

Лекція 6.
Методи редоксометрії.
Криві титрування та індикатори редоксометрії. Перманганатометрія.
Йодометрія

План

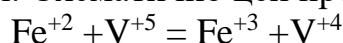
1. Криві титрування.
2. Індикатори редоксометрії.
3. Теоретичні основи метода перманганатометрії.
4. Приготування робочого розчину
5. Встановлення нормальності перманганату калію за вихідними речовинами
6. Приклади практичного застосування перманганатометрії:
 - визначення заліза (II);
 - визначення пероксиду водню.
7. Загальна характеристика методу
8. Робочі розчини методу
9. Індикатор йодометрії
10. Приготування та встановлення нормальності робочих розчинів йодометрії
11. Приклади практичного застосування йодометрії
 - а) визначення міді
 - б) визначення арсену;
 - в) визначення органічних пероксидів.

1. Криві титрування методу редоксометрії

Зміна концентрації компонентів, що реагують, і залежна від неї зміна потенціалу в процесі окисно-відновного титрування може бути вивчена експериментально, а в ряді випадків розрахована на основі формули Нерста.

При експериментальному визначенні у розчин, що піддається титруванню, занурюють платиновий електрод і з'єднують через сольовий місток з нормальним водневим електродом. За допомогою бюретки вимірюють об'єм титранта, а користуючись включеним у водневий місток потенціометром — окисно-відновний потенціал системи E_x . Побудована на основі цих даних графічна залежність і є кривою титрування даного методу оксидиметрії.

Розрахунковий спосіб побудови кривих титрування пояснимо на прикладі титрування заліза (II) ванадатом. Схематично цей процес виглядає так:



Значення відповідних нормальних редокспотенціалів таке:

$$E^I_{0\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = 0,77 \text{ В} \quad E^{II}_{0\text{V}^{+5}/\text{V}^{+4}} = 1,20 \text{ В}$$

На самому початку титрування у розчині висока концентрація Fe^{+2} тому потенціал системи буде низький (таблиця). Згідно з формулою Нерста,

$$E_x^I = 0,77 + 0,06 \cdot \lg \left[\frac{\text{Fe}^{+3}}{\text{Fe}^{+2}} \right]$$

при збільшенні $[\text{Fe}^{+2}]$, потенціал буде поступово підвищуватись (позиції 2-6 таблиці). Поблизу точки еквівалентності (7), як і при кислотно-основному титруванні, зміна концентрації стає більш різкою оскільки приливання невеликої кількості V^{+5} призводить до окиснення залишку Fe^{+2} і різкого зростання співвідношення $[\text{Fe}^{+3}]/[\text{Fe}^{+2}]$. Після точки еквівалентності потенціал продовжує змінюватись спочатку більш різко (позиція 8), потім все менше (9, 10). Це пов'язано з тим, що спочатку з'являється помітний надлишок V^{+5} , тому на невеликому діапазоні збільшення об'єму титранта збільшується співвідношення $[\text{V}^{+5}]/[\text{V}^{+4}]$, що призводить до збільшення потенціалу

$$E_x^{II} = E_0^{II} + 0,06 \cdot \lg \left[\frac{\text{V}^{+5}}{\text{V}^{+4}} \right].$$

При подальшому додаванні надлишку розчину V^{+5} потенціал вже не росте так швидко.

