**12.05-18.05 Задание по Учебной практике**

**Основы титриметрического анализа**

Ознакомьтесь с видеоматериалом на заданную тему и законспектируйте теоретический материал.

<https://www.youtube.com/watch?v=Qt_DDqhBCg8>

<https://www.youtube.com/watch?v=Ry9-EFsF5KQ>

<https://www.youtube.com/watch?v=m2XiQHIAVJE>

<https://www.youtube.com/watch?v=7BBCuBGWGZE>

<https://www.youtube.com/watch?v=37luOKWPp2M>

Титрование

*Титриметрические* (объёмные) методы анализа основаны на опреде­лении массы реагента, израсходованного на реакцию с определяемым ве­ществом. Реагент (титрант) добавляют к анализируему раствору, либо в твёрдом виде. либо в виде раствора с известной концентрацией реагента. Можно измерять массу израсходованного реагента, взвешивая сосуд с ис­следуемым раствором и добавляемым реагентом или измерять объём реа­гента, пошедшего на титрование. В последнем случае массу реагента вы­ражают через его объём по формуле:

**По мере протекания реакции концентрации определяемого вещества и титранта уменьшаются, а концентрации продуктов реакции увеличива­ются. Когда будет израсходовано количество титранта эквивалентное ко­личеству титруемого вещества, реакция закончится. Этому состоянию в системе соответствует *точка эквивалентности.*



Рис. 32. Кислотно-основное титрование

На практике фиксируют точку конца реакции, которая в какой-то степени приближена к точке эквивалентности. В химических методах ана­лиза точку эквивалентности фиксируют визуально (изменение цвета рас­твора, выпадение осадка). В физико-химических методах точка эквива­лентности определяется по резкому изменению физических параметров (рН, потенциал, электропроводность).

В титриметрических методах анализа для измерения объёмов рас­творов необходимо тщательно изучить правила работы с мерной посудой и правила взвешивания, необходимо правильно приготовить стандартные (титрованные) растворы с точной концентрацией.

***Способы приготовления титрованных растворов***

1. *По точной навеске исходного вещества;*

В качестве исходного вещества можно применять только химически чистые, устойчивые соединения, состав которых строго соответствует хи­мической формуле.

1. *По навеске с последующим определением концентрации по пер­вичному стандарту;*

Необходимо использовать первичный стандарт - химически чистые соединения точно известного состава, отвечающие следующими требова­ниям:

* содержание основного вещества в стандарте должно составлять 99,8-99,9 %;
* растворы стандарта должны быть устойчивы на воздухе, не долж­ны изменять титра при хранении;
* должны обладать большой молекулярной массой, чтобы ошибки взвешивания были минимальными;
* должны обладать хорошей растворимостью;
* должна быстро протекать реакция с веществом, концентрацию ко­торого определяют.
1. *Разбавлением заранее приготовленного раствора с известной концентрацией;*
2. *Из фиксанала.*

*Фиксанал* - точно отвешенное количество вещества в сухом виде или в виде раствора, запаянное в стеклянную ампулу, необходимое для приго­товления 1 л. раствора определённой нормальной концентрации. Содер­жимое ампулы количественно переносят в мерную колбу и после раство­рения доводят объём водой до метки.

***Механизм титрования сильной кислоты сильной щелочью***

При титровании сильной кислоты сильной щелочью снижается кон­центрация ионов водорода Н+. Допустим, что в колбе для титрования находится 20 мл 0,1 н. раствора НС1, который титруют из бюретки 0,1 н. раствором NaOH. Если изобразить ход титрования графически, отклады­вая по оси абсцисс объем прибавленного раствора NaOH *(V),* а по оси ординат - рН раствора (рис. 33), то в точке начала титрования, где *V=0,* рН равно 1. По мере титрования концентрация ионов водорода [Н+] будет снижаться, изменится соответственно и рН раствора. Для упрощения расчетов не будем учитывать разбавление раствора кислоты и примем, что кислота полностью диссоциирована, т. е. [НС1] = [Н+].

Когда к кислоте прибавлено 18 мл 0,1 н. раствора NaOH, т.е. 90% от количества, необходимого для нейтрализации, останется 10% кисло­ты от исходного количества, т. е. концентрация ее будет 0,01 г-экв/л, [Н+] = 0,01 и рН = 2. Когда будет прибавлено 99% щелочи (У=19,8 мл), кон­центрация НС1 снижается до 0,001 г-экв/л, [Н+] = 0,001 и рН = 3. При добавлении 99,9% щелочи *(V=* 19,98 мл) концентрация НС1 составит 0,0001 г-экв/л, [Н+] = 0,0001 и рН = 4.

