

## Характеристика методов протолитометрии

Метод	Титрант	Стандартное вещество	Объект анализа
Алкалиметрия	NaOH	Щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ; янтарная кислота $H_6C_4O_4$	Сильные и слабые кислоты; соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами
Ацидиметрия	HCl	Карбонат натрия $Na_2CO_3$ ; Тетраборат натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	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	$\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$	бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ сода $\text{Na}_2\text{CO}_3$
Алкалиметрия	— кислоты; — соли, дающие кислую реакцию среды	$\text{KOH}$ , $\text{NaOH}$	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  $\text{HCl}$  (или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $C_{\text{э}} = 0,1$  или  $0,01$  моль/л;
- установочный раствор  $\text{NaOH}$  (или  $\text{KOH}$ ).
- Для установления точки эквивалентности в реакции нейтрализации используют индикаторы (метиловый оранжевый, фенолфталеин, и др.).

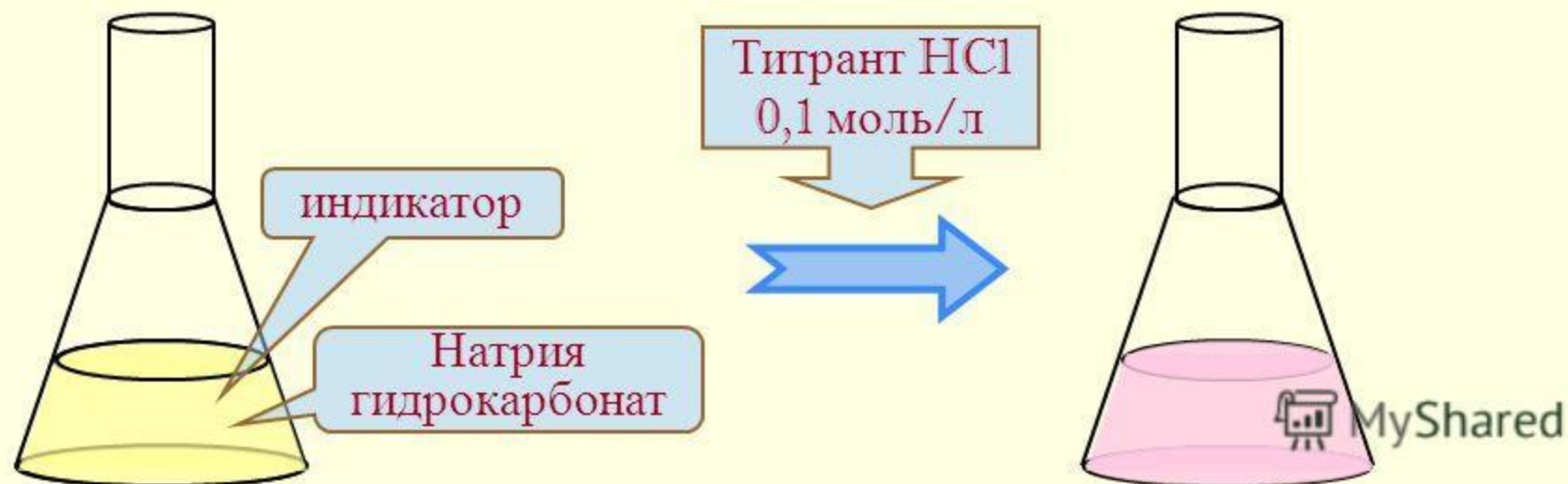
# Количественное определение

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



# Количественное определение

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



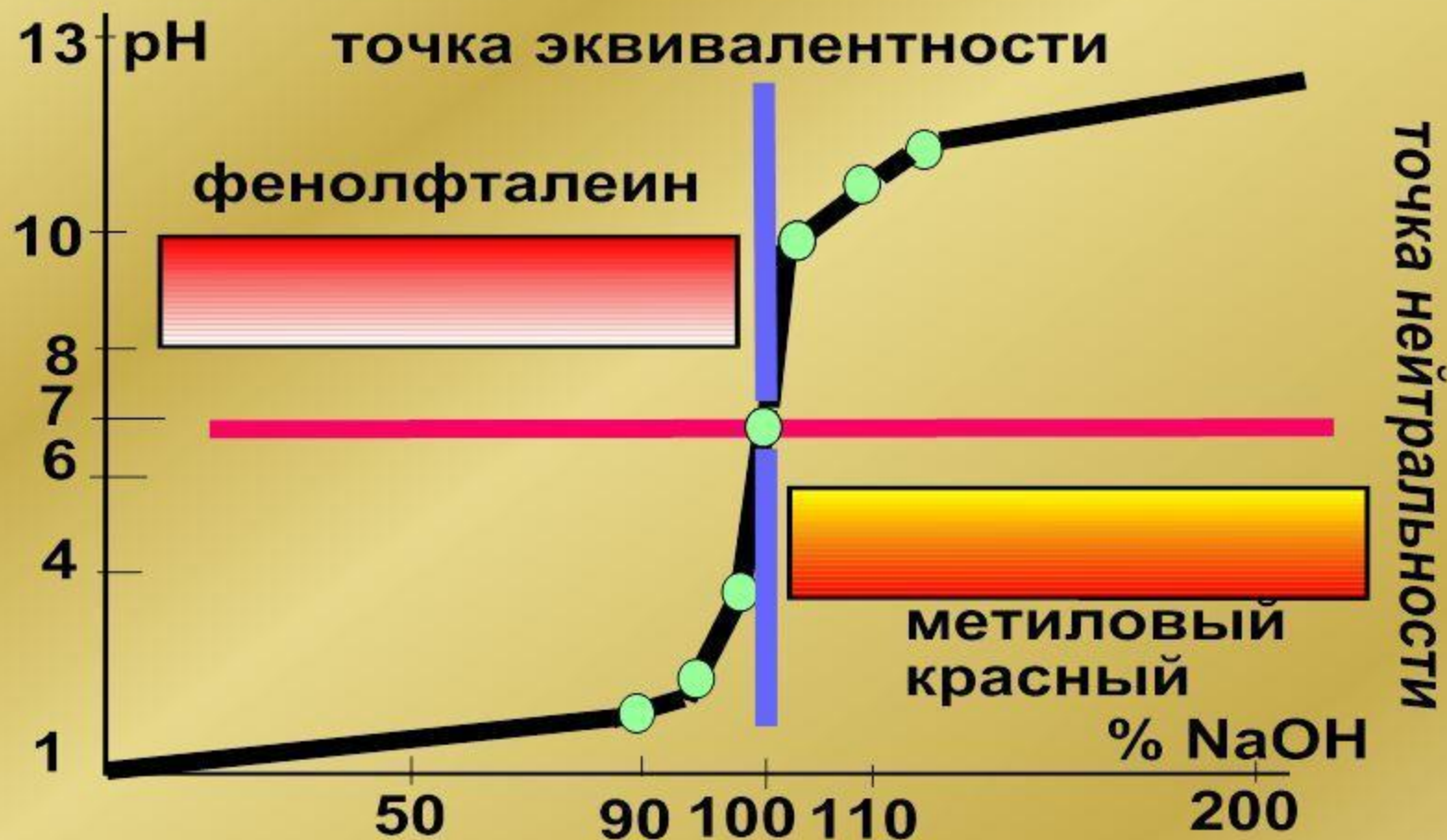
# Титриметрический метод анализа

- 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  $\Delta\text{pH}$  попадает в область скачка на кривой титрования.
  - Для данного титрования, пригоден тот индикатор, для которого показатель титрования  $\text{pT}$  находится наиболее близко к  $\text{pH}$  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

