

Характеристика методов протолитометрии

Метод	Титрант	Стандартное вещество	Объект анализа
Алкалиметрия	NaOH	Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; янтарная кислота $\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_4$	Сильные и слабые кислоты; соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами
Ацидиметрия	HCl	Карбонат натрия Na_2CO_3 ; Тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Сильные и слабые основания; соли, образованные слабыми кислотами и сильными основаниями

Метод нейтрализации

Метод	Определяемое вещество	Рабочий раствор	Исходное вещество
Ацидиметрия	— щелочи; — соли, дающие щелочную реакцию среды	HCl , H_2SO_4	бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ сода Na_2CO_3
Алкалиметрия	— кислоты; — соли, дающие кислую реакцию среды	KOH , NaOH	щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ янтарная кислота $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$

Количественный анализ.

Метод нейтрализации

- В качестве рабочих растворов в методе нейтрализации используют:
- титрованный раствор HCl (или H_2SO_4) $C_{\text{э}} = 0,1$ или $0,01$ моль/л;
- установочный раствор NaOH (или KOH).
- Для установления точки эквивалентности в реакции нейтрализации используют индикаторы (метиловый оранжевый, фенолфталеин, и др.).

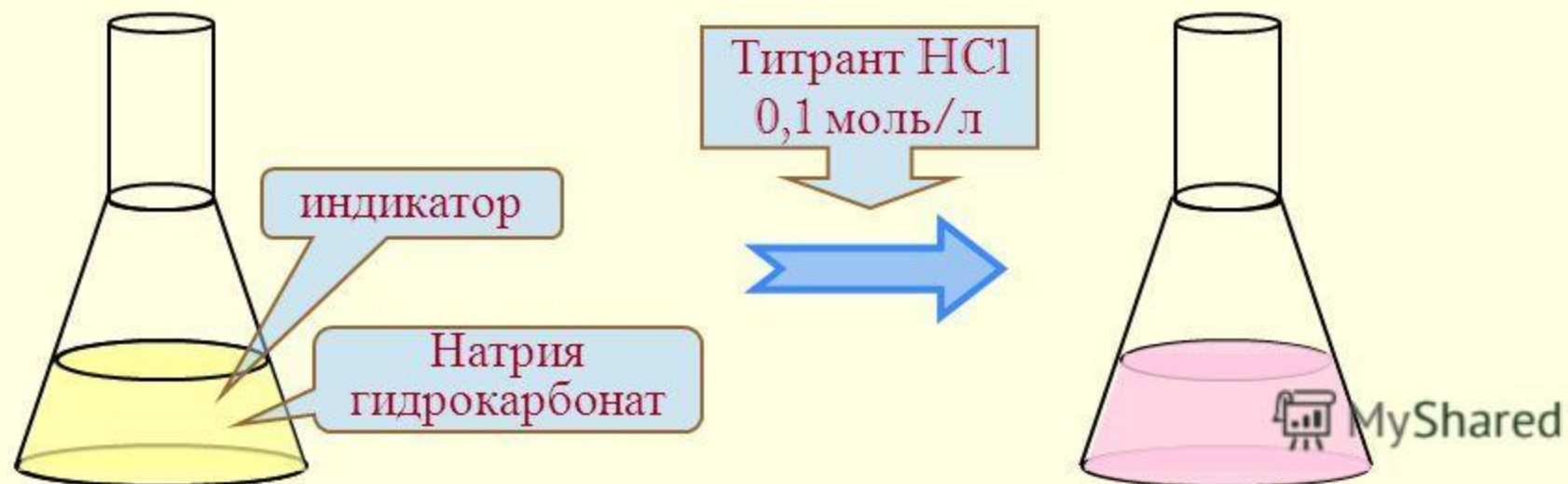
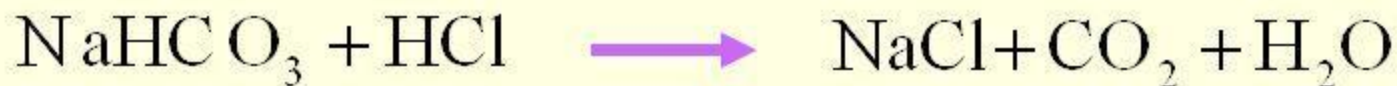
Количественное определение

- **Метод** ацидиметрии;
- **Титрант** HCl 0,1 моль/л;
- **Индикатор** метилоранж;
- **Титрование** ведут от жёлтой до розовой окраски.



Количественное определение

- **Метод** ацидиметрии;
- **Титрант** HCl $0,1 \text{ моль/л}$;
- **Индикатор** метиловый красный;
- **Титрование** ведут от жёлтой до розовой окраски.