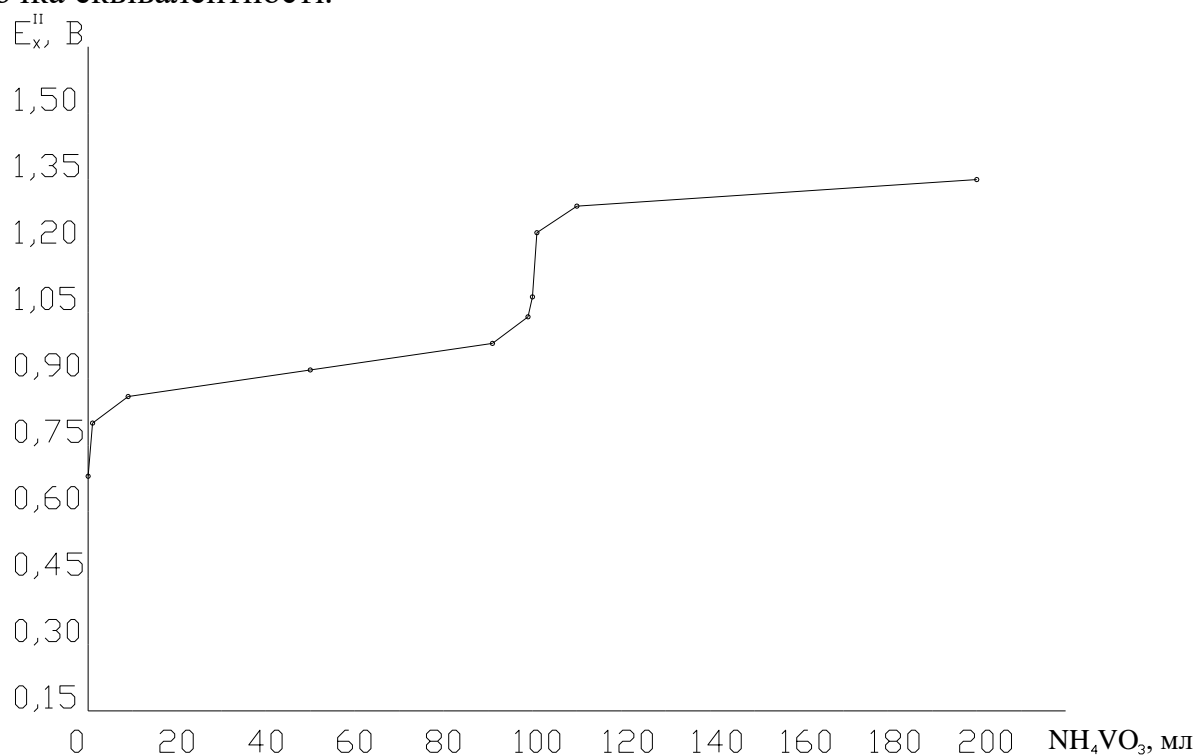
Побудований на основі даних таблиці зразок кривої титрування редоксометрії наведена на рисунку. Вона характеризується помітним стрибком редокс-потенціалу системи. Це дозволяє, по-перше, зробити висновок про можливість практичного застосування цього методу, по-друге, вибрати придатний для його здійснення індикатор.

Титрування 100 мл 0,1н р-ну $FeSO_4$ в 10н H_2SO_4 розчином NH_4VO_3

№ позиції	Додано 0,1н р-ну NH_4VO_3 , мл	Відношення концентрації іонів, що визначають потенціал системи	Потенціал $E_x^{II} = E_0^{II} + 0,06 \cdot \lg \left[\frac{[V^{+5}]}{[V^{+4}]} \right]$, В
1*	0	$\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = \frac{0,01}{100} = 10^{-4}$	$0,77 + 0,06 \cdot \lg 10^{-4} = 0,53$
2	1	$\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = \frac{1}{100} = 10^{-2}$	$0,77 + 0,06 \cdot \lg 10^{-2} = 0,65$
3	9	$\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = \frac{9}{91} = 10^{-1}$	$0,77 + 0,06 \cdot \lg 10^{-1} = 0,71$
4	50	$\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = \frac{50}{50} = 1$	$0,77 + 0,06 \cdot \lg 1 = 0,577$
5	91	$\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = \frac{91}{9} = 10$	$0,77 + 0,06 \cdot \lg 10 = 0,83$
6	99	$\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = \frac{99}{1} = 10^2$	$0,77 + 0,06 \cdot \lg 10^2 = 0,89$
7**	100	$\frac{[V^{+5}]}{[V^{+4}]} = \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$	$\frac{E_0^I + E_0^{II}}{2} = \frac{0,77 + 1,20}{2} =$
8	101	$\frac{[V^{+5}]}{[V^{+4}]} = \frac{1}{100} = 10^{-2}$	$1,20 + 0,06 \cdot \lg 10^{-2} = 1,08$
9	110	$\frac{[V^{+5}]}{[V^{+4}]} = \frac{10}{110} = 10^{-1}$	$1,20 + 0,06 \cdot \lg 10^{-1} = 1,14$
10	200	$\frac{[V^{+5}]}{[V^{+4}]} = \frac{100}{100} = 1$	$1,20 + 0,06 \cdot \lg 1 = 1,20$

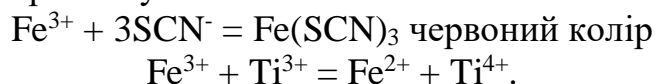
*На початку титрування умовно прийнято, що в розчині солі заліза (II) міститься 0,01% заліза (III).

