

**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 № 23. Йодо- и хлоридометрическое титрование. ***Акваметрия.***

Время, отведённое для лекции – 2 часа.

Цель лекции: Формирование знаний студентов о йодометрическом и хлоридометрических методах титриметрического анализа.

План лекции:

1. Йодометрическое титрование
 - а) Основы йодометрического титрования.
 - б) Приготовление растворов титрантов и их стандартизация.
 - в) Ошибки йодометрического титрования.
 - г) Применение йодометрии.
2. Хлоридометрическое титрование
 - а) Сущность метода и его преимущество перед йодометрическим титрованием.
 - б) Приготовление титранта хлорида йода.
 - в) Применение хлоридометрического титрования.
3. Акваметрия – определение следов воды в абсолютных, органических безводных растворителях.

Демонстрационные материалы:

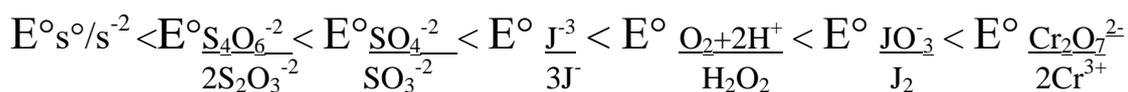
1. Кодоскоп с экраном, мультимедиа
2. Учебные плакаты:
 - Таблица нормальных редокс потенциалов.

Йодометрия – одна из методов окислительно-восстановительного титрования, которая основана на реакции окисления йодид иона до молекулярного йода



Или до трийодид иона $3\text{I}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{I}_3^- \quad E^\circ_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = +0,54 \text{ в.}$

В этом методе используются такие титранты, как растворы йода, тиосульфата и йодида калия. Стандартным раствором, используют раствор дихромата калия индикатор – крахмал.

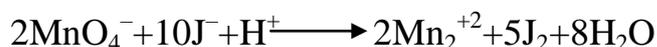


$$-0,15 < 0,15 < 0,20 < 0,54 < 0,68 < 1,19 < 1,33$$

Из сопоставления величин стандартных потенциалов, приведённых редокс пар, следует, что сульфид, тиосульфат и сульфит ионы окисляются молекулярным йодом. Кислород, йодат, дихромат ионы, а также пероксид водорода восстанавливается йодид ионом. Йодометрия может быть использована, как для окислительного, так и восстановительного титрования.

Определение окислителей

Окислители определяют заместительным титрованием. К определяемому окислителю добавляют избыток йодида калия, выделивший молекулярный



йод, эквивалентный количеству анализируемого окислителя,



титруют тиосульфатом натрия.

Определение восстановителей – проводят методом прямого титрования

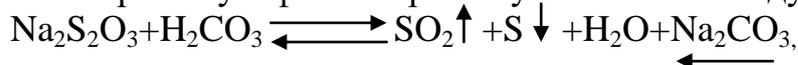


Индикатором используют 2% спиртовой раствор крахмала. 5 мл такого раствора окрашивается в синий цвет от одной капли 0,05 м раствора молекулярного йода. Появление синей окраски обусловлено адсорбцией трийодид иона крахмалом с образованием комплекса с переносом заряда. Причём, для синего окрашивания крахмала обязательно присутствие следов йодид иона. Индикатор добавляют к титруемому раствору не в начале титрования, а вблизи точки эквивалентности, когда в титруемом растворе

остаётся небольшое количество молекулярного йода, окраска раствора из красной переходит в жёлтый цвет.

Приготовление растворов

Раствор тиосульфата натрия неустойчив по следующей причине



т.е. тиосульфат ион разлагается на серу и сернистый газ, под воздействием углекислого газа, содержащегося в воздухе.

Для стабилизации раствора тиосульфата натрия добавляют раствор соды, который сдвигает равновесие влево и стабилизирует раствор.

Поскольку тиосульфат не отвечает требованиям стандарта, его раствор готовят приближённой концентрации, разбавляя более концентрированный раствор. Молекулярный йод является летучим, т.е. возгоняется даже при комнатной температуре, и не отвечает требованиям стандарта, мало растворим в воде, поэтому его раствор также готовят, разбавляя концентрированный раствор.