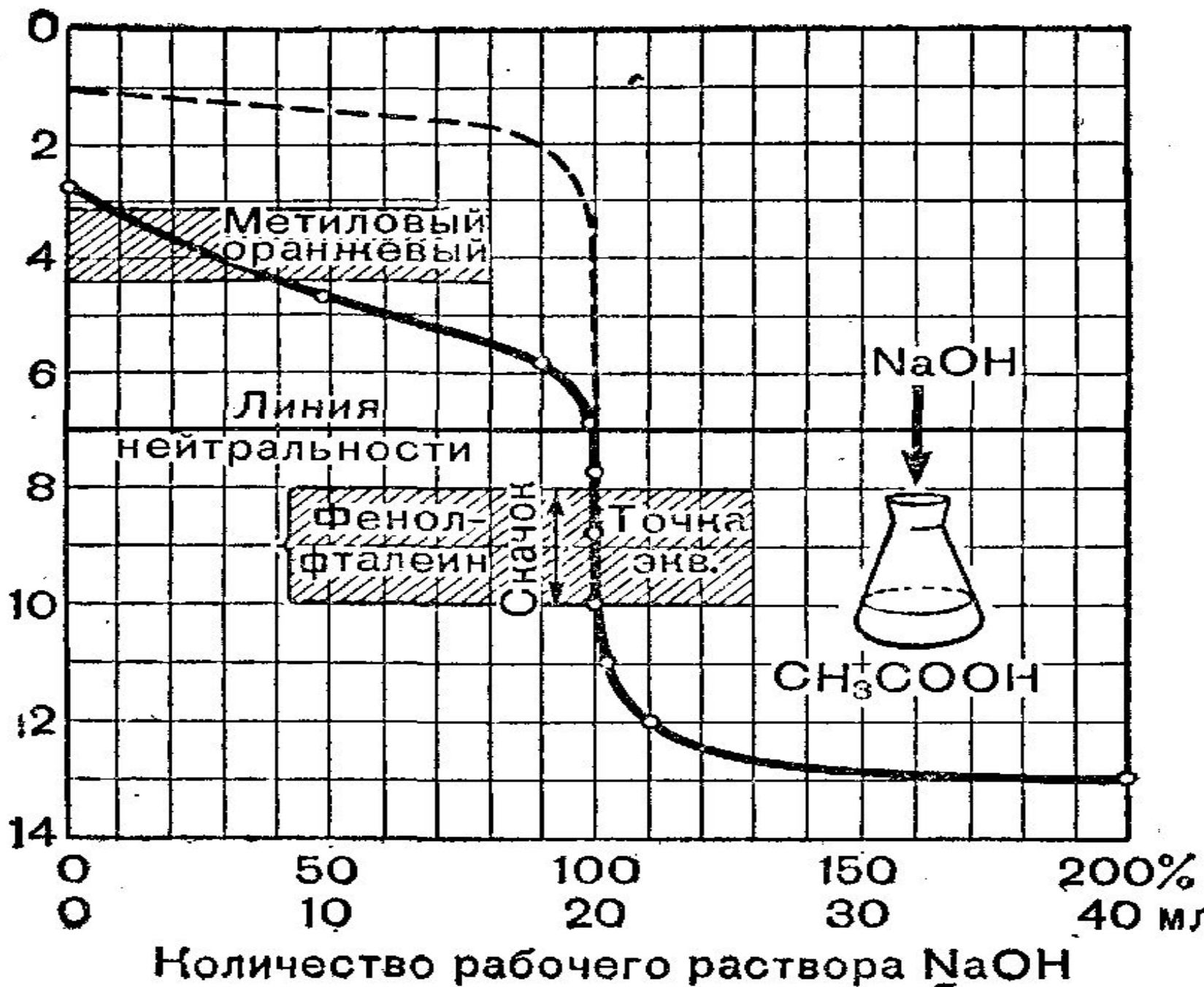
# Кривая титрования – график зависимости рН от объема добавленного титранта



