

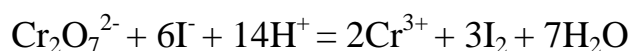
11.6. Способи титрування

В окисно-відновному титруванні розрізняють декілька способів: пряме, зворотне та замісне.

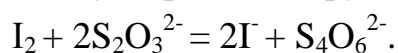
Пряме титрування можливе, якщо для пар титранта та визначуваної речовини $\Delta E^{\circ} \geq 0,4\text{В}$, при цьому досягається велика швидкість та повнота перебігу реакції.



Якщо швидкість реакції мала або немає можливості підібрати індикатор, використовують **зворотне титрування**.



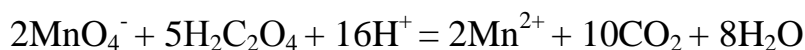
У цьому випадку крохмаль не можна використати, бо забарвлення змінюється на початку титрування, тому I_2 , який утворився, титрують тіосульфат-іонами.



Замісне титрування. При визначенні кальцію його спочатку осаджують у вигляді калькій оксалату, який потім розчиняють у кислоті.



Після розчинення осаду CaC_2O_4 , кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, яка утворилась, титрують KMnO_4 .



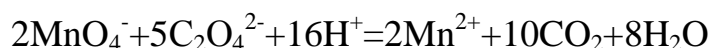
$$m(\text{Ca}) = \frac{V(\text{KMnO}_4)C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)M(\frac{1}{2}\text{Ca})}{1000}.$$

11.7. Методи окисно-відновної титриметрії

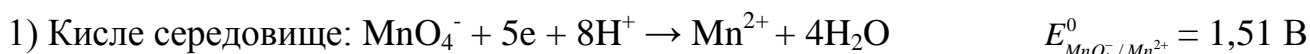
Залежно від використаної реакції методи окисно-відновної титриметрії поділяють на перманганатометрію, хроматометрію, йодометрію, цериметрію та інші.

11.7.1. Перманганатометрія

У перманганатометрії застосовують у якості титранта (робочого розчину) – 0,05; 0,1н розчини KMnO_4 . Стандартизують розчини після приготування та відстоювання (10 діб) за $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ або $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (первинний стандарт):



Іони MnO_4^{-} сильний окисник ($E_{\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = 1,51\text{В}$), за його допомогою визначають відновники. Залежно від концентрації протонів іон MnO_4^{-} може відновлюватися до Mn^{2+} , MnO_2 , MnO_4^{-} .



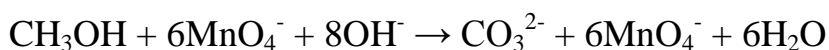
$$E_{\text{MnO}_4^-+4\text{H}^+/\text{MnO}_2+2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,67 \text{ В}$$



Використовують переважно реакцію 1).

За допомогою перманганатометрії визначають відновники (пряме титрування): Fe, Sn, уран, оксалати, нітроти, H_2O_2 ; окисники (зворотне титрування). Окисники відновлюють титрованим розчином $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, надлишок якої відтитровують KMnO_4 у кислому середовищі. Так визначають MnO_2 , PbO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та інші. Інертні іони (замісне титрування): Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} .

Для визначення органічних сполук використовують відновлення надлишку MnO_4^- в лужному середовищі



Після закінчення відновлення розчин підкислюють і титрують залишок MnO_4^- розчином Fe(II) або іншого відновника. Так визначають форміатну, тартратну, цитратну, саліцилову кислоти, гліцерин, фенол, формальдегід та інші органічні сполуки.

Перманганатометрія це один з небагатьох методів, який не потребує використання індикаторів. Індикатором є розчин самого титранта, який має інтенсивне забарвлення, тому після точки еквівалентності достатньо навіть однієї зайвої краплі титранта для появи інтенсивного забарвлення розчину. Недоліком є можливість окиснення органічних домішок.

11.7.2. Хроматометрія

У хроматометрії як робочий розчин використовують 0,05 і 0,1н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ є первинним стандартом, тому його робочі розчини не стандартизують.

$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,35\text{В}$, тобто окиснююча здатність $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ трішки менша, ніж у MnO_4^- , але з його допомогою визначають тільки відновники.

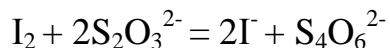
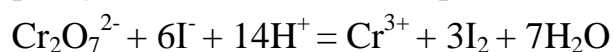


Індикатори - дифеніламін, фенілантранілова кислота.