**Точка еквівалентності.



2. Індикатори редоксометрії.

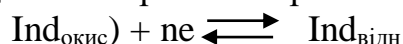
По аналогії з кислотно-основними індикаторами, здавалосьь-би, найкращими окисно-відновними індикаторами повинні бути речовини, окисно-відновний потенціал і забарвлення яких змінюються поблизу точки еквівалентності. Такі індикатори відомі (про них буде сказано пізніше). Однак більшість таких індикаторів має суттєві недоліки. Так, потенціал індикатора змінюється не тільки в залежності від потенціалу системи (що б було ідеальним), але і від pH розчину. Іноді зміна забарвлення відбувається досить повільно або утворюються різноманітні проміжні сполуки. Тому у багатьох методах оксидиметрії у якості індикаторів застосовують специфічні реактиви. У цих випадках в кінці титрування відбувається зміна забарвлення (частіш за все виникнення або зникнення його) в зв'язку з надлишком робочого розчину. Так, у випадку титрування заліза (III) відновником $TiCl_3$ у присутності роданіду зникнення в розчині Fe^{+3} призводить до зникнення червоного забарвлення розчину:



До групи специфічних індикаторів належать $KmnO_4$ у перманганатометрії та крохмаль у йодометрії. Детально про них йтиметься при розгляді подібних тем у подальшому.

Специфічні індикатори застосовуються виключно у даному методі і не придатні до інших титрувань.

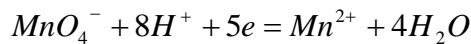
Індикатори, що змінюють своє забарвлення в залежності від редокс-потенціалу розчину, характеризуються рівновагою окисленої форми ($Ind_{\text{окис}}$) і відновленої форми ($Ind_{\text{відн}}$), що мають різні забарвлення



Перед титруванням до розчину приливають невелику кількість індикатора, тоді як у розчині присутня значна кількість реагуючих речовин (речовина, що визначається і продукти реакції з робочим розчином). Таким чином, редокс-потенціалу розчину визначається цими речовинами, і в залежності від нього змінюється вищенаведений стан рівноваги індикатора. При цьому важливо щоб редокс-потенціал був як найближче до точки еквівалентності, або, принаймні виходив на вертикальну частину кривої титрування. Так, для описаного вище титрування заліза (II) ванадатом амонія найбільш придатна фенілантрапінова кислота (речовина-похідна дифеніламіну) редокс-потенціал якої дорівнює +1,08 В. Відновлена форма цього індикатора безбарвна, окислена забарвлена у червоно-фіолетовий колір. З інших індикаторів цього типу слід згадати дифеніламін ($E_{\text{інд}} = 0,76$ В), варіаміновий блакитний ($E_{\text{інд}} = 0,6$ В), метиловий синій ($E_{\text{інд}} = 0,53$ В), та інші.

1. Теоретичні основи метода перманганатометрії.

Перманганат-іон у сильноокислих розчинах окиснює багато речовин, відновлюючись при цьому до марганця (II):



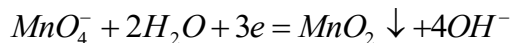
$$E^0 = +1,52\text{В}$$

У зв'язку з дуже високим редокс-потенціалом цього переходу, перманганат можна застосовувати для титрування майже усіх речовин, здатних окиснюватись.

З рівняння

$$E_x = E^0 + \frac{0,06}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

видно, що окиснювальний потенціал сильно залежить від рН розчину. Тому кількість кислоти при титруванні береться значно більшою, ніж це потрібно за стехіометричним рівнянням (розчин повинен бути приблизно 1н за кислотою). В іншому випадку можливий перебіг побічних процесів, наприклад:



Для підкислення розчину застосовується звичайно сірчана кислота, оскільки НСІ відновлюється перманганатом, а азотна кислота сама здатна виступати як окисник, що, зрозуміло, у кількісному аналізі неприпустимо.

При титруванні перманганатом індикатор звичайно не застосовують, оскільки його власне забарвлення досить інтенсивне. Воно з'являється в точці еквівалентності, точніше, зразу не після неї, для цього необхідна усього одна надлишкова крапля титранта.