При прибавлении 20 мл 0,1 н. раствора NaOH в раствор введено эк­вивалентное кислоте количество щелочи - достигнута ***точка эквивалент­ности****.* Произошла нейтрализация кислоты, рН раствора равен 7. Если по­сле достижения точки эквивалентности добавить к раствору еще 0,02 мл 01 н. раствора NaOH (перетитровать раствор), появится избыток ионов ОН-, реакция раствора станет щелочной, рН=10. Если продолжать добав­лять раствор щелочи, концентрация ОН- будет возрастать и рН увеличи­ваться. При *V =* = 20,2 мл рН = 11; при *V* = 22 мл рН=12. Щелочность будет возрастать, пока не достигнет значения, соответствующего 0,1 н. раство­ру NaOH (pH = 13).



Кривая титрования сильной кислоты (НС1) сильным осно­ванием. *V-*объём прибавленного раствора №О11, рН*-* кислотность титру­емого раствора (в единицах рН)

Из кривой титрования видно, что точка эквивалентности совпадает с точкой нейтрализации, причем вблизи конца титрования происходит очень резкий скачок рН. Если учесть, что объем капли составляет примерно 0,04 мл, то видно, что при прибавлении одной капли в момент нейтрализации рН изменяется на 6 единиц (от 4 до 10), т. е. концентрация ионов водорода уменьшается в 1 000 000 раз. Такое резкое изменение рН, вызванное при­бавлением последней капли рабочего раствора, называют ***скачком тит­рования****.* Чем больше интервал изменения рН, тем с большей точностью можно провести титрование.

При титровании щелочи кислотой кривая титрования сохраняет тот же характер, но рН в начале титрования равен 13, а приближение к точке эквивалентности идет от рН=10.

В качестве индикатора здесь можно применять те соединения, кото­рые изменяют свой цвет в пределах рН от 4 до 10, т. е. в пределах скачка титрования. Такими индикаторами являются *метиловый оранжевый* и *фе­нолфталеин.*

Индикаторы. Установка титра.

В химической лаборатории или на заводе индикаторы в наглядной и доступной форме расскажут о том, прошла ли до конца химическая ре­акция или нет, достаточно добавлено одного реактива к другому или нужно еще добавить... Чаще всего химики пользуются индикаторами, ко­торые переменой цвета сообщают о величине концентрации водородных ионов (водородный показатель рН) в растворах. Лакмус и фенолфталеин, натуральные сок красной капусты, вишни и черноплодной рябины, а также множество других красителей тонко реагируют на изменение во­дородного показателя. Есть индикаторы и других типов - окислительно­восстановительные, комплексонометрические, адсорбционные, хемилю­минесцентные.

Индикаторы всех этих пяти групп информируют химиков о том, как далеко зашли изменения в реакционной системе, чаще всего - в тит­руемом растворе при титриметрическом анализе. Некоторые из них даже начинают светиться под действием происшедших в растворе изменений. Индикаторы действуют безотказно и отличаются большой чувствитель­ностью.

***Индикаторами*** в титриметрическом анализе называюся соедине­ния, которые меняют свой цвет в пределах скачка титрования. ***Скачок титрования*** - резкое изменение рН раствора, вызванное прибавлением последней капли рабочего раствора.

Титриметрический анализ основан на точном измерении объема рас­твора реагента известной концентрации, израсходованного на реакцию. Отсюда одно из названий этого метода объемный анализ.

Анализ выполняется следующим образом: к раствору, приготовлен­ному из навески анализируемого вещества, постепенно прибавляют рас­твор реагента известной концентрации до тех пор, пока взаимодействую­щие вещества не прореагируют полностью. Поскольку вещества реаги­руют между собой в эквивалентных количествах, момент окончания реак­ции называют ***точкой эквивалентности.***

Постепенное добавление раствора известной концентрации (иногда его называют ***титрантом)*** до достижения точки эквивалентности называ­ется ***титрованием,*** По объему раствора (титранта), израсходованного на титрование, рассчитывают содержание анализируемого вещества в раство­ре и навеске.

Концентрацию в титриметрическом анализе выражают числом грамм-эквивалентов реагента в 1 л, т. е. ***нормальностью*** раствора. Иногда концентрацию выражают через ***титр*** (количество граммов вещества в 1 мл раствора).