11.7.3. Йодометрія

Робочі розчини у йодометрії I_2 , $Na_2S_2O_3$. Розчин I_2 стандартизують за допомогою титрованого розчину $Na_2S_2O_3$: $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$.

Розчин $Na_2S_2O_3$ стандартизують за допомогою первинного стандарту $K_2Cr_2O_7$:

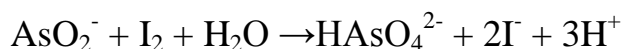


$E_{I_2/I_2^-}^0 = 0,53V$, що свідчить про значно слабкішу здатність I_2 як окисника. При цьому I^- іони проявляють значну відновну здатність. Тому за допомогою цієї системи можна визначити як окисники, так і відновники (реакції наведені вище).

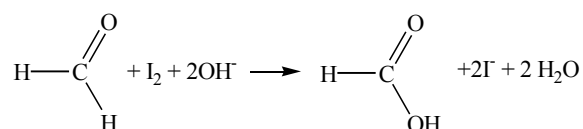
У йодометрії застосовують специфічний індикатор на I_2 – крохмаль, який додають у кінці титрування, коли розчин набуває солом'яно-жовтого кольору, так як великі кількості йоду руйнують крохмаль. Титрування йоду $Na_2S_2O_3$ проводять на холод, так як нагрівання може привести до часткової втрати йоду внаслідок випаровування, а також нагрівання зменшує чутливість йодкрохмальної реакції.

Застосування йодометрії:

- 1) визначення відновників: As (III), Sb (III), Sn (II), H_2S – титрують безпосередньо розчином I_2

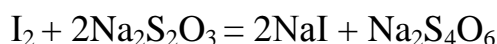


- 2) органічні сполуки визначають зворотним титруванням: формальдегід, сахара, ацетон, спирти та інше.



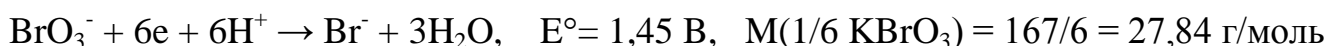
Визначення проводять у лужному розчині, надлишок I_2 відтитровують після підкислення.

- 3) Окисники визначають замісним титруванням – додають KI, I_2 який утворився, відтитровують $Na_2S_2O_3$



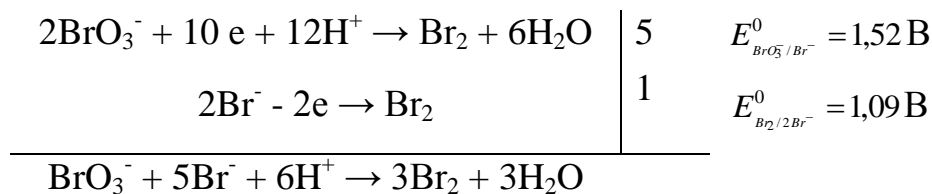
11.7.4. Броматометрія

У броматометрії застосовують робочий розчин $KBrO_3$, який готують за точною наважкою його кристалічної солі, титр розчину бромату іноді перевіряють йодометричним методом.



За цією реакцією визначають відновники.

Бромат-іони в кислому середовищі в присутності бромід-іонів виділяють вільний бром:



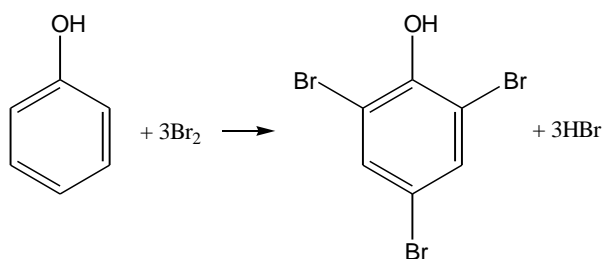
Розчин, який містить бромат- і бромід-іони, в кислому середовищі веде себе як розчин броду і застосовується для визначення:

1) відновників (As(III), Sb(III), Sn²⁺, N₂H₄ та ін.)