2. Приготування робочого розчину

Як видно з рівняння реакції, еквівалентна маса KMnO_4 дорівнює

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{5} = 31,6 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Ми ділемо молярну масу на 5 у даному випадку тому, що молярні маси еквівалентів в окисно-відновних реакціях дорівнюють частці від ділення молярних мас сполук на кількість прийнятих або відданих у ході реакції електронів.

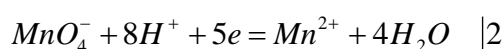
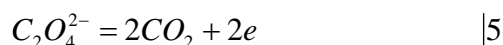
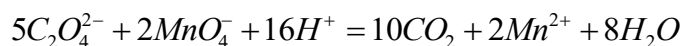
Звичайно застосовують 0,1н або 0,05н, рідше 0,01н розчини KMnO_4 . Для приготування приблизно 0,1н розчину зважують на технічних терезах 3,16г KMnO_4 , переносять у літрову мірну колбу і розчиняють у 300-400 мл дистильованої води. Розчинення йде доволі повільно, тому його прискорюють перемішуванням. Після розчинення розводять розчин до риски дистильованою водою і добре перемішують.

Для приготування робочого розчину необхідно брати свіже перегнану дистильовану воду і тримати розчин щільно закритим в склянках з темного скла, або у темному місці. Ці заходи пов'язані з можливістю відновлення KMnO_4 частинками органічного пилу, а також його розкладу на світлі.

3.Встановлення нормальності перманганату калію за вихідними речовинами

У якості стандартних речовин (установчих) речовин перманганометрії частіше за все вживають щавлеву кмслоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або її натрієву сіль, оксалат натрію $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Найбільшим недоліком першої є вивітрювання кристалізаційної води, тому розчин слід готувати із свіжеперекристалізованого препарату.

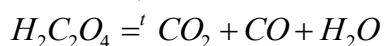
При встановленні нормальності KMnO_4 відбувається реакція



З рівняння видно, що еквівалентна маса щавлевої кислоти і оксалату натрію дорівнює половині їх молярних мас, наприклад,

$$E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{2} = 63,035 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Для встановлення нормальності розчин KMnO_4 приливають до розчину щавлевої кислоти, нагрітого на водяній бані до 70-80°С. Не слід нагрівати розчин до кипіння, оскільки це призводить до часткового розкладу щавлевої кислоти і пов'язаних з цим похибок в аналізі:



Окрім того, у киплячому розчині відбувається частковий розклад і самого перманганата:



До гарячого розчину щавлевої кислоти перед титруванням приливають 10-15 мл розведеної (1:4) сірчаної кислоти. При недостатній кислотності йде побічний процес- виділяється осад діоксиду марганцю (рівняння реакції наведено вище).

При титруванні приливають декілька крапель розчину KMnO_4 і чекають, поки розчин обезбарвиться. Відновлення наступних порцій робочого розчину йде вже швидко. Це пов'язано з автокаталітичним характером реакції, причому прискорюють реакцію іони Mn^{2+} . Кінець титрування визначають по розовому забарвленні розчину, який не зникає.

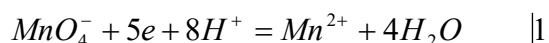
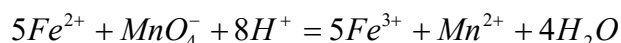
4. Приклади практичного застосування перманганатометрії:

-визначення заліза (II);

-визначення пероксиду водню.

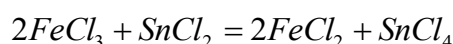
Прикладами практичного застосування перманганатометрії є визначення заліза (II) та пероксиду водню.

а) Визначення заліза у солі Мора або у залізному купоросі, де воно перебуває у ступені окиснення +2, здійснюється прямим титруванням перманганатом. При цьому відбувається реакція за схемою:

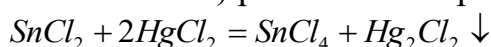


Процедура такого визначення детально викладена у методичних вказівках.