Раствор с точно установленной концентрацией, используемый для титриметрических определений, называют ***рабочим титрованным рас­твором.***

Специфическая особенность объемного анализа состоит и в том, что из реактивов, используемых для приготовления рабочих растворов, редко можно приготовить растворы точной концентрации, непосредственно взяв навеску и растворив ее в воде в мерной колбе. Это связано с их гигроско­пичностью, летучестью. Поэтому для приготовления рабочих растворов точной концентрации используют ***установочные вещества.*** Это веще­ства, имеющие строго определенный химический состав, который не из­меняется в процессе приготовления раствора. Точный раствор такого ве­щества можно приготовить непосредственным растворением его навески в мерной колбе. Затем готовят раствор рабочего вещества с приблизитель­ной концентрацией и, титруя его раствором установочного вещества, определяют точную концентрацию рабочего раствора. Этот титрованный раствор используется для объемных аналитических определений.

Предположим, что для анализа взято *V* мл раствора анализируемого вещества, концентрация которого *N* (г-экв/л) нам неизвестна. На титрова­ние израсходовано *V1* мл рабочего раствора с концентрацией *N1* (г-экв/л). По закону эквивалентов вещества, реагирующие друг с другом, взаимо­действуют в количествах, пропорциональных их химическим эквивален­там. На основании этого можно составить пропорцию:

**Эта формула лежит в основе расчетов результатов титриметрических определений.

Реакции, используемые в титриметрическом методе анализа

Титриметрические методы анализа основаны на использовании са­мых разнообразных реакций: нейтрализации, окисления - восстановления, осаждения, комплексообразования, ионного обмена, замещения, присо­единения, конденсации и т. п.

1. *Нейтрализации. Реакции нейтрализации* используют при тит­ровании неорганических и карбоновых кислот, фенолов, оксипроизводных, гетероциклических соединений, оснований, солей, гидрогалогенидов, сла­бых органических оснований, аминов, алкалоидов, оснований Шиффа, ге­тероциклических оснований, аминокислот, фармацевтических и медицин­ских препаратов и т. п. Например, в реакции



точка эквивалентности фиксируется с помощью кислотно-основного индикатора.

*Титрант:* NaOH или HCl , *индикатор:* метилоранж, фенолфталеин.

1. *Окислительно-восстановительные. Реакции окисления* - *вос­становления* используются при титровании неорганических восстановите­лей, гидрохинона, аминофенолов, сахаров, щавелевой, малеиновой, аскор­биновой, лимонной и других оксикислот, а также при титровании неорга­нических окислителей, ненасыщенных органических соединений, нитрозо­, нитро- и азосоединений, хинонов, органических красителей, фармацевти­ческих препаратов и т. п.

Восстановители обычно титруют стандартными растворами окисли­телей, а окислители - растворами восстановителей. Точку эквивалентности фиксируют с помощью окислительно-восстановительных (ред-окс) инди­каторов или другими способами. Например, в реакции



Точка эквивалентности фиксируется с помощью окислительно­восстановительного индикатора. *Титрант:* K2Cr2O7, *индикатор:* крах­мал.

1. *Осаждения.* Используются при титровании веществ, образу­ющих нерастворимые осадки с реагентом: соли бария, серебра, свинца, ртути (II), меди (II), кадмия, таллия (I); галогениды, гексацианоферра- ты(11), тетрафенилбораты, пикраты, сульфаты, хроматы, оксалаты, барби­тураты и т. п. Например, в реакции



*Титрант*: AgNO3, *индикатор*: железо-аммонийные квасцы.

1. *Комплексообразования. Реакции комплексообразова­*

*ния* широко используют в титриметрическом анализе. К этому типу отно­сятся реакции, протекающие между катионами переходных элементов с аминокислотами, окислами, этилен-диаминтетрауксусной кислотой и дру­гими реагентами. Например, в реакции



*Титрант:* Комплексон III, *индикатор:* дифенилкарбазон.

1. *Ионного обмена.* Сопровождается образованием малодиссоци- ирующих веществ.



***Требования, предъявляемые к реакциям***

1. Вещества, вступающие в реакцию, должны реагировать в стро­го определённых количественных соотношениях.
2. Должны быстро и до конца протекать.
3. Посторонние вещества раствора не должны мешать оттитро- выванию нужного компонента.
4. Точка эквивалентности должна фиксироваться резко и точно.
5. Реакции должны протекать при комнатной температуре.
6. Основная реакция не должна сопровождаться побочными ре­акциями.