(титрування проводять при 70°C індикатор – метиловий оранжевий, титрують до знебарвлення);

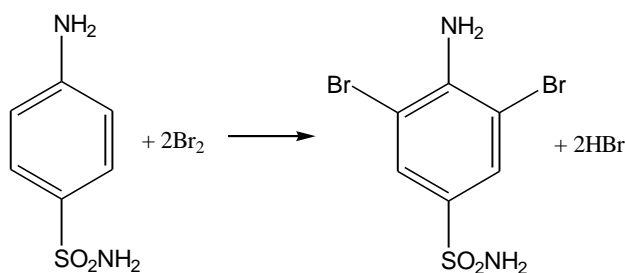
2) похідних ароматичних амінів і фенолів



$$1/z(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})=1/6$$

фенол

трибромфенол

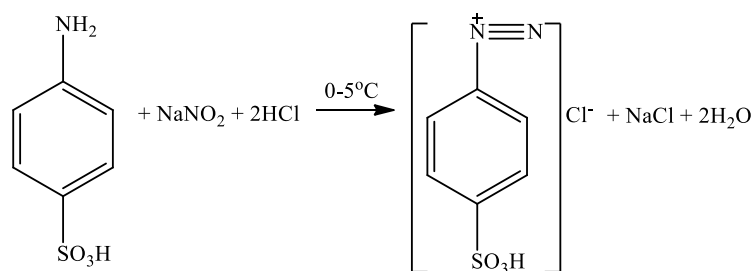


$$1/z(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S})=1/4$$

стрептоцид

11.7.5. Нітритометрія

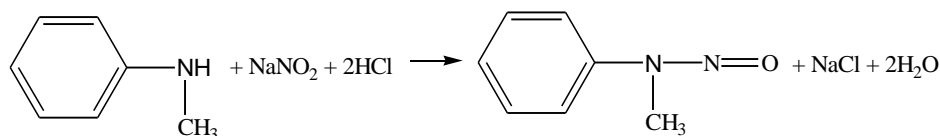
Метод базується на окиснювально-відновних і діазотуючих властивостях азотистої кислоти. Робочий розчин – NaNO₂ (готують як вторинний стандартний розчин). Точну концентрацію нітриту натрію встановлюють за сульфаніловою кислотою:



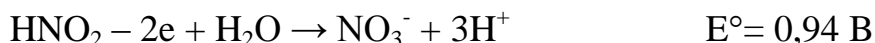
Більшість нітритометричних визначень базується на реакціях діазотування первинних ароматичних амінів:



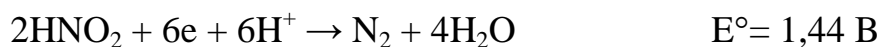
і нітрузуванні вторинних амінів:



Нітрит-іони в залежності від умов проявляють окиснювальні або відновні властивості. H_2O_2 , $KMnO_4$, активний хлор в хлорному вапні, церій (IV) і інші окисники окиснюють нітрит-іони до нітрат-іонів:

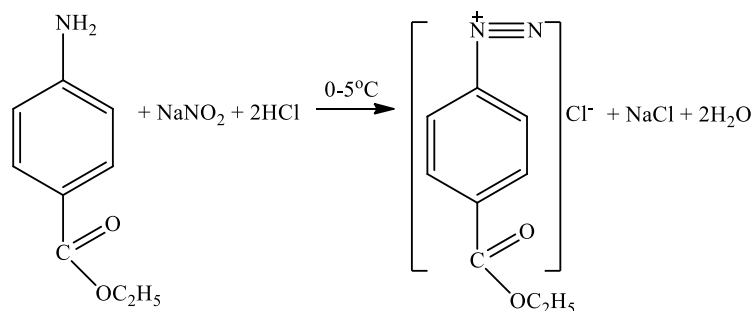


Відновники, наприклад сульфамінова кислота, відновлюють NO_2^- до N_2 (N_2O):



В методі використовують внутрішні (дифеніламін, тропеолін 00, сафранін як індивідуально, так і в суміші з метиленовим синім) і зовнішні індикатори (йодкрахмальний папір).

Нітритометричний метод аналізу широко застосовують для визначення багатьох фармацевтичних препаратів, які містять ароматичну аміногрупу: новокаїну, сульфаніламідних препаратів, *p*-амінобензойної кислоти та її похідних.



Умови нітритометричних визначень похідних ароматичних амінів:

- 1) титрування в багатьох випадках виконують при низькій температурі $0 - 10^\circ C$ і в присутності подвійного надлишку HCl ;