**Скачок титрования** – резкое изменение рН вблизи точки эквивалентности



Показатель концентрации ионов  $H^+$  рН



## Количественное определение

### Метод ацидиметрии

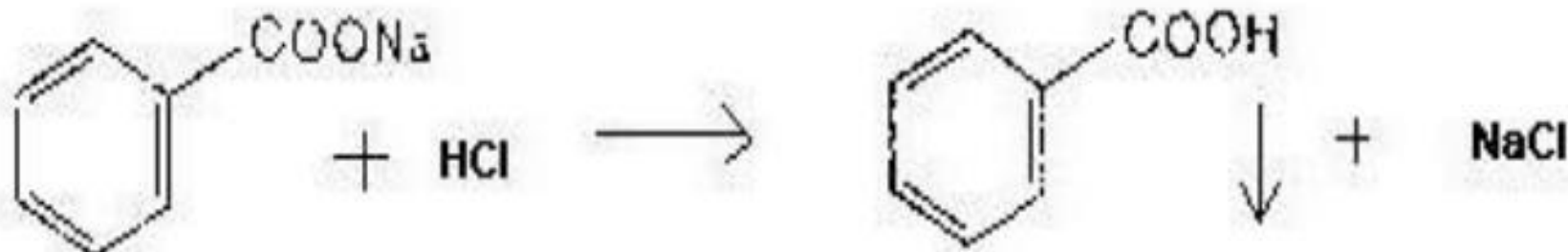
Титрование ведут в присутствии эфира, которым извлекают образующуюся бензойную кислоту.

**Титрант** – раствор HCl 0,1 моль/л.

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

Титрование ведут от зеленой до сиреневой окраски.