Общие приёмы титрования

Титрование обычно ведут в плоскодонных конических колбах емко­стью 100 или 250 мл. В колбу помещают отмеренную пипеткой порцию анализируемого раствора, добавляют, если нужно, индикатор и ведут тит­рование, спуская из бюретки рабочий раствор. После прибавления каждой порции раствора жидкость в колбе перемешивают круговыми движениями. Обычно при первом титровании устанавливают приблизительный расход рабочего раствора на титрование. При повторном титровании быстро при­ливают примерно 90% рабочего раствора, а затем спускают по капле, что­бы точно установить момент конца титрования - точку эквивалентности. Затем делают по бюретке точный отсчет объема израсходованного раство­ра. При этом глаз аналитика должен быть на уровне мениска. Отсчет обычно ведут по нижнему мениску (для окрашенных растворов - по верх­нему). Каждый раствор титруют не менее трех раз и берут для расчета среднее значение.

В титриметрическом анализе используют различные приемы титро­вания. Наиболее распространено *прямое титрование,* когда анализиру­емое вещество достаточно быстро реагирует с реактивом. Тогда исследуе­мый раствор титруют рабочим раствором непосредственно. Результаты анализа рассчитывают по расходу рабочего раствора. Так, например, тит­руют кислоту щелочью.

Иногда используют прием *обратного титрования* (его называют иногда титрованием по остатку). К нему приходится прибегать в тех слу­чаях, когда анализируемое вещество очень медленно взаимодействует с реактивом или вообще с ним не взаимодействует. Тогда используют тре­тий реагент, который хорошо взаимодействует и с анализируемым веще­ством, и с реактивом рабочего раствора. К анализируемому раствору при­бавляют точный объем третьего реагента, взятый заведомо в избытке, и за­тем этот избыток оттитровывают рабочим раствором. По расходу раствора третьего реагента и рабочего раствора вычисляют результаты анализа. Прием обратного титрования используют, например, при анализе окисли­телей с применением перманганата по реакции окисления - восстановле­ния.

Когда определяемое вещество не взаимодействует с рабочим раство­ром или взаимодействует в нестехиометрическом соотношении, использу­ют *титрование методом замещения (косвенное).* В этом случае анализи­руемое вещество переводят в химическое соединение, которое можно тит­ровать рабочим раствором. Этот прием используют; например, при иодо- метрическом анализе окислителей.

Расчеты в титриметрических определениях

Укажем основные термины и понятия, которые применяют при рас­четах в количественном анализе.

Наряду с общехимическими способами выражения концентрации *(массовая* и *объемная доли, молярность)* в аналитической химии, особенно в титриметрии, используются специфические способы, такие как *нормаль­ность* и *титр.*

******4. ***Молярная концентрация эквивалента*** *("эквивалентная кон­центрация",* или ***нормальность****)* - количество эквивалентов веще­ства в единице объема раствора.



Формально, понятия "молярная концентрация" и "молярная концен­трация эквивалента" близки между собой. Однако следует знать, что *мо­лярная концентрация эквивалента* не всегда является однозначной харак­теристикой раствора, так как фактор эквивалентности определяется в зави­симости от конкретной реакции с участием данного вещества.

Между молярностью и нормальностью существует простая взаимо­связь:



Существует опасность спутать эти два способа выражения концен­трации из-за совпадения единиц измерения и сходных обозначений. По­этому на практике для них используют различную форму записи. Вместо единицы измерения к величине концентрации добавляют "М" для моляр­ности и "н." для нормальности. Например:

1 М H2SO4 - *одномолярный* раствор серной кислоты (молярная кон­центрация 1 моль/л);

0,1 М H2SO4 - *децимолярный* раствор серной кислоты;

0,01 М H2SO4 - *сантимолярный* раствор серной кислоты;

0,001 М H2SO4- *миллимолярный* раствор серной кислоты.

1 н. H2SO4 - *однонормальный* раствор серной кислоты (молярная концентрация эквивалента 1 моль/л);

0,1 н. H2SO4 - *децинормальный* раствор серной кислоты;

0,01 н. H2SO4 - *сантинормальный* раствор серной кислоты;

0,001 н. H2SO4 - *миллинормальный* раствор серной кислоты.

5. ***Титр*** - масса вещества в 1 мл раствора щ(в-ва)



Титр и нормальность связаны между собой соотношениями:



6. ***Титр по определяемому веществу*** *-* масса определяемого веще­ства, **соответствующая** одному миллилитру раствора титранта

**

Титр по определяемому веществу используют при проведении боль­шого числа однотипных определений *(массовых анализов),* что позволяет сократить число операций при расчете результатов анализа.

Расчет результатов анализа

***Главное соотношение****,* используемое в титриметрическом анализе, следует из закона эквивалентов.

В *точке эквивалентности* количества вещества эквивалентов израс­ходованного титранта и аналита равны между собой,



где индексы 1 и 2 соответствуют растворам титранта и аналита.