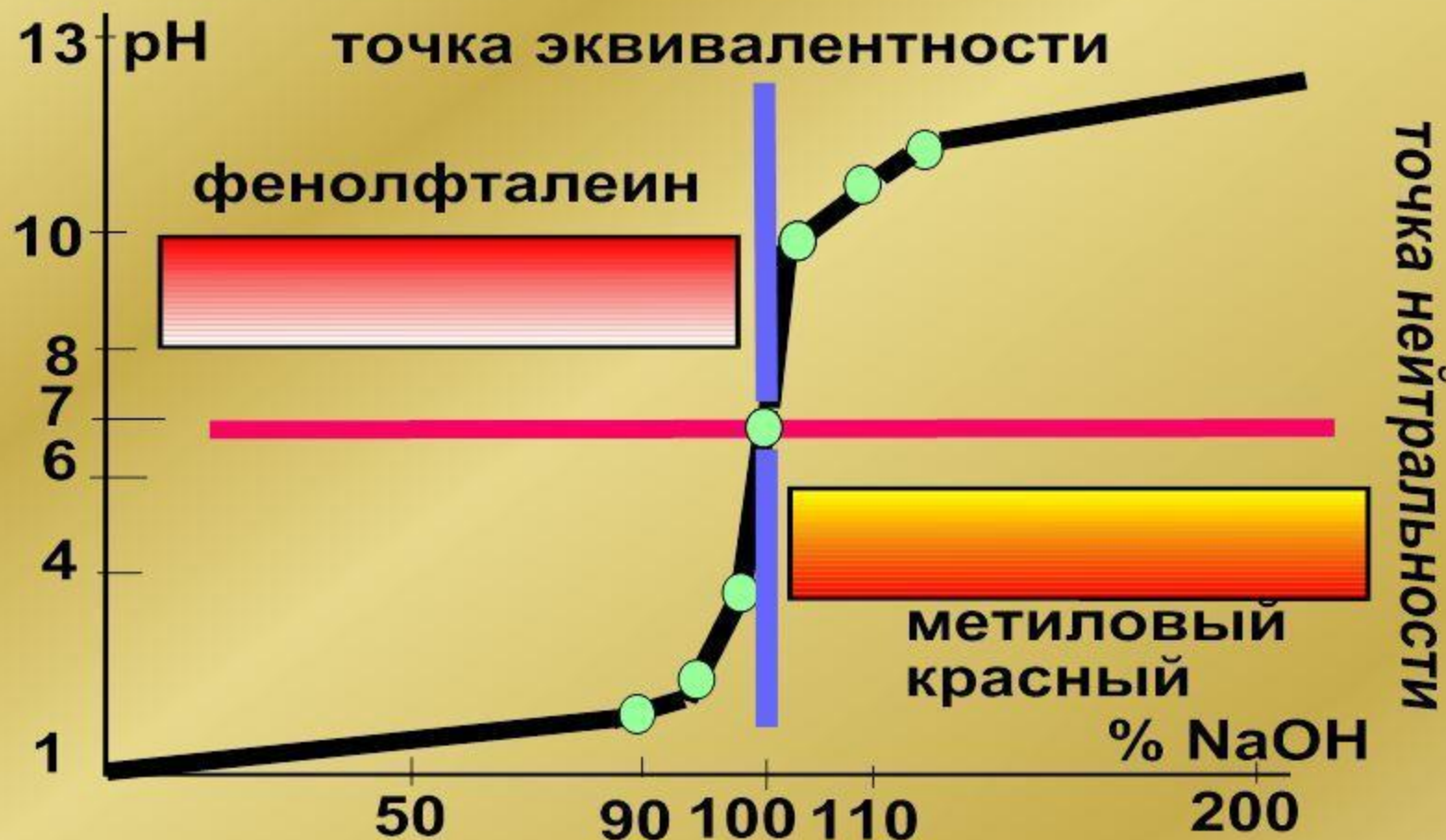
Титриметрический метод анализа

- Цветные индикаторы в кислотно-основном титровании это слабые органические кислоты и основания. **Существуют одноцветные (например, фенолфталеин) и двухцветные (метилоранж) индикаторы.** Выбор индикатора для титрования производится по кривой титрования двумя способами:
 - **Для данного титрования пригоден тот индикатор, для которого интервал т.е. область перехода ΔpH попадает в область скачка на кривой титрования.**
 - **Для данного титрования, пригоден тот индикатор, для которого показатель титрования pT находится наиболее близко к pH эквивалентной точки титрования.**