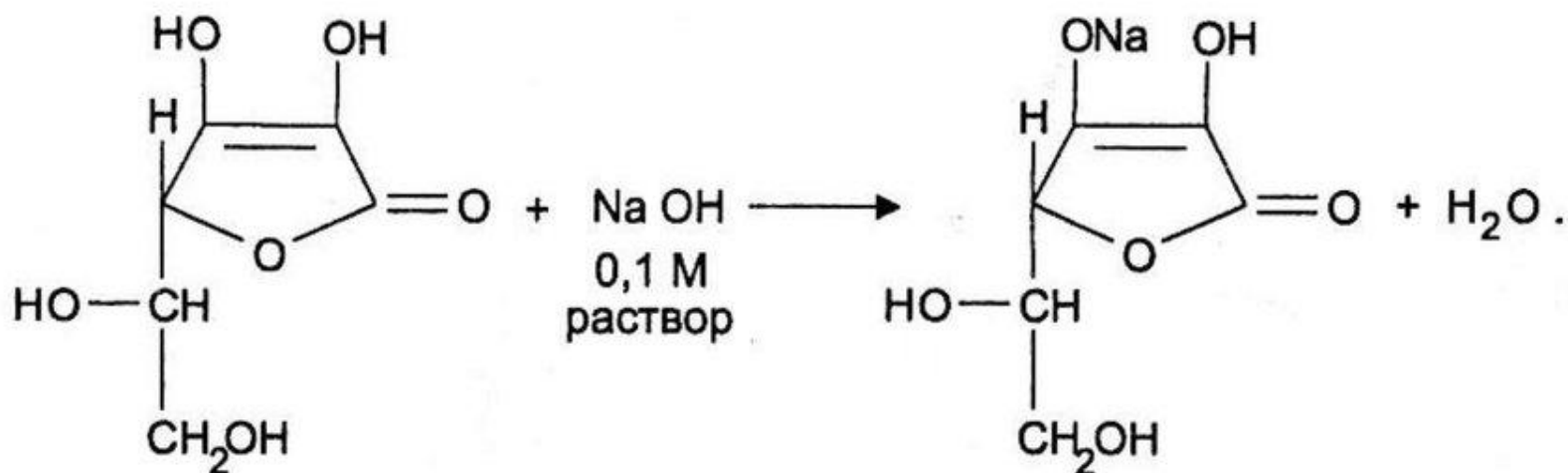
**$F_{\text{э}}=1$**



## 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

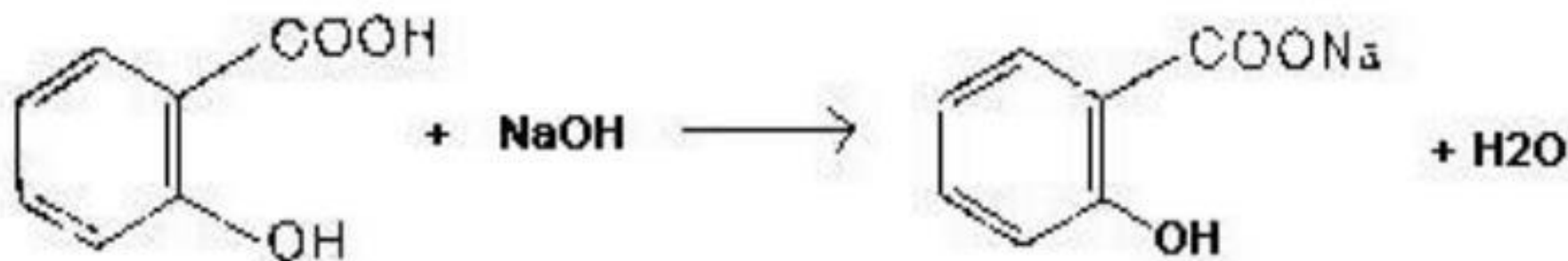
Растворитель спирт

**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:

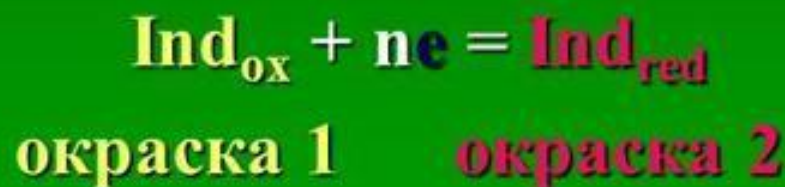
- Реакция должна проходить быстро (на скорость влияет ЭДС,  $C_{\text{ок}}$ ,  $C_{\text{восст.}}$ , температура, природа веществ, катализатор, среда).
- Реакция должна проходить **стехиометрично**.
- Реакция должна проходить **количественно и до конца**.
- Реакция должна проходить **необратимо**.
- 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  $E^{\circ}$  – 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

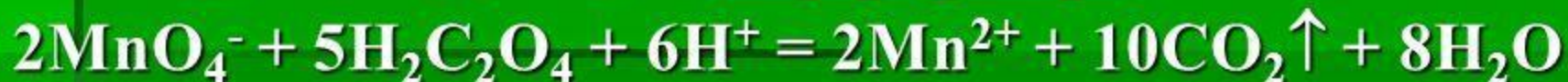
- Титрант:  $\text{KMnO}_4$  – втор. станд. раствор



- Реакция метода:



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



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

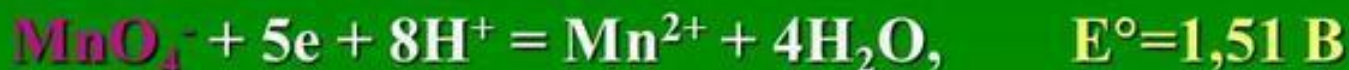
## Определяемые вещества в методе перманганатометрии

- **восстановители:**  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Fe (мет.),  $\text{MgO}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ , карбоновые кислоты, соединения с гидразо-группами  $\text{R-NH-NH-R}$  и др.
- **окислители:**  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  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. ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  – 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  $E^{\circ}$
- 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  $\text{Cl}^-$**  (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:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ , аскорбиновая кислота, глицерин,  $\text{CH}_3\text{OH}$
- **окислители** – обратное титрование:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$  и др.

# Йодиметрия - метод определения восстановителей прямым титрованием йодом

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



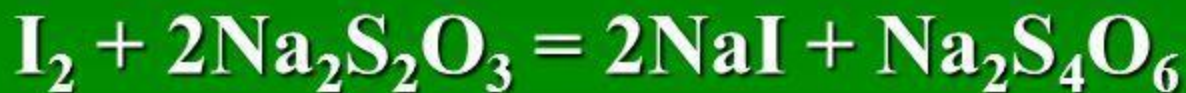
- **На свету**



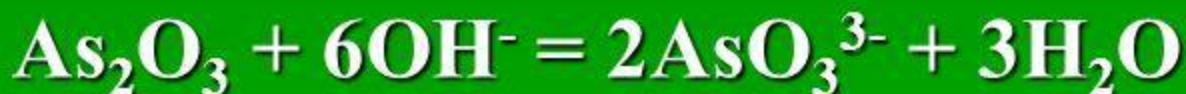


# Йодометрия

- Стандартизация:
- требование ГФУ



- по  $\text{As}_2\text{O}_3$ :



# Йодометрия

- **Индикаторы:** 1 % раствор крахмала (добавляют в конце титрования, когда окраска раствора станет соломенно-желтой, титруют до исчезновения **синей** окраски)
- **Определяемые вещества:** окислители -  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MgO}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{I}_2$ .

# Меркуриметрия

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

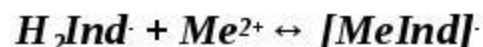


- 2. Раствор **дифенилкарбазона**, который образует с ионами  $\text{Hg}^{2+}$  осадок интенсивного синего цвета.

## Комплексонометрия

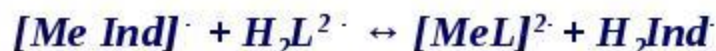


При комплексонометрическом титровании используют **металлохромные индикаторы** (металлоиндикаторы). **Металлоиндикаторы** - это органические красители (мурексид, эриохром черный Т, эриохром сине-черный Б, цинкон и др.), которые образуют с определяемыми ионами растворимые в воде окрашенные комплексные 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  $\text{AgNO}_3$  0,1 моль/л



Титрование ведут до появления оранжево-желтого окрашивания.

2. По хлорид иону.

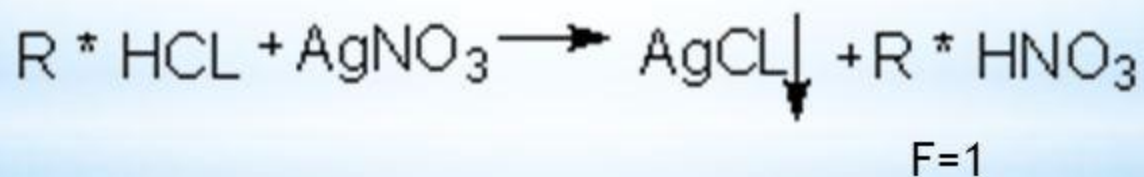
**Метод Аргентометрии. Фаянса.**

Среда: уксуснокислая

Индикатор: бромфеноловый синий.

Титрант:  $\text{AgNO}_3$  0.1 моль/л

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

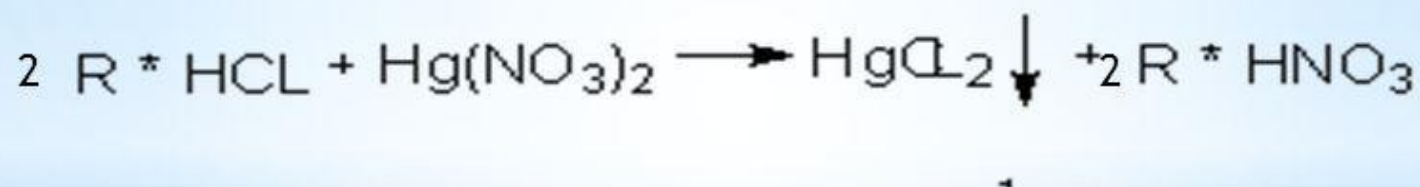


### 3. Метод меркуриметрии

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

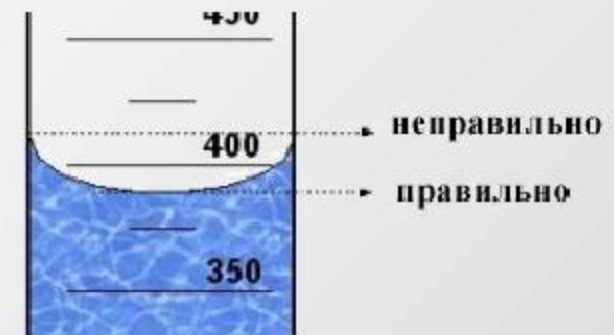
## Бюретки

### *Бюретки*

применяют  
для титрования,  
измерения точных  
объемов жидкости

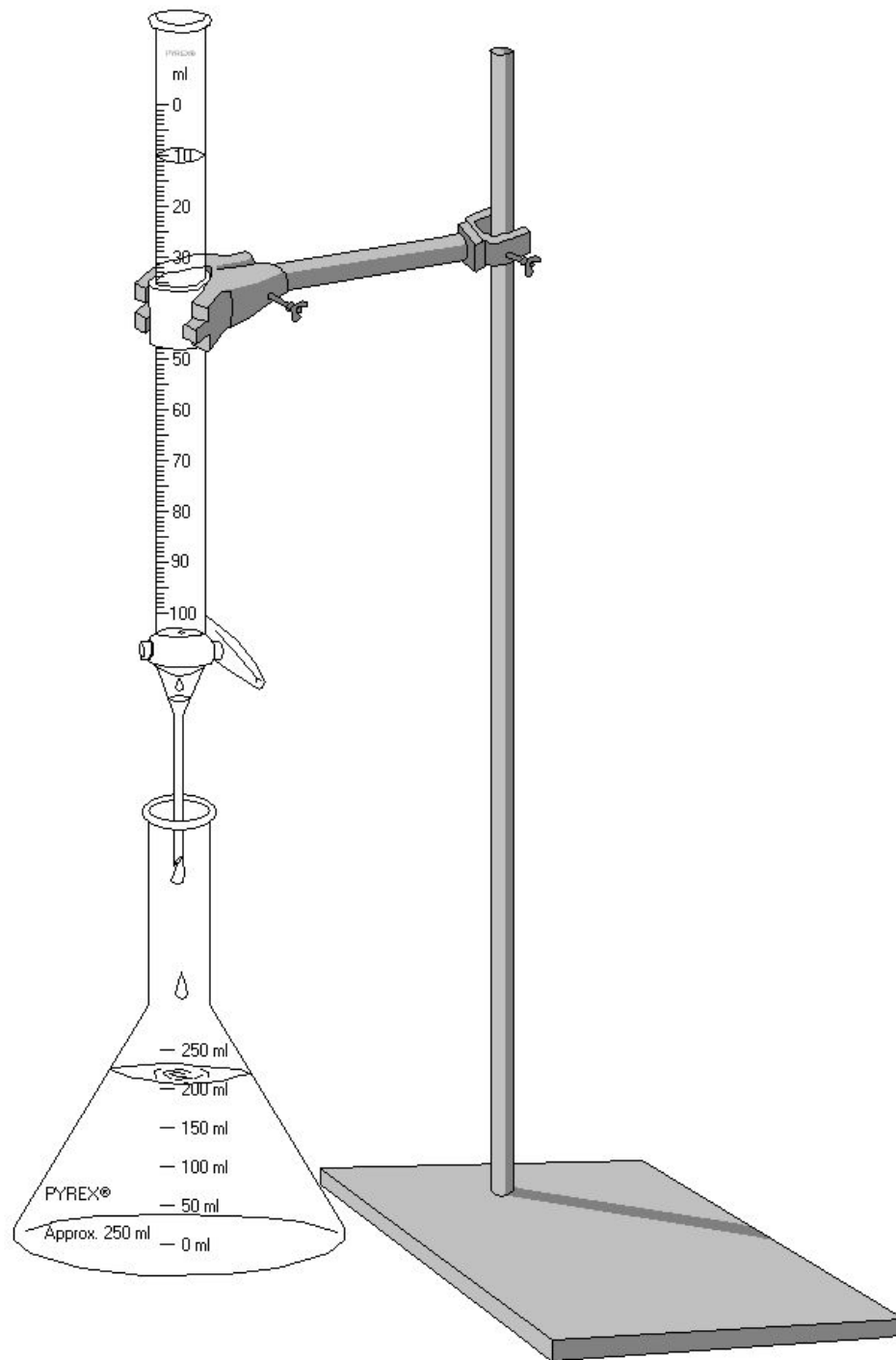
Бывают

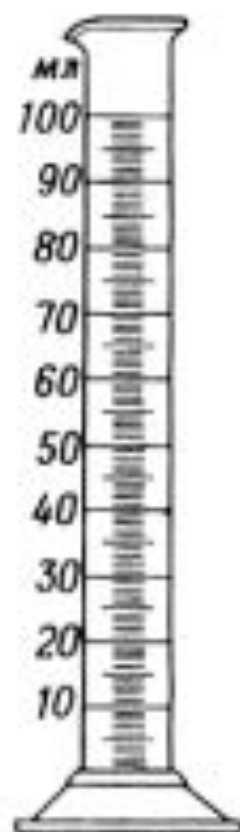
- с краном
  - с зажимом
- Мора
- с бусиной



# Бюретка и мерные колбы



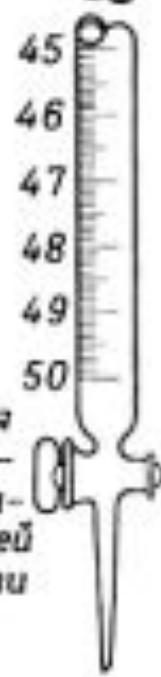
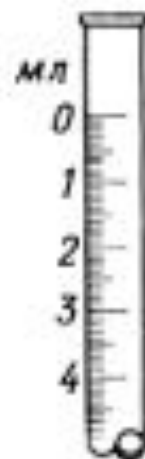




Мерный цилиндр

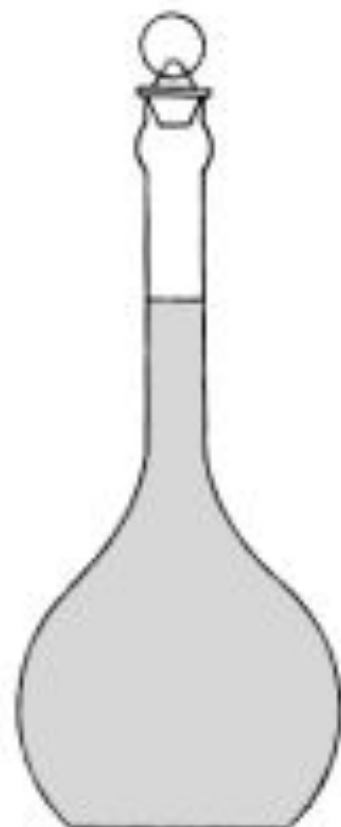


Пипетка



Кран для  
перекры-  
вания вы-  
текающей  
жидкости

Бюретка



Мерная  
колба

# Посуда общего назначения

## Воронки

**Воронки** бывают:

- различных размеров
- обычные
- для фильтрования (длинный конец, угол  $60^\circ$ )

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