Чаще всего вычисляют массу определяемого вещества



или, с использованием титра,

***Погрешность титриметрического анализа*** включает в себя:

1. погрешность определения *концентрации стандартного рас­твора;*
2. погрешность измерения *объема титранта* по бюретке;
3. погрешность измерения *объема аликвоты* определяемого рас­твора мерной пипеткой.

Кроме того, величина погрешности может зависеть от используемых объемов и концентраций титранта и аналита.

Для повышения надежности результата выполняют несколько по­вторных определений, вычисляют *среднее арифметическое* из сходящихся данных и рассчитывают *вероятную погрешность среднего* с использова­нием -критерия Стьюдента.

**Типичная величина относительной погрешности результатов титрования составляет** 0,1... 0,3%.

Метод нейтрализации

Этот метод титриметрического анализа включает все аналитические определения, в основе которых лежит реакция между ионом водорода и гидроксид-ионом:

н+ + он- = н2о

Методом нейтрализации проводят количественное определение кис­лот (титруя их основаниями), оснований (титруя их кислотами), солей, имеющих в растворе кислую или щелочную реакцию, и ряда других со­единений.

Различают *ацидиметрическое* титрование (от *acidium* - кислота), в котором в качестве титранта используют растворы серной или соляной кислоты, и *алкалиметрическое* титрование (от *alcalis* - щелочь), где тит­рантом служат растворы гидроксида натрия или калия.

В ходе титрования изменяется концентрация водородных и гид- роксидных ионов в растворе. В точке эквивалентности концентрации во­дородных и гидроксидных ионов должны быть равны:

[Н+] = [ОН-]

Однако, это возможно только при взаимодействии сильной кислоты и сильного основания. Если в реакции участвует слабое основание или слабая кислота, в точке эквивалентности наблюдается некоторый избыток водородных или гидроксидных ионов, то точка эквивалентности не совпа­дает полностью с точкой нейтрализации.

Точку эквивалентности при кислотно-основном титровании опре­деляют с помощью химических индикаторов или физико-химическими методами. Большая часть кислотно-основных индикаторов существует в двух формах, имеющих различную окраску, причем переход из одной формы в другую связан с изменением концентрации ионов водорода, т. е. рН среды.

Интервал значений рН, в котором изменяется окраска индикатора, называют *интервалом перехода индикатора.* Каждый индикатор имеет свой интервал перехода, который зависит от особенностей его структуры. Другая характеристика индикатора - *показатель титрования* рТ. Это зна­чение рН, при котором половина молекул индикатора перешла в другую форму. Для метилового оранжевого рТ = 4, т. е. при рН = 4 половина мо­лекул индикатора находится в азоформе, *а* половина - в хиноидной форме. Некоторые кислотно-основные индикаторы представлены в табл.4.

Таблица 4

Характеристика важнейших кислотно-основных индикаторов

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Название** | **Интервал перехода, рН** | **Изменение окраски** |
| Метиловый оранжевый | 3,0 - 4,4 | Розово-красная — оранжево-желтая |
| Конго красный | 3,0 - 5,2 | Сине-фиолетовая — красная |
| Метиловый красный | 4,4 - 6,2 | Красная — желтая |
| Лакмус | 5,0 - 8.0 | Красная — синяя |
| Нейтральный красный | 6,8 - 8,0 | Красная — желтая |
| Бромтимоловый | 6,0 - 7,6 | Желтая — синяя |
| Фенолфталеин | 8,2 - 10,0 | Бесцветная — красно-фиолетовая |
| Тимолфталеин | 9,4 - 10,6 | Бесцветная — синяя |

**Окислительно-восстановительные методы объёмного анализа**

В основе метода лежат окислительно-восстановительные реакции, связанные с изменением валентности реагирующих между собой веществ. В химии окислительно-восстановительные реакции принадлежат к числу наиболее распространенных. *Окисление* и *восстановление -* взаимосвязан­ные процессы, которые всегда протекают одновременно. Когда одно веще­ство окисляется, то другое - восстанавливается, и наоборот. Например, ре­акция хлора с иодидом калия:

*Окислением* называется процесс отдачи электронов атомом, молеку­лой. Процесс присоединения - *восстановлением.* Элемент, отдающий электроны называется восстановителем, сам окисляется. Элемент, присо­единяющий электроны называется окислителем, сам восстанавливается. Число электронов отданных восстановителем всегда равно числу электро­нов принятых окислителем.

Титрованные растворы, используемые в окислительно­восстановительных методах являются растворами либо окислителей либо восстановителей и дают возможность определять разнообразные вещества способные окисляться или восстанавливаться.