Правила выбора индикатора

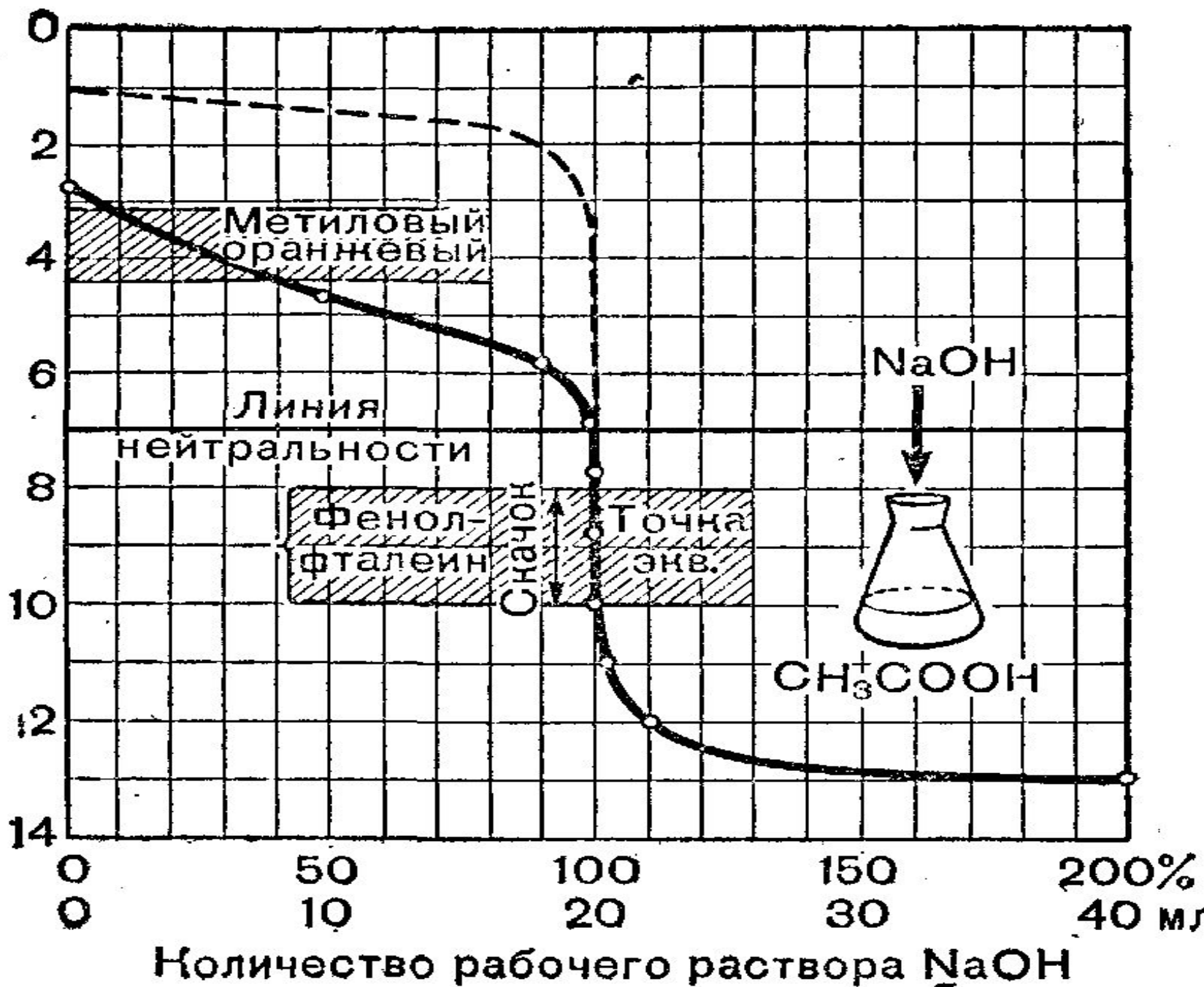
- Интервал перехода индикатора должен совпадать со скачком титрования или хотя бы частично касаться точки эквивалентности
- Индикатора следует добавлять минимальное количество
- Индикаторная ошибка должна быть незначительной
- Чем меньше скачок титрования, тем труднее выбрать индикатор

