

**Министерство здравоохранения
Республики Узбекистан
Ташкентский Фармацевтический
ИНСТИТУТ**

Кафедра неорганической, аналитической, физической и коллоидной
химии

ТЕКСТЫ

**Лекции аналитической химии
для студентов II курса
Фармацевтического факультета
часть вторая**

Составитель

и.о. профессора, доцент

С.Д. Насирдинов

Ташкент - 2011 год.

Рецензенты:

Профессор кафедры неорганической
и аналитической химии химического
факультета национального университета Узбекистана

Доктор химических наук

О.Ф. Ходжаев

Заведующий кафедрой
фармацевтической химии
Ташкентского фармацевтического института

И.о. профессора, доцент

Қ. Убайдуллаев

Лекция 24. Бромато и бромометрическое титрование.
Дихроматометрическое титрование.

Время, отведённое для лекции – 2 часа.

Цель лекции: Формирование знаний студентов о броматометрическом и бромометрическом методе титрования, а также дихроматометрическом титровании.

План лекции:

1. Сущность броматометрического титрования.
 - Определение восстановителей, способ установления точки эквивалентности.
2. Бромометрическое титрование (бромат-бромидный способ титрования)
 - Количественное определение фенола или его производных.
3. Дихроматометрическое титрование и его применение в количественном анализе.

Демонстрационные материалы:

1. Кадоскоп с экраном, мультимедиа
2. Учебные плакаты:
 - Таблица стандартных редокс потенциалов титрантов редоксиметрии.

1. Сущность броматометрического титрования

Броматометрия является одним из методов редоксиметрического титрования. Основано на восстановлении бромат иона до бромид иона в кислой среде.

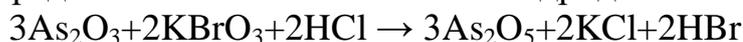


$$E^\circ_{\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-} = 1,44 \text{ Вольт}$$

Бромат калия окисляет вещества стандартным потенциалом меньше одного вольта и отвечает требованиям стандарта. В качестве индикатора в броматометрии используют метилоранж или метилкрасный. Эти индикаторы окисляясь молекулярным бромом, обесцвечиваются. Для нужно чтобы в точке эквивалентности образовался молекулярный бром. Поэтому в титруемый раствор добавляют бромид калия который в кислой среде реагирует с первой избыточной каплей титранта, бромата калия и образует молекулярный бром.

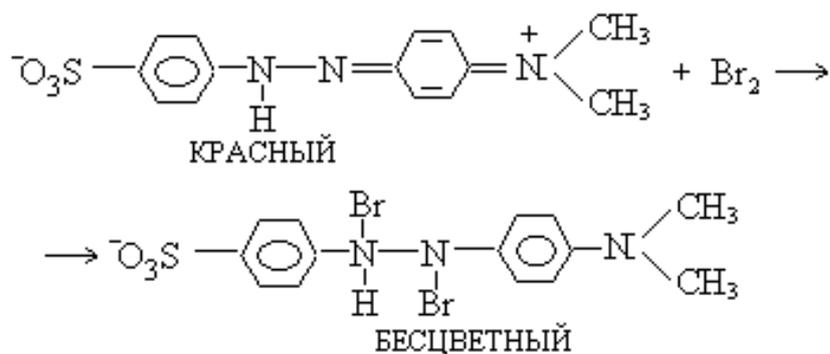
Применение: Метод применяется при анализе лекарственных препаратов содержащих мышьяк, мышьяковистый ангидрид, новоарсенола осарсол и других форм ацевгич препаратов. Соединения мышьяка ядовиты. Требуется осторожность

Пример: Определение мышьяковистого ангидрида.



$$\text{ЭДС} = E^\circ - E^\circ = 1,44 - 0,56 = 0,886$$

В точке эквивалентности лишняя капля титранта реагирует с бромид ионом образуя молекулярный бром в результате следующей реакции.



$$T_{\text{KBrO}_3/\text{As}_2\text{O}_3} = \frac{0,14946}{1000} = 0,004946 \text{ г/см}^3$$

Смысл данной величины – число граммов мышьяковистого ангидрида которое оттитровывается, одним миллилитром титранта.

$$K = \frac{N_{\text{ист}}}{N_{\text{теор}}} \quad m_{\text{As}_2\text{O}_3} = K_{\text{KBrO}_3} * T_{\text{KBrO}_3/\text{As}_2\text{O}_3} * V_{\text{KBrO}_3}$$

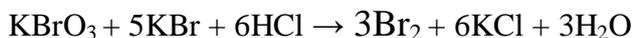
2.Бромометрическое титрование

Основано на окислительно-восстановительной реакции:



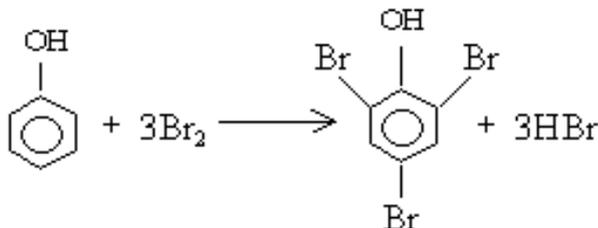
В виду того, что раствор молекулярного брома не устойчив и токсичен применяют бромид - броматный способ бромометрического титрования, сущность которого сводится к следующему:

В титруемую солянокислую смесь добавляют избыток бромида калия



Выделившийся молекулярный бром служит титрантом окислителем для титруемого вещества. Именно поэтому метод называется бромид броматным способом бромометрического титрования, т.е. в отличие от броматометрии, где окислителем является бромат калия, в бромометрии титрантом окислителем является молекулярный бром, образующийся в титруемой смеси. Количество затраченного молекулярного брома на окисление пропорционально количеству титранта бромата калия.

Применение бромометрии основано на реакции бромирования производных фенола:



Сущность прямого бромометрического метода определения восстановителей: навеску анализируемого вещества растворяют в воде добавляют бромида калия и соляную кислоту титруют 0,1 н раствором бромата калия в присутствии индикатора метилоранжа при этом образующейся молекулярный бром тут же расходуется на окисление титруемого восстановителя и в точке эквивалентности когда заканчивается все количество восстановителя образующаяся очередная порция молекулярного брома обесцвечивает цвет индикатора метилоранжа.

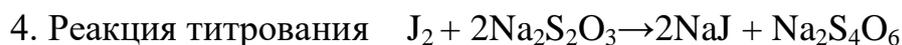
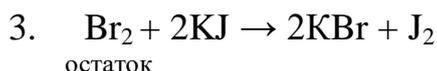
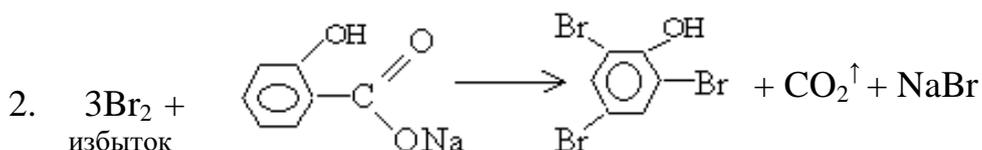
Используют также обратное титрование. Определение салицилата натрия обратным броматометрическим титрованием – бромид-броматным способом.

В титруемый раствор добавляют отмеренное пипеткой моля избыточное количество бромата калия, бромида калия и соляную кислоту.

Смесь выдерживают 10 мин для протекания реакции бромирования.

Остаток молекулярного брома переводят в молекулярный йод, добавив в раствор йодид калия т.о. переведя остаток титранта -1, а именно молекулярный бром в молекулярный йод который оттитровывают тиосульфатом натрия. Поскольку среда кислая к тому же смесь содержит органические вещества невозможно использовать индикатор крахмал, поэтому в качестве индикаторной среды используют хлороформ.

Титрование продолжают до обесцвечивания малиновой окраски слоя хлороформа обусловленное восстановлением молекулярного йода (экстракт йода в хлороформе малинового цвета) тиосульфатом.



Массу салицилата натрия в титруемой колбе рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{салицилат натрия}} = \left(\frac{N \cdot V - N \cdot V}{\text{KBrO}_3 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \right) \cdot \frac{\text{Э}_{\text{Салиц. Na}}}{1000}; \quad \text{Э}_{\text{Салиц. Na}} = \frac{M}{6}$$

Один моль салицилата натрия эквивалент трём молям молекулярного брома то есть шести атомом брома, поэтому при расчета эквивалента молярную массу салицилата натрия делят на шесть.

Дихроматометрическое титрование.

Основано на реакции восстановления дихромат иона



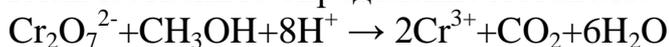
Дихромат калия отвечает требованиям к стандартным веществам, поэтому его раствор готовят в мерной колбе и стандартизуют по точной навеске. Индикатор дифениламин, дифениламина сульфоновая кислота.

Применения дихроматометрии.

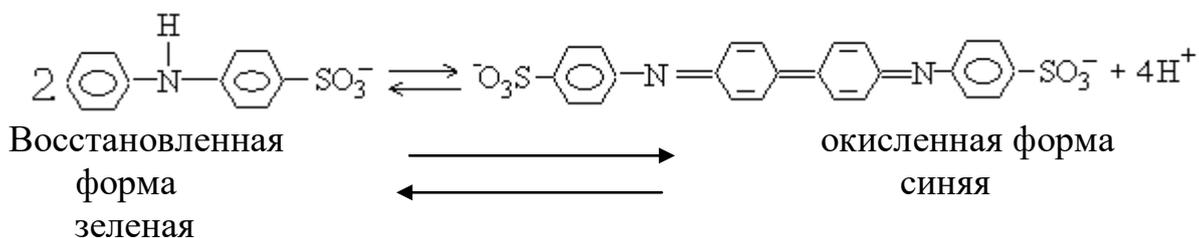
1. Используется для стандартизации титранта йодометрии - тиосульфата натрия.

2. Прямым титрованием определяют восстановители с $E < 1\text{В}$: гексацианоферрит, сульфит, хлорид ионы, железо (II), мышьяковистого ангидрида и метанола.

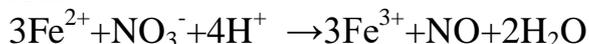
Количественное определение метанола:



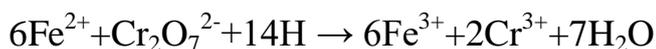
индикатор
дифениламино
сульфовая
кислота



Пример 2. Количественное определение нитратов методом титрования остатка.

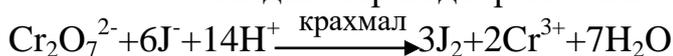


Избыток



Остаток

Индикатор йодокрахмальная бумага



В точке эквивалентности проба титруемого раствора, нанесенная на йодокрахмальную бумагу вызывает его окрашивание в синий цвет.

Процентное содержание нитратов вычисляют по формуле.

$$\% \text{NO}_3^- = \left(\frac{\text{N} \cdot \text{V}_{\text{FeSO}_4} - \text{N} \cdot \text{V}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{1000} \right) \frac{\text{Э}_{\text{NO}_3^-} \cdot 100 \cdot \text{W}}{\text{a} \cdot \text{V}_{\text{анк}}}$$

Литература

1. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Ш.", ч. II, 2003 г., – с. 186 - 193
2. Пономарев В.Д. «Аналитическая химия». – М., «В.Ш», ч. II, 1982 г. – с. 127 - 128

Ключевые фразы к лекции 24

1. Броматометрия – окислительное титрование восстановителей титрантом окислителем броматом калия в серноокислой среде.
2. Броматометрия, бромид – броматный способ броматометрического титрования - окислительное титрование молекулярным бромом или количественное определение фенола и его производных бромированием.
3. Дихроматометрия – окислительное титрование восстановителей титрантом окислителем дихроматом калия в серноокислой среде.

Вопросы для самоподготовки по лекции 24

1. Напишите реакцию титрования мышьяковистого ангидрида броматом калия в серноокислой среде и реакцию обесцвечивания метилоранжа молекулярным бромом, образующимся в процессе титрования.
2. Рассчитайте титр соответствия 0,1 н раствора бромата калия по сульфату железа (II) и составьте уравнение реакции титрования.

3. Приведите примеры прямого и обратного бромометрического титрования, напишите соответствующие уравнения реакции.
4. Напишите уравнение реакции дихроматометрического определения метанола и нитратов.
5. Напишите формулу расчета процентного содержания нитратов по навеске (a), растворенной в мерной колбе объемом (W).