Окислители и восстановители различают по их силе. Если титруют анализируемое вещество раствором окислителя, то по мере титрования восстановитель переходит в окисленную форму. Потенциал системы по­стоянно меняется и в точке эквивалентности происходит резкое изменение потенциала. Чем выше окислительно-восстановительный потенциал, тем более сильной является её окисленная форма, и тем более слабой - восста­новленная.

Также, как и в реакции нейтрализации, каждый процесс можно изоб­разить графически в виде кривой титрования, которая показывает, как из­меняется потенциал в процессе титрования. В точке эквивалентности рас­твор характеризуется определённым окислительно-восстановительным по­тенциалом. Вначале титрования величина потенциала изменяется медлен­но, по мере приближения к точке эквивалентности изменение нарастает и вблизи точки эквивалентности наблюдается резкий скачок, который опре­деляется изменением окраски индикатора. Индикатор в момент точки эк­вивалентности меняет свою окраску от избытка окислителя или восстано­вителя.

Иодометрия

В основе метода лежит реакция восстановления элементарного I20 до иодитиона I- или наоборот I- до I20.

Методом иодометрии ведут определение окислителей и восстанови­телей. Основным рабочим раствором служит раствор I2 10-15% в раство­ре KI, так как йод малорастворим в воде. Примером применения метода может служить методика *Определение перекисных соединений в бутади­ене.*

Метод основан на свойстве перекиси выделять йод из подкисленных растворов KI.

Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Особенности применения метода и возможные ошибки при анализе.

1. Могут быть потери йода вследствие его летучести (резуль­тат анализа занижается), поэтому колбу, где идёт реакция, закрывают.
2. Проведение реакции на свету также вызовет заниженный результат, так как свет ускоряет реакцию окисления выделившегося йода кислородом воздуха.
3. Кислород воздуха окисляет выделившийся йод, поэтому необходимо проводить реакцию в среде инертного газа - азота.
4. Необходимо выдерживать время проведения реакции точно по методике, не менее, указанной в методике, так как скорость самой реак­ции очень мала.

Перманганатометрия

В этом методе анализа рабочим раствором служит раствор перман­ганата калия КМпО4. Это соединение является сильным окислителем. В за­висимости от условий реакции молекула перманганата может приобрести от 1 до 5 электронов:

Последняя реакция имеет наибольшее значение в количественном анализе. Большая часть анализов методом перманганатометрии проводится в кислой среде.

Титрование ведут постепенным прибавлением раствора перман­ганата калия к подкисленному раствору анализируемого вещества, обла­дающего свойствами восстановителя. Раствор, содержащий ионы МпО4-, окрашен в красно-фиолетовый цвет, а растворы, содержащие ионы Мп2+, бесцветны. Пока в титруемом растворе имеется восстановитель, прибав­ленный перманганат обесцвечивается. Когда определяемый восстанови­тель полностью прореагирует, следующая капля раствора перманганата окрасит раствор в розовый цвет. По появлению розовой окраски судят о достижении точки эквивалентности. Если трудно заметить появление ро­зовой окраски, в титруемый раствор добавляют индикатор - дифенил­амин. В присутствии даже незначительного избытка перманганата он окрашивает раствор в синий цвет.

Методом перманганатометрии можно анализировать и восста­новители и окислители. Восстановители определяют прямым титрованием, окислители - обратным: сначала к анализируемому раствору добавляют точно отмеренный объем титрованного раствора восстановителя, а затем избыток восстановителя оттитровывают раствором перманганата.

Хроматометрия

Этот метод анализа основан на реакции окисления анализируемого вещества титрованным раствором бихромата калия К2Сг2О7, который вос­станавливается при этом до трехвалентного хрома:



Рабочие растворы бихромата готовят по точной навеске без исполь­зования установочного вещества. Растворы бихромата стабильны и долго сохраняются без изменения титра. Анализ ведут методом прямого титро­вания, используя в качестве индикатора дифениламин, окрашивающий раствор в синий цвет при малейшем избытке бихромата.

Метод комплексообразования

В основе метода комплексонометрии лежит образование комп­лексных соединений анализируемых катионов с органическими реагента­ми - *комплексонами.*

В комплексонометрическом анализе в качестве рабочего вещества чаще всего используется трилон Б (комплексон III, или ЭДТА), представ­ляющий собой натриевую соль этилендиаминотетрауксусной кислоты:

Сокращенное обозначение молекулы трилона Б: Na2H2Tp.

Это соединение легко образует прочные внутрикомплексные соли со многими катионами.