Кривая титрования – график зависимости рН от объема добавленного титранта



Скачок титрования – резкое изменение рН вблизи точки эквивалентности

Показатель концентрации ионов H^+ рН



Количественное определение

Метод ацидиметрии

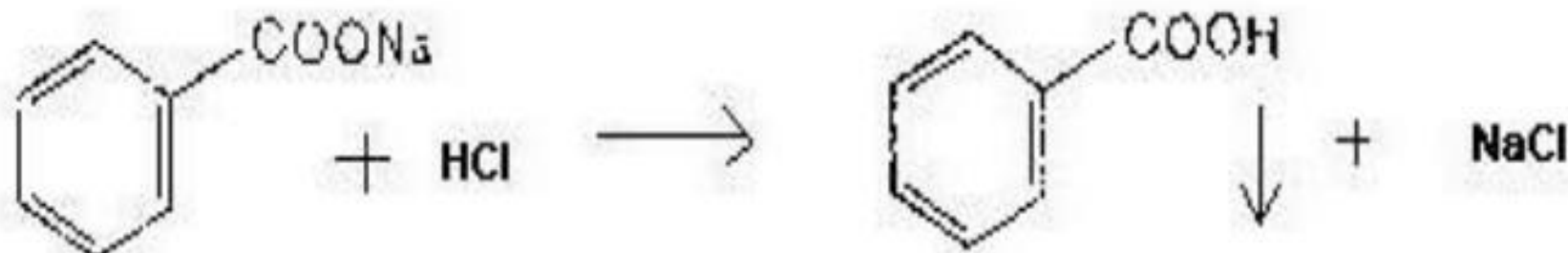
Титрование ведут в присутствии эфира, которым извлекают образующуюся бензойную кислоту.

Титрант – раствор HCl 0,1 моль/л.

Индикатор – смешанный (4 капли метилового оранжевого + 1 капля метиленового синего).

Титрование ведут от зеленой до сиреневой окраски.

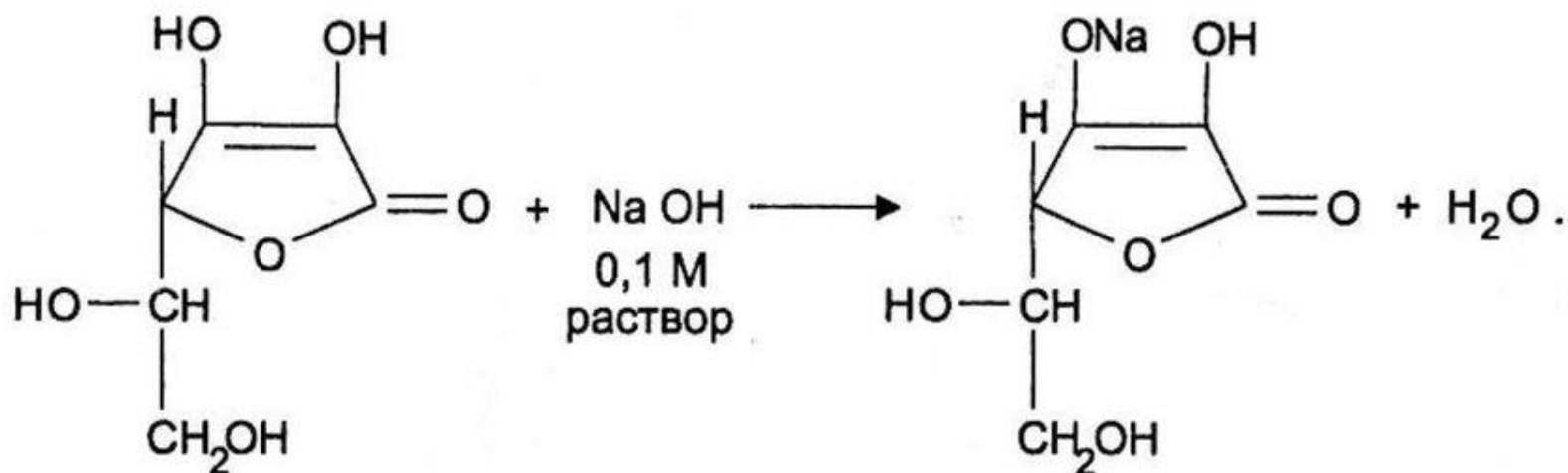
$F_{\text{э}}=1$



Методы количественного определения:

- Алкалиметрия:

Метод основан на кислотных свойствах кислоты аскорбиновой. Титрантом является стандартный раствор натрия гидроксида 0,1 моль/л; индикатор – фенолфталеин. Титрование ведут до появления розовой окраски:



Количественное определение

1. Метод алкалиметрия

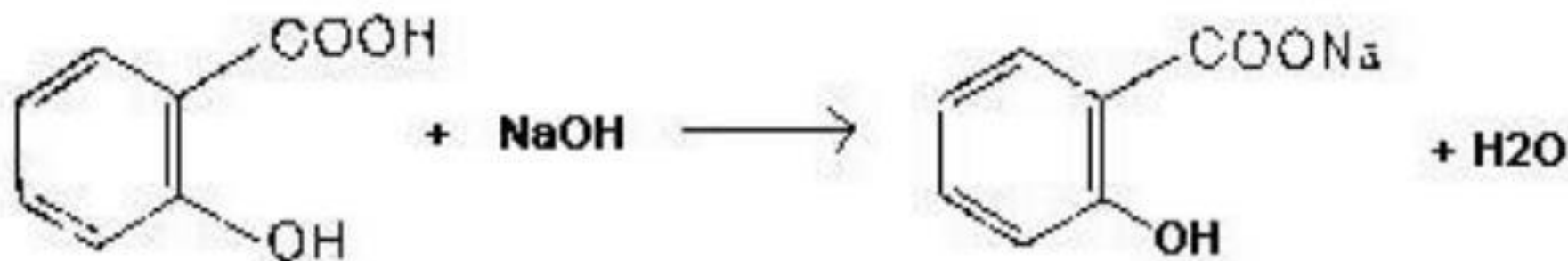
Растворитель спирт

Индикатор – фенолфталеин.