Стандартизация титрантов

Стандартизацию тиосульфата натрия проводят стандартным раствором дихромата калия методом заместительного титрования, т.е. к аликвотному объёму стандартного раствора добавляют избыток восстановителя-



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - йодид калия, и выделившийся молекулярный йод, эквивалентный количеству окислителя (стандарта), титруют тиосульфатом натрия.



$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{K_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

Титрант, молекулярный йод, стандартизируют прямым титрованием раствором тиосульфата натрия.

Ошибки йодометрического титрования

1) Йодид ион в кислой среде способен окисляться кислородом воздуха.



Для вытеснения кислорода из титруемой колбы добавляют гидрокарбонат натрия.



2) Вторая ошибка обусловлена летучестью молекулярного йода, из-за его способности к сублимации. Для исключения летучести к раствору, молекулярного йода добавляют йодид калия.



Применение йодометрии

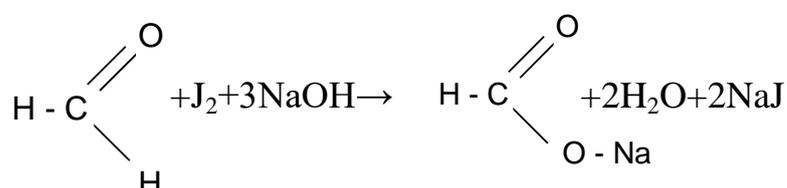
Йодометрия широко применяется в химическом анализе, в том числе для анализа лекарственных препаратов. Из неорганических веществ этим методом анализируют такие окислители, как перманганат калия, натриевую соль мышьяковистой кислоты, сулему HgCl_2 , сульфат меди (II) и т.д.

Такие лекарственные препараты, как формалин, акрихин, антипирин, анилин, аскорбиновая кислота также анализируются йодометрически.

I пример: прямым титрованием определяют процентное содержание йода в йодной настойке.



II. Обратным титрованием определяют формалин.

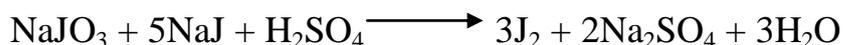


К формалину добавляют избыток молекулярного йода, а непрореагировавший остаток молекулярного йода в щелочной среде превращается в йодат ион. Подкислив раствор, йодат ион переводят в молекулярный йод, который титруют тиосульфатом натрия.

$$E_{\text{HCOONa} / \text{HCOH}} = 0,01 \quad E_{\text{J}_2 / 2\text{I}^-} = 0,54 \quad \text{Э.Д.С.} = 0,53$$



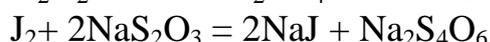
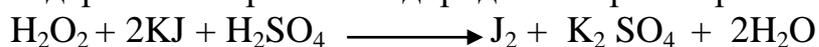
остаток



$$\% \text{HCOH} = \left(\frac{\text{N} * \text{V} - \text{N}' * \text{V}'}{\text{J}_2 \text{ J}_2 \quad \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \right) \frac{\text{Э}_{\text{HCOH}} * \text{W} * 100}{\text{V}_{\text{алк}} * \text{A}}$$

Определение сульфата натрия тоже проводят обратным титрованием.

III. Определение окислителей KMnO_4 , NO_3 , AsO_4 , CuSO_4 , H_2O_2 проводят заместительным титрованием. Пример: Определение процентного содержания перекиси водорода в его растворе.



Хлорйодометрическое титрование

Основано на реакции восстановления хлорида йода до йодид иона.



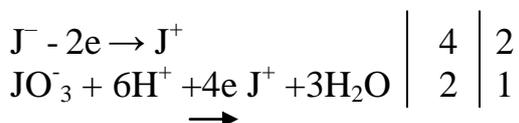
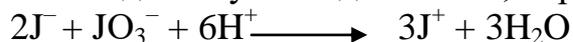
Реакция протекает по первому уравнению, а при потенциале титруемого вещества 0,4–0,66. Хлорид йода восстанавливается до молекулярного йода. Титрант-хлорид йода. Индикатор- крахмал.



Лишняя капля хлорида йода реагирует с йодид ионом, образованным в титруемом растворе, и образовавшийся молекулярный даёт синюю окраску с крахмалом. Титрант, хлорид йода аналогичен раствору молекулярного J_2 , но обладает тем преимуществом, что он более устойчив, чем раствор йода. Метод применим только в кислой среде, так как в щелочной среде йодид ион превращается в гипойодат ион. $\text{J}^- + \text{OH}^- \longrightarrow \text{HJO}$.