При комплексонометрическом титровании к раствору, содержащему определяемые ионы, добавляют постепенно титрованный раствор ком­плексона. По мере титрования определяемые ионы связываются в ком­плекс, и в точке эквивалентности они практически отсутствуют в растворе. Реакцию в общем виде можно записать так:

Mg2+ + Na2H2Tp = Na2MgTp + 2H+

Чтобы реакция комплексообразования шла до конца, нужно связать выделяющиеся ионы водорода. Поэтому при титровании к анализируемо­му раствору добавляют смесь хлорида и гидроксида аммония - аммиач­ный буфер.

В качестве индикатора чаще всего используют органический краси­тель - кислотный хромовый черный специальный (эриохром черный Т): Это соединение окрашено в синий цвет. С ионами металлов образует ком­плексы красного цвета, менее устойчивые, чем комплексы этих же метал­лов с трилоном Б.

Когда к анализируемому раствору, содержащему ионы магния, до­бавляют эриохром черный Т, раствор окрашивается в красный цвет - об­разуется комплекс эриохрома с магнием. По мере титрования ионы маг­ния связываются в более прочный бесцветный комплекс с трилоном Б; красное соединение разрушается, индикатор выделяется в свободной форме синего цвета. В точке эквивалентности весь натрий связан трило­ном Б, свободный эриохром окрашивает раствор в синий цвет. Изменение цвета раствора из красного в синий свидетельствует о конце титрования.

Устойчивость комплекса существенно зависит от рН раствора. По­этому комплексонометрическое титрование ведут в заданном интервале рН, используя различные буферные растворы.

Методом комплексонометрии можно определить катионы: магния, кальция, цинка, алюминия, бария, свинца и многие другие - более 40 раз­личных катионов. Этот метод широко применяется для определения жест­кости воды.

Определение общей жесткости воды

Жесткость воды обуславливается присутствием в ней ионов кальция, магния, цинка, железа и др.

Виды жёсткости: временная (карбонатная) устраняется кипячением; постоянная.

Рабочим раствором для этого определения является 0,05 н. раствор трилона Б. Поскольку последний представляет собой кристаллическое ве­щество постоянного состава - , рабочий раствор гото­вят растворением в воде в мерной колбе точной навески трилона Б. Грамм-эквивалент трилона Б равен половине молекулярной массы: 372,25:2=186,12 г. Для получения рабочего раствора аналитическую навеску трилона Б 9,3125 г растворяют в воде в мерной колбе емкостью 1 л. Для приготовления этого раствора берут дважды дистиллированную во­ду - бидистиллят, не содержащий ионов кальция и магния. Для проверки титра раствора трилона Б иногда используют растворы солей магния или кальция, приготовленные по фиксаналу.

Раствор индикатора - эриохрома черного Т готовят, растворяя 0,5 г красителя в 10 мл аммиачной буферной смеси и разбавляя затем этанолом до объема 100 мл.

Определение общей жесткости воды, т. е. общего содержания в ней солей магния и кальция, выраженное в мг-экв/л, ведут следующим обра­зом: в колбу для титрования помещают 100 мл анализируемой воды, 5 мл аммиачной буферной смеси, 5 - 6 капель раствора эриохрома черного Т. При этом раствор приобретает красную окраску. Его титруют рабочим раствором трилона Б до перехода красной окраски раствора в сине­фиолетовую.



Методы осаждения

Сущность осадительного титрования состоит *в реакциях, сопровож­дающихся образованием осадков* малорастворимых соединений. Содержа­ние ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе при данной температуре определяется условием постоянства величины, назы­ваемой *произведением растворимости (ПР).*

***Произведение растворимости*** представляет собой произведение равновесных концентраций ионов в насыщенном растворе малораствори­мого электролита.

При этом каждая концентрация берется *в степени, равной числу ионов данного сорта,* образующихся при диссоциации *одной формульной единицы* электролита. То есть для вещества, диссоциирующего по схеме:

AnBm = n[Am+] + m[Bn-]

HP(AnBm)=[Am+]n [Bn-]m = const

В основе осадительного титрования лежит *правило произведения растворимости:*

*Образование осадка малорастворимого электролита возможно лишь при условии, что произведение концентраций ионов превышает вели­чину ПР.*

Фактически, выпадение осадка начинается, когда содержание ионов достигает значений, соответствующих насыщенному раствору данного электролита при данных условиях. По величине ПР можно оценить рас­творимость малорастворимого вещества и концентрацию ионов в его насыщенном растворе.

**Методы осаждения** основаны на осаждении определяемого веще­ства, которое вступает во взаимодействие с титрованным раствором осади­теля и выпадает в осадок, конец реакции фиксируется индикатором.

Требования, предъявляемые к реакциям:

1. Осадки должны быть нерастворимы;
2. Реакция образования осадков должна протекать очень быстро;
3. Результат титрования не должен искажаться побочными явле­ниями осаждения.