Титрант – раствор NaOH 0,1 моль/л.

Титрование идет по карбоксильной группе, до розового окрашивания.

ЕЭ=1



- **Окислительно-восстановительное титрование** – титранты это вещества с **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ** свойствами
- **Оксидиметрия** – титранты являются **ОКИСЛИТЕЛЯМИ**
- **Редуциметрия** – титранты являются **ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ**

Требования к реакциям в редоксиметрии:

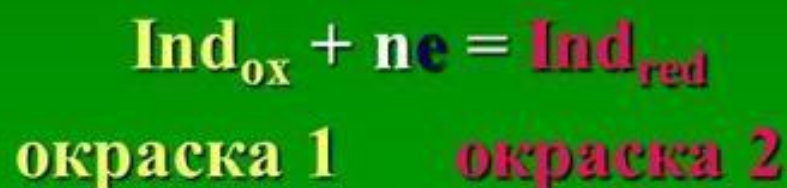
- Реакция должна проходить быстро (на скорость влияет ЭДС, $C_{\text{ок}}$, $C_{\text{восст.}}$, температура, природа веществ, катализатор, среда).
- Реакция должна проходить **стехиометрично**.
- Реакция должна проходить **количественно и до конца**.
- Реакция должна проходить **необратимо**.
- Должна быть **возможность фиксации точки эквивалентности**.
- В условиях проведения титрования **не должны проходить конкурирующие реакции**.

Способы фиксации точки эквивалентности в редоксиметрии

- **безиндикаторное** титрование, если титрант окрашен
- **индикаторное** титрование (разные индикаторы)
- **физико-химические способы** фиксации точки эквивалентности (потенциометрический, амперометрический, вольтамперометрический)

Редокс-индикаторы

- Окислительно-восстановительные индикаторы - вещества, которые могут обратимо окисляться или восстанавливаться, окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску



$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]}$$

- где E° – стандартный потенциал данной пары.

- Интервал перехода индикатора $pT = E^{\circ} \pm \frac{0,059}{n}$

Методы редоксиметрического титрования по природе титранта:

- Перманганатометрия
- Дихроматометрия
- Йодометрия
- Йодиметрия
- Йодатометрия
- Хлорйодиметрия
- Броматометрия
- Бромометрия
- Нитритометрия
- Цериметрия
- Аскорбинометрия
- Титанометрия
- Хромометрия

Перманганатометрия

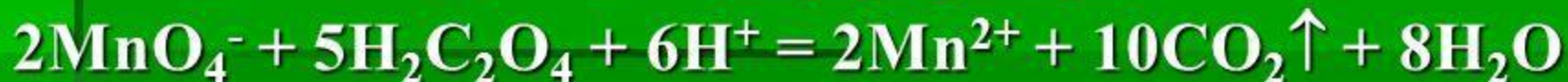
- Титрант: KMnO_4 – втор. станд. раствор



- Реакция метода:



- Стандартизация: по стандартных веществах
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , KI , Fe ,
 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ГФУ)



- Среда: сульфатноокислая
- Индикаторы: без индикаторов (по появлению **розовой** окраски)

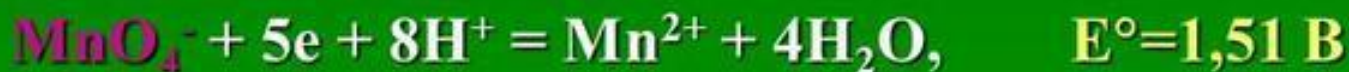
Определяемые вещества в методе перманганатометрии

- **восстановители:** H_2O_2 , Fe (мет.), MgO_2 , NaNO_2 , карбоновые кислоты, соединения с гидразо-группами R-NH-NH-R и др.
- **окислители:** Fe^{3+} , Ce^{IV} , MnO_2 , PbO_2 , NO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.



Условия титрования:

- в сильно **кислой** среде $\text{pH} \ll 7$



- в **нейтральной** среде:



- в сильно **щелочной** среде:



- Титрование проводят в очень кислых растворах.

$[\text{H}^+](\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{-}2$ моль/л. (HNO_3 , HCl – не используют)

- Нагревание растворов

- Посуда только стеклянная (в т.ч. бюретки без резинового шланга)

Преимущества перманганатометрии

- не нужно индикатора
- возможность использования широкого интервала рН
- высокое значение E°
- дешевый и доступный реагент
- возможность определения веществ, которые не имеют окислительно-восстановительных свойств

Недостатки перманганатометрии

- **вторичный стандартный раствор**
- **неустойчивость стандартного раствора**
- **невозможно титровать в присутствии Cl^-**
(для уменьшения скорости окисления хлорид-иона титрантом используют смесь Рейнгарда - Циммермана $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$)
- **часто необходимо нагревание**
- **строгое выдерживание условий, описанных в методике**

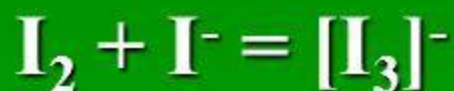
Дихроматометрия

Определяемые вещества:

- **восстановители** – прямое титрование: Fe^{2+} , SO_3^{2-} , I^- , AsO_3^{3-} , аскорбиновая кислота, глицерин, CH_3OH
- **окислители** – обратное титрование: NO_3^- , ClO_3^- , MnO_4^- и др.

Йодиметрия - метод определения восстановителей прямым титрованием йодом

- Титрант: I_2 – втор. стандар. раствор
- Реакция метода:

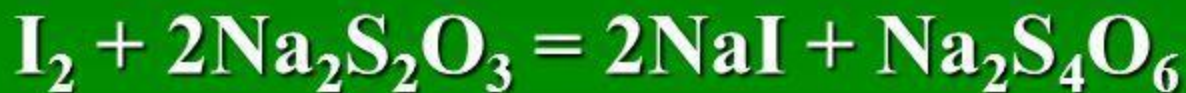


- На свету

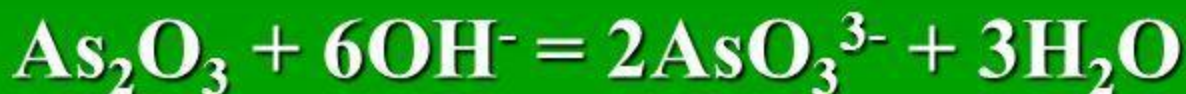


Йодометрия

- Стандартизация:
- требование ГФУ



- по As_2O_3 :



Йодометрия

- **Индикаторы:** 1 % раствор крахмала (добавляют в конце титрования, когда окраска раствора станет соломенно-желтой, титруют до исчезновения **синей** окраски)
- **Определяемые вещества:** окислители - H_2O_2 , Na_2O_2 , MgO_2 , BaO_2 , Cu(II) , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , Na_3AsO_4 , I_2 .

Меркуриметрия

- **Индикаторы:** 1. раствор натрий пентацианонитрозоферрата (III) (*натрий нитропруссид*) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, который образует с Hg^{2+} -ионами малорастворимую белую соль:

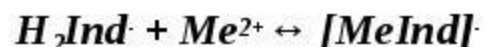


- 2. Раствор **дифенилкарбазона**, который образует с ионами Hg^{2+} осадок интенсивного синего цвета.

Комплексонометрия

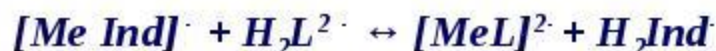


При комплексонометрическом титровании используют **металлохромные индикаторы** (металлоиндикаторы). **Металлоиндикаторы** - это органические красители (мурексид, эриохром черный Т, эриохром сине-черный Б, цинкон и др.), которые образуют с определяемыми ионами растворимые в воде окрашенные комплексные соединения, менее прочные, чем комплекс катиона металла с трилоном Б.



(окраска 1)

(окраска 2)



(окраска 2)

(окраска 1)

3.Метод аргентометрии- Мора.

В основе метода лежит реакция осаждения хлорид иона стандартным раствором серебра нитрата.

Растворитель- вода

Индикатор- калия хромат

Титрант – р-р AgNO_3 0,1 моль/л



Титрование ведут до появления оранжево-желтого окрашивания.

2. По хлорид иону.

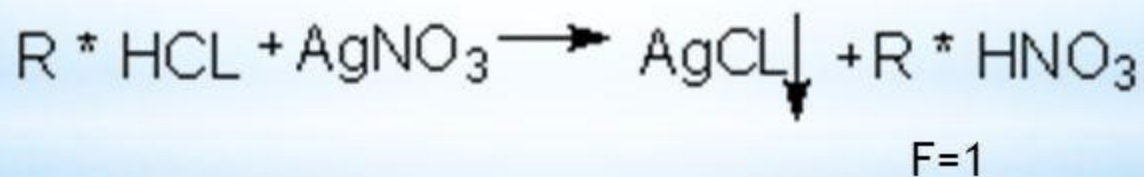
Метод Аргентометрии. Фаянса.

Среда: уксуснокислая

Индикатор: бромфеноловый синий.

Титрант: AgNO_3 0.1 моль/л

Титруют от желто-зеленого окрашивания до сине-фиолетового окрашивания осадка.

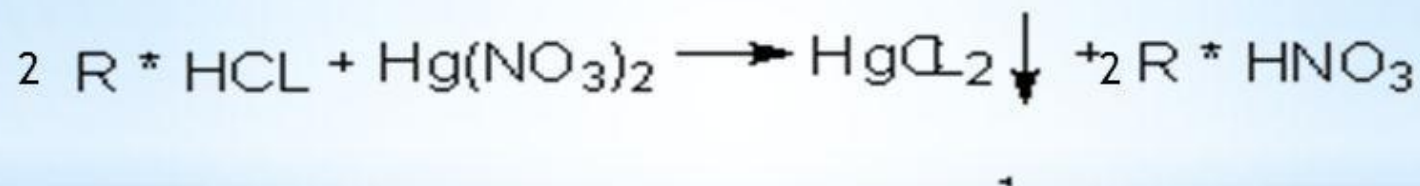


3. Метод меркуриметрии

Среда: азотнокислая

Индикатор: дифенилкарбазон

Титрование ведут $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 моль/л до появления сине-фиолетового окрашивания.



В основе метода реакция образования малодиссоциируемого соединения.