При аналізі об'єктів, які містять залізо (III), його необхідно спочатку відновити, наприклад, у редукторі, і лише потім титрувати перманганатом. Приблизна схема аналізу залізних руд полягає у наступному. Руду розчиняють у соляній кислоті, а потім відновлюють невеликим надлишком хлориду олова (II):

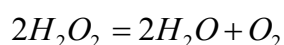


Надлишок SnCl_2 перед титруванням необхідно окислити (оскільки KMnO_4 буде розходитись і на нього) розчином хлориду ртуті (II):

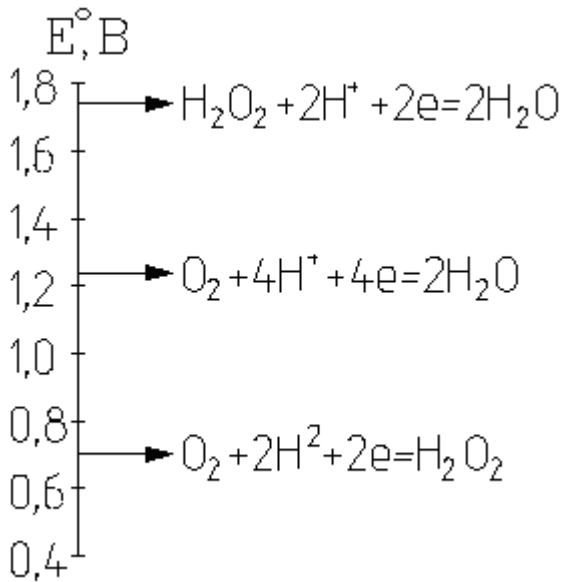


При цьому осад каломелі дуже повільно реагує з перманганатом, чим можна знехтувати. Підготовлений таким чином холодний розчин хлориду заліза (II) титрують робочим розчином KMnO_4 до появи рожевого забарвлення, як це було показано вище.

б) Визначення вмісту пероксиду водню (пергідролію), який постачається у вигляді 30%-го розчину, необхідно передусім у зв'язку з його постійним розкладом:

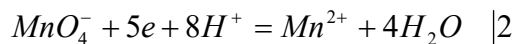
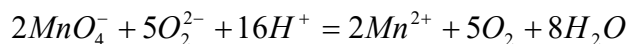


Цей розклад не припиняється навіть у присутності стабілізаторів - пірофосфату натрію і саліцилової кислоти.



Як відомо, пероксид водню має одночасно властивості і окисника, і відновника. Це пояснюється проміжною ступінню окиснення кисню(-1). Із наведеної діаграми видно, що пероксид водню є більш сильним відновником, ніж вода, де кисень знаходиться в найнижчому ступені окиснення. З іншого боку, той же пероксид водню, є більш сильним відновником, ніж вільний кисень. Це явище пов'язано з нестійкістю сполук кисню з проміжною ступінню окиснення.

Отже, при перманганатометричному способі визначення пероксиду водню відбувається реакція:



або в молекулярному вигляді



З рівняння реакції видно, що еквівалентна маса пероксиду водню дорівнює половині його молярної маси

$$E_{H_2O_2} = \frac{M_{H_2O_2}}{2} = \frac{34,016 \frac{г}{моль}}{2} = 17,01 \frac{г}{моль}$$

Титрування перманганатом калію проводять, як і в попередніх випадках, у присутності розведеної (1:4) H_2SO_4 , але зі зрозумілих причин, без нагрівання. Кінець титрування фіксують за з'явленням від однієї краплі рожевого забарвлення, що не зникає з часом.

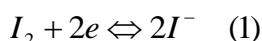
Деталі методики визначення пероксиду водню наведені у методичних вказівках. При відомій наважці пергідролу і даними титрування масова частка H_2O_2 може бути обчислена за формулою:

$$\omega_{H_2O_2} = \frac{N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot E_{H_2O_2} \cdot V_{пробиH_2O_2}}{V_{H_2O_2} \cdot g \cdot 10}$$

2. Загальна характеристика методу редоксометрії

Методи, які базуються на виділенні або поглинанні йоду, називаються йодометрією і займають особливе місце серед інших методів редоксометрії. Ці особливості зумовлені по-перше, невисоким окислювальним потенціалом йода при переході його в йодид ($E^0 = +0,53V$), по-друге, хорошою оборотністю цієї реакції, по-третє, слабкою залежністю від рН розчину і присутності комплексоутворювачів. Ці обставини дозволяють вибрати умови реакції, які найбільш придатні для конкретної аналізованої речовини.

Для усіх йодометричних визначень характерна одна окисно-відновна рівновага:



Значення окисного потенціалу цієї системи займає проміжне становище між такими для типових сильних відновників і сильних окисників, що створює можливість визначення як перших, так а других (див. таблицю редокspotенціалів).

