

Перманганатометрия

Перманганатометрией называется титриметрический метод, в котором в качестве титранта применяется перманганат калия KMnO_4 . Перманганат калия является сильным окислителем.

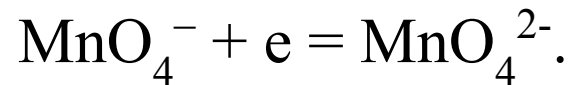
В зависимости от pH среды при восстановлении KMnO_4 получаются разные продукты. В кислой среде ионы MnO_4^- восстанавливаются до бесцветных ионов Mn^{2+} :



В **нейтральной среде** ионы MnO_4^- восстанавливаются до оксида марганца (IV) MnO_2 , образуя темно-коричневый осадок:



В **сильнощелочной среде** перманганат-ионы MnO_4^- восстанавливаются до манганат-ионов MnO_4^{2-} :



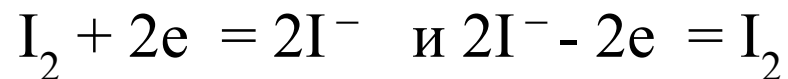
Титрование проводят в кислой среде, прибавляя большой избыток кислоты. Для подкисления применяют **серную кислоту**. Хлороводородную кислоту применять нельзя, так как она вступает в окислительно-восстановительную реакцию с перманганатом калия. Азотная кислота, являющаяся окислителем, для подкисления в методах редоксметрии не применяется.

Ионы MnO_4^- придают раствору KMnO_4 малиновую окраску. В момент титрования, когда в растворе не останется восстановителя, от прибавления одной капли KMnO_4 титруемая смесь приобретет розовую окраску (в качестве индикатора служит избыток KMnO_4). Таким образом, точка эквивалентности определяется при помощи самого же титранта и **индикатор в данном случае не применяется.**

Титрованный раствор перманганата калия KMnO_4 по точной навеске приготовить нельзя. Это объясняется тем, что KMnO_4 всегда содержит примеси. Кроме того, он восстанавливается под действием органических веществ, присутствующих в воде. Поэтому раствор KMnO_4 готовят приблизительно требуемой концентрации, а затем **устанавливают** его титр, чаще всего по щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или ее солям ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

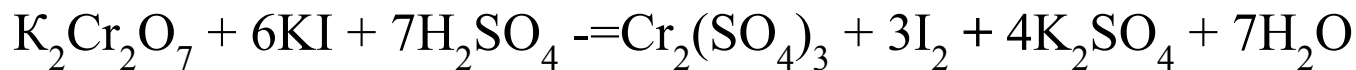
Йодометрия

В основе этих методов лежат полуреакции:

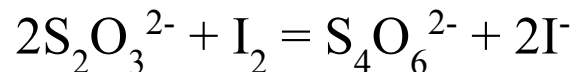


Определяют как окислители, так и восстановители. Методы, основанные на прямом окислении веществ раствором йода, называются **йодиметрическими**, а методы, в которых окисляется йодид с последующим титрованием выделившегося йода – **йодометрическими**

Титрование проводят по методу замещения (косвенное) . Титрантом является раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (или As_2O_3) с последующим установлением точной концентрации по дихромату калия методом косвенного титрования.



Выделившийся йод через несколько минут титруют раствором тиосульфата



В качестве индикатора используют раствор крахмала, который с йодом образует соединение, окрашивающее раствор в синий цвет.

Осадительное титрование

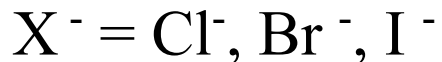
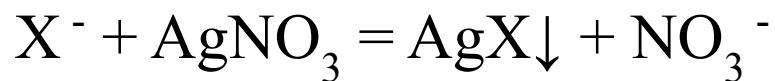
Титриметрический метод определения, в результате которого происходит количественное осаждение определяемого иона.

Для титрования используют не все реакции осаждения, а те которые удовлетворяют требованиям:

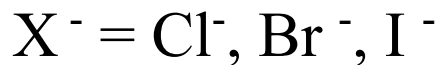
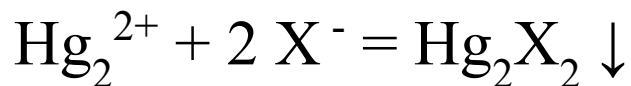
- 1) осадок должен быть практически нерастворим;
- 2) осадок должен выпадать быстро;
- 3) не должно происходить побочных процессов;
- 4) т.э. должна легко фиксироваться.

В зависимости от осадителя методы осаждения разделяются на несколько групп:

а) **аргентометрия** – группа методов, основанных на действии AgNO_3 - титранта, для определения галогенидов (хлоридов, бромидов, йодидов)



б) **меркурометрия** – группа методов, основанных на определении галогенидов путем осаждения их в виде труднорастворимых солей ртути



Комплексонометрическое титрование или Комплексонометрия (хелатометрия)

основан на реакции взаимодействия катионов металла с **комплексонами** - органическими соединениями, являющимися производными аминополикарбонновых кислот. При этом образуются очень прочные, хорошо растворимые в воде **внутрикомплексные соединения (комплексонаты)**.

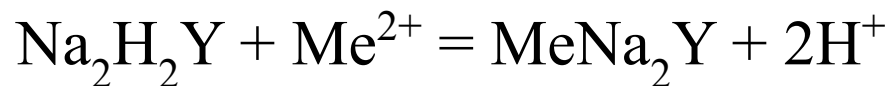
Наиболее широкое употребление имеют следующие соединения:

- **комплексон I** (нитрилотриуксусная кислота НТА) - сокращенная формула $(\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{N}$, условное обозначение H_3Y ;
- **комплексон II** (этилендиаминтетрауксусная кислота ЭДТУ) - сокращенная формула $(\text{CH}_2\text{COOH})_4(\text{CH}_2\text{N})_2$, условное обозначение H_4Y ;

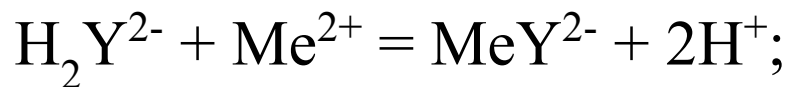
- **комплексон III** (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ЭДТА) - сокращенная формула $(\text{CH}_2\text{COONa})_2(\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{CH}_2\text{N})_2$. условное обозначение $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

Чаще всего в качестве титранта применяют динатриевую соль - комплексон III (другое название - **трилон Б**). Состав **трилона Б** отвечает формуле $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При титровании металл замещает атомы водорода в карбоксильных группах $-\text{COOH}$, а с атомами азота связываются координационной связью:



сокращенном виде:



Где - Me^{2+} это (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{+} и другие элементы).

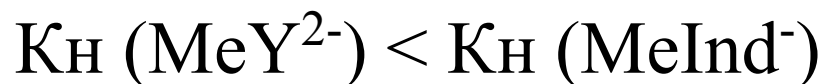
Из уравнения реакции видно, что поскольку в ходе реакции вытесняются два иона водорода, то фактор эквивалентности для ЭДТА $f_3(\text{ЭДТА})$ равен $1/2$

Условия комплексонометрического титрования:

- 1) не должно быть побочных реакций с ионами титруемого металла;
- 2) переход окраски индикатора должен быть контрастным;
- 3) необходимо соблюдать строго определенное значение рН титруемого раствора. Это условие является главным.

Точку эквивалентности при комплексонометрическом определении фиксируют разными способами: с помощью кислотно-основных или редокс-индикаторов, инструментальными методами, но наиболее широко используют так называемые **металлоиндикаторы** (или металло-хромные индикаторы) - *органические вещества, чаще всего сами окрашенные, образующие соединения с ионами различных металлов, окрашенные в другой цвет.*

Основное условие для применения металлоиндикаторов - соединения индикатора, образуемые с определяемыми ионами, должны быть менее прочными, чем комплексы металла с комплексоном. Константы нестойкости таких комплексов с металл-индикатором, имеет более высокое значение, чем Константы нестойкости комплексов с комплексом:



Индикаторы: эриохром черный, хромоген темно-синий, мурексид

Кривые титрования в методе комплексонометрия

Графическая зависимость показателя концентрации металла (pMe) раствора от объема добавляемого титранта ($V, \text{мл}$), в процессе комплексонометрического титрования называется *кривой титрования*.

При построении кривой титрования на оси абсцисс откладывают объём титранта ($V, \text{мл}$), а на оси ординат – соответственно величину pMe

$$pMe = -\lg [Me^{n+}]$$

$[Me^{n+}]$ – концентрация катиона металла