Photo Researchers, Inc./Charles D. Winters

Лабораторное обеспечение титрометрии



Мерная посуда

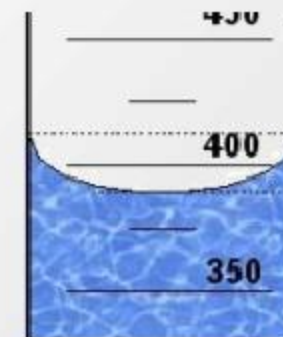
Бюретки

Бюретки

применяют
для титрования,
измерения точных
объемов жидкости

Бывают

- с краном
 - с зажимом
- Мора
- с бусиной

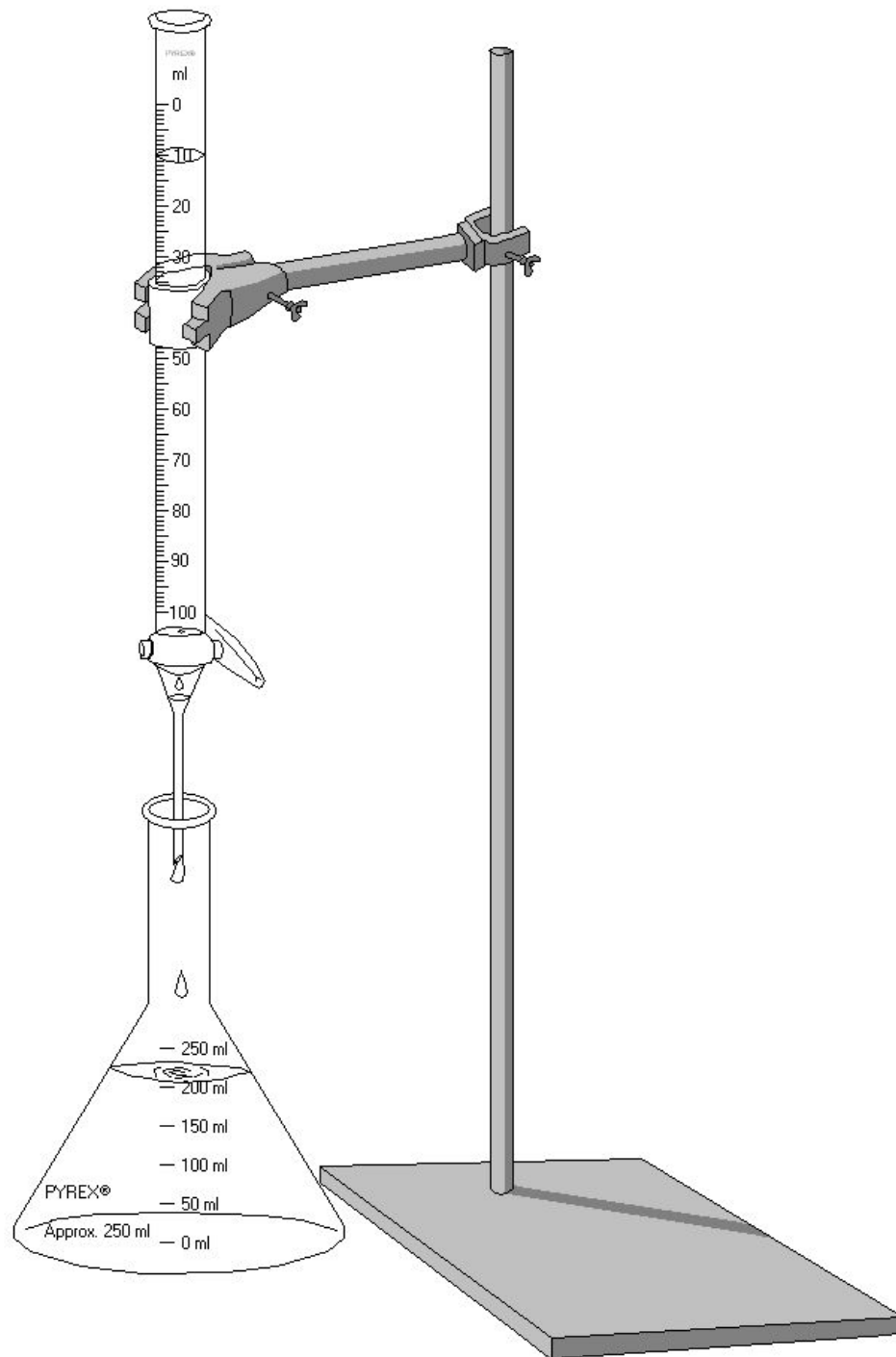


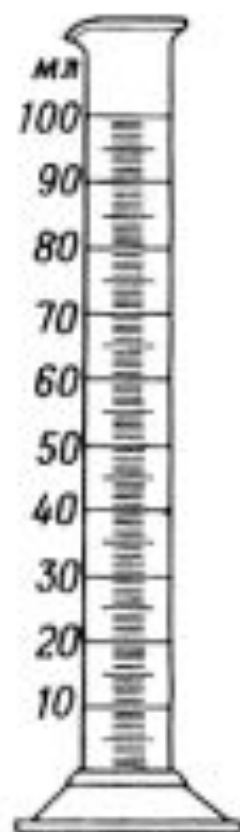
неправильно

правильно

Бюретка и мерные колбы



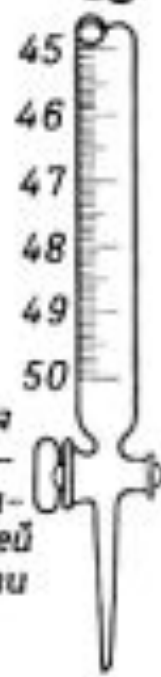
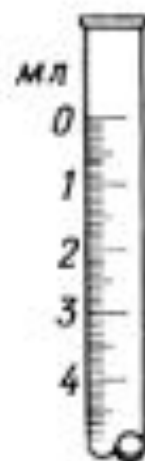




Мерный цилиндр

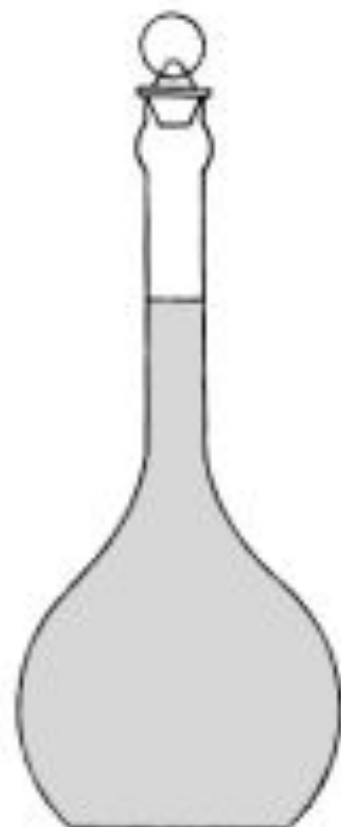


Пипетка



Кран для
перекры-
вания вы-
текающей
жидкости

Бюретка



Мерная
колба

Посуда общего назначения

Воронки

Воронки бывают:

- различных размеров
- обычные
- для фильтрования (длинный конец, угол 60°)

Воронки используют для переливания жидкостей, для фильтрования, пересыпания сыпучих веществ



Фарфоровая посуда

Ложки, шпатели

Ложки

используют для отбора веществ



Шпатели используют для отбора веществ, для снятия осадков с фильтров



Мерная посуда

Мерные цилиндры

Мерные цилиндры -
стеклянные
толстостенные сосуды
с нанесенными на
наружной стенке
делениями,
указывающими объем
в миллилитрах.
Бывают разной
емкости:
от 5-10 мл до 1 л



Лабораторное обеспечение титрометрии





Мерный цилиндр используется для измерения большого объема жидкостей



Мерная колба для приготовления растворов определенной концентрации