Сильні відновники ($SnCl_2$, Na_2SO_3 та інші) визначають прямим титруванням робочим розчином йоду (подібно перманганатометрії, дихроматометрії тощо). Для титрування більш слабких відновників необхідно попередньо понизити потенціал відновних систем за допомогою комплексоутворювачів (наприклад пірофосфату або тартрату).

Добре розроблені йодометричні методи визначення вільних металів у порошкоподібному стані, при цьому застосовують зворотне титрування.

В останньому методі, як і при визначенні окисників, застосовують другий робочий розчин йодометрії, а саме тіосульфат натрію. До розчину окисника додають спочатку надлишок йодиду калію, при цьому виділяється еквівалентна кількість йоду, який відтитровують тіосульфатом натрію. Цим методом витіснення або заміщення користуються як для визначення сильних окисників (галогени, їх кисневі сполуки, тривалентне залізо, двохвалентну мідь, п'ятивалентний ванадій), так і для встановлення нормальності $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$ та робочих розчинів інших методів редоксометрії

Отже, йодометрія дозволяє використовувати усі три відомі прийоми титрування.

Йодометрія дає унікальну можливість в одному зразку визначити вміст одного і того ж елемента у різних ступенях окиснення, наприклад, аналізувати сполуки п'яти- і трьох- валентного миш'яку. В першому випадку користуються

методом витіснення в сильнокислому середовищі, в другій пробі визначають As (III) прямим титруванням йодом.

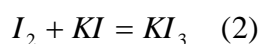
Йодометрія знаходить застосування і при аналізі паливно-мастильних матеріалів, наприклад, для визначення органічних пероксидів.

Деякою перепоною для широкого впровадження йодометрії при масових аналізах є досить висока вартість йоду та йодиду калію.

2. Робочі розчини йодометрії

Отже, головними робочими розчинами йодометрії є розчини йоду і тіосульфату натрію

Йод, як, відомо, погано розчиняється у воді, тому він застосовується у вигляді розчину в йодиді калію, при цьому утворюється добрерозчинний полійодид:

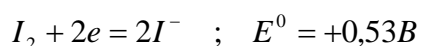
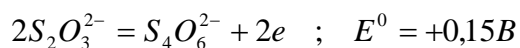
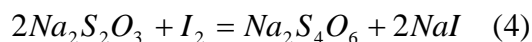


Титрування йодом, в залежності від відновника, можна вести як в кислому, так і в нейтральному або слабколужному середовищі. Не можна титрувати йодом лише в сильнолужному середовищі, тому що при $pH > 9$ помітним стає перебіг реакції:



NaIO ж не дає забарвлення з крохмалем

При визначенні окисників їх обробляють йодидом калію; йод, що виділився, титрують тіосульфатом. При цьому відбувається реакція з виділенням тетратіонату:

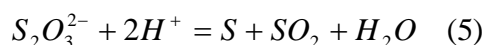


Важливою перевагою тіосульфату натрію перед іншими відновниками є те, що, як і для йоду, його редокспотенціал не залежить від pH розчину. Саме тому обидва основні розчини йодометрії на відміну від більшості розчинів інших методів можуть застосовуватись в широкому діапазоні pH (аж до 9)

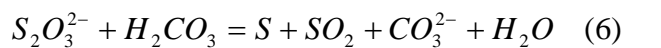
Позитивною рисою тіосульфату є те, що його розчин лише дуже повільно окиснюється киснем повітря.

До недоліків тіосульфату натрію слід внести:

-розклад під дією кислот, як сильних:



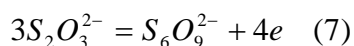
так і слабких, таких як вугільна:



що вимагає користуватись для приготування розчинів водою, вільною від CO_2 і їх зберігати

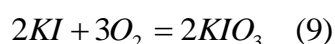
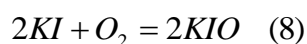
-утворення тіобактерій;

- $Na_2S_2O_3$ дією сильних окисників може окиснюватись не тільки до $Na_2S_2O_6$, але й до солей інших політіонових кислот, наприклад,



І тільки “м’який” окисник йод стехіометрично переводить тіосульфат у тетратіонат.

В якості допоміжного розчину (не точної концентрації) в йодометрії застосовується розчин йодиду калію. Необхідно користуватись сухими препаратами KI, або свіжеприготовленими його розчинами. Це пов’язано зі схильністю KI поглинати кисень повітря з утворенням KIO або KIO₃



3. Індикатор йодометрії

Основним індикатором йодометрії є крохмаль, який погано розчиняється у воді і тому застосовується у вигляді колоїдного розчину. Останній одержують при нагріванні зависі крохмалю у воді до кипіння.