Этот метод отличается от весового метода тем, что о количестве определяемого вещества судят не по весу образующегося осадка, а по объ­ему осадителя, пошедшего на титрование.

Осадительное титрование подразделяется на следующие частные ме­тоды:

1. По активному компоненту применяемого реагента:

* аргентометрия - катион (Ag+). В качестве осадителя используют AgNO3;
* тиоцианатометрия - анион SCN- (реагент KSCN или NH4SCN);
* меркурометрия - катион (Hg2+). В качестве осадителя используют Hg2(NO3)2 ;
* меркуриметрия - катион (Hg+). В качестве осадителя используют HgNO3 ;
* гексацианоферратометрия - анион [Fe(CN)6]4- (реагент K4[Fe(CN)6]);
* сульфатометрия - анион SO42- (реагент H2SO4);
* бариметрия - катион Ba2+ (реагент BaCl2).

Аргентометрия

*Аргентометрия* основана реакции стандартного раствора AgNO3 с ионами хлора, иода, брома, СО32- с образованием осадков. При добавле­нии AgNO3 в раствор содержащий ионы хлора, образуется осадок AgCl. Во время титрования, когда вначале имеется избыток ионов Cl- , они ад­сорбируются на поверхности осадка, поэтому при титровании необходимо перемешивать раствор, чтобы ионы С1- вошли в реакцию с осадителем.

Аргентометрия лежит в основе определения серы в пропане, бутане, изобутане в производстве ЦГФУ. Основные погрешности при анализе - инструментальные - погрешности рН-метра, электродов, мерной посуды.

Примером применения метода является *методика определения меркаптановой серы в бытовом топливе.*

Сущность метода заключается в поглощении H2S и RSH раствором гидроксида Na или К с последующим потенциометрическим титрованием образующихся сульфидов и меркаптидов щелочных металлов азотнокис­лым аммиакатом серебра.

RSH + NaOH = RS Na + H2O
H2S + NaOH = Na2S + H2O
RS Na + [Ag(NH2)2]NO 3 = RS Ag; = NH3T + NaNOs

Точку эквивалентности определяют по резкому изменению потенци­ала раствора. В качестве рабочего электрода применяют сульфидсеребря­ный электрод, в качестве электрода сравнения - хлорсеребряный.

Меркурометрия

*Меркурометрический* метод объемного анализа основан на осажде­нии галогенидов ионами одновалентной ртути:

Титрование проводят в сильнокислой среде в присутствии HNO3. В качестве титрованного раствора используют раствор Hg2(NO3)2; в качестве адсорбционного индикатора применяют дифенилкарбазон. Индикатор до­бавляется в самом конце титрования,— это обеспечивает более резкий пе­реход в эквивалентной точке. При титровании галогенидов растворами нитрата ртути (I) сначала появляется в виде суспензии Hg2C12. В точке эк­вивалентности вся суспензия окрашивается в ярко-голубой или сине­фиолетовый цвет.

Меркурометрический метод по сравнению с аргентометрическим да­ет возможность проводить прямое определение галоидов в кислых раство­рах; не требуется расходования дорогостоящего препарата; вблизи точки эквивалентности наблюдается более резкий скачок титрования.

Раствор Hg2(NO3)2 является восстановителем и может быть исполь­зован также для анализов, основанных на окислительно­восстановительных реакциях. Его можно использовать, например, для определения Fe3+, в этом случае в качестве индикатора применяют железо­аммонийные квасцы. Следует помнить, что соли ртути (I), окисляясь до солей ртути (II), становятся ядовитыми. Это является недостатком метода.

Меркуриметрия

*Меркуриметрия -* метод объемного анализа, основанный на приме­нении в качестве титрованного раствора Hg(NO3)2. Ионы Hg2+ при взаимо­действии с галогенидами, цианидами или роданидами образуют слабодис- социированные соединения, например:

Hg2+ + 2Cl- ^ HgCl2

Титрование проводят в кислой среде. В качестве индикатора приме­няют либо дифенилкарбазон, либо нитропруссид натрия. При титровании с дифенилкарбазоном в точке эквивалентности титруемый раствор приобре­тает фиолетово-синее окрашивание. В присутствии нитропруссида натрия раствор титруют до появления неисчезающей мути — нитропруссида рту­ти:

Hg2+ + [Fe(CN)5NO]2- = Hg[Fe(CN)5NO]

Меркуриметрический метод имеет те же преимущества по сравне­нию с аргентометрическим методом, что и меркурометрия, но соли ртути (II) ядовиты.