Приготовление титранта 0,1 н раствора хлорида йода

В мерную колбу объемом на 1 литр добавляют 11,4 г йодида калия, растворяют в 50 мл воды, добавляют в раствор 7,1 г - йодата калия в 250 мл воды и 200 мл концентрированного раствора соляной кислоты, затем разбавляют смесь до метки дистиллированной воды. При этом йодид ион, взаимодействуя с йодат ионом, образует хлорид йода.



Стандартизация хлорида йода



в точке эквивалентности.

$\text{JCl} + \text{NaJ} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{J}_2$ образовавшийся молекулярный йод даёт с крахмалом специфичную йодокрахмальную реакцию.

Применение хлоридометрии:

Хлоридометрия применяется для определения таких восстановителей, как железо (II), сульфит ион ртути (I). и т.д.



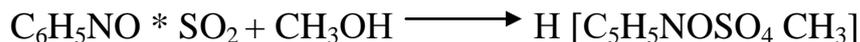
Акваметрия.

Определение следов воды в анализируемом препарате (метод Фишера)

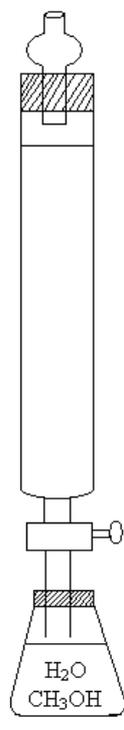
Проводят в герметической системе, изображенной на рисунке – 1 снабжённой хлоркальциевой трубкой, которая предохраняет от проникновения влаги.



Р-в Фишера.



В точке эквивалентности избыток реактива Фишера, содержащий молекулярный йод, реагирует с крахмалом, проявляя синее окрашивание.



3 Титр соответствия:
Реактива
Фишера $= \frac{0,1 * 18}{1000} = 0,001800 \text{ г/см}^3$
по H_2O

2 Рис.1. Герметическая, влагозащитная, система для акваметрии.
1.Колба с титруемым раствором.
2.Бюретка с реактивом Фишера.
3.Хлоркальциевая трубка.

Литература

1. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", ч. II, 2003 г., – с. 108 - 178
2. Пономарев В.Д. «Аналитическая химия». – М., «В.Ш», ч. II, 1982г. – с. 119-125

Раздаточный материал

Ключевые фразы к лекции 23

- 1.Йодометрия – окислительное титрование восстановителей раствором молекулярного йода или заместительное титрование образовавшегося молекулярного йода, эквивалентного анализируемому окислителю.
- 2.Заместительное титрование – косвенное титрование, т.е. титрование продукта реакции, эквивалентное анализируемому веществу.
- 3.Прямое титрование – непосредственное титрование анализируемого вещества титрантом.
- 4.Обратное титрование или титрование остатка – титрование остатка первого титранта после его реакции с анализируемым веществом.
- 5.Сублимация – (возгонка) – испарение молекулярного йода, непосредственно из кристаллического состояния (т.е. без плавления)

6. Хлоридометрия – окислительное титрование восстановителей раствором хлорида йода менее летучим и более устойчивым, чем раствор молекулярного йода.

7. Акваметрия – разновидность йодометрического метода, предназначенная для определения следов влаги (воды) в органических растворителях, используя реактив Фишера.



Вопрос для самоподготовки по лекции 23

1. Составьте реакции окисления – восстановления между редокс парами SO_4^{2-}/SO_3^{2-} ; $I_3^-/3I^-$, а так же $I_3^-/3I^-$ и $(O_2 + 2H^+ / H_2O_2)$.
2. Какой способ титрования используется для количественного определения иона меди (II), напишите уравнения реакций.
3. Стабилизация раствора – повышение устойчивости, предотвращение распада, разложения, растворения вещества.
4. Ошибки йодометрии.
5. Напишите уравнения реакции йодометрического титрования и расчётную формулу массовой доли перекиси водорода.
6. Напишите уравнения реакции йодометрического титрования и расчётную формулу массовой доли перекиси водорода.
7. Приготовление и стандартизация титранта хлорида йода.