Чутливість крохмалю до йоду значно підвищується в присутності KI. Інтенсивно синє забарвлення розчину зобов’язане утворенню т.з. сполук включення декстринів з полійодид-іонами I₃⁻ (крохмаль-(C₆H₁₀O₅)_n, декстрини-(C₆H₁₀O₅)_m, n>>m).

Особливістю крохмалю є те, що він може частково відновлювати деякі окисники. Тому при титруванні крохмаль вносять не зразу, а тільки в кінці титрування, коли інтенсивність забарвлення йодом розчину понижується до солом’яно-жовтого кольору. Зрозуміло, що при титруванні відновників робочим розчином йоду, крохмаль додають зразу перед початком титрування.

Крім крохмалю, іноді застосовують інші індикатори, наприклад, екстрагенти-хлороформ (важчий за воду) або бензол (легший за воду). При наявності йоду органічний шар забарвлений у фіалковий колір, у його відсутності він безбарвний. При титруванні необхідне інтенсивне перемішування, щоб між водою і неводними фазами постійно існувала рівновага.

4. Приготування та встановлення нормальності робочих розчинів йодометрії

Робочий розчин йоду взаємодіє з відновниками згідно рівнянню 1. Отже, еквівалентна маса йоду дорівнює молярній масі атомів йоду, тобто 126,91 г/моль.

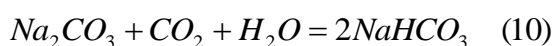
Реакції йоду з різноманітними відновниками мають високу чутливість; тому часто застосовують 0,05 або 0,02н розчини.

При приготуванні робочих розчинів йоду по наважці слід зважати на його погану розчинність у воді і леткість. Тому спочатку зважують у бюксі розчин KI (як мінімум, трьохкратна кількість до розрахованої кількості I_2), зважують на часовому склі і швидко переносять його в бюкс, і визначають масу I_2 за різницею.

Для приготування робочого розчину тіосульфату натрію $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ треба зважати на рівняння реакції (4). При цьому треба брати до уваги наступні фактори. Суха сіль при зберіганні поступово втрачає частину кристалізаційної води, а свіжеприготовлені розчини повільно понижають свій титр внаслідок процесів, описаних у розділі 2 (реакції 5-7). Тому звичайно готують 0,05н розчин $Na_2S_2O_3$, витримують його декілька днів, а потім визначають нормальність за дихроматом калію, як це буде пояснено далі.

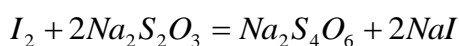
Для попередження подальшого розкладу тіосульфату розчин зберігають у посуді із хлоркальцієвою трубкою, заповненою натронним вапном.

Шкідлива дія CO_2 повітря значно знижується, якщо до розчину додати невелику кількість соди:



Робочий титрований розчин $Na_2S_2O_3$ зберігають у темній склянці для захисту від світла і прямих сонячних променів, що уповільнює процеси розкладу тіосульфату.

Встановлення нормальності розчину $Na_2S_2O_3$ базується на реакціях:



З цих спряжених реакцій видно, що кількість $Na_2S_2O_3$ еквівалентна кількості взятого $K_2Cr_2O_7$. Дихромат калію відповідає усім вимогам для стандартних речовин, тому точну його концентрацію готують по наважці. Еквівалентна маса дихромату

складає: $\frac{M_{K_2Cr_2O_7}}{6} = \frac{294,2}{6} = 49,03 \frac{г}{моль}$

Як правило, для реакції беруть 3-4 краплі надлишок KI, 15-20 мл розведеної (1:5) сірчаної кислоти на 50-100 мл загального об'єму розчину. Зазвичай використовують 0,05н розчини дихромату і тіосульфату. Титрування проводять до переходу темно-синього кольору в світло-зелений, що зумовлюється присутністю в розчині іонів Cr^{3+} .

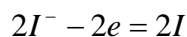
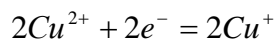
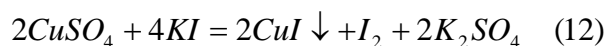
Методика встановлення нормальності $Na_2S_2O_3$ наведена у лабораторному практикумі.

Встановлення нормальності йоду проводять по робочому розчину $Na_2S_2O_3$, титрування відбувається за рