 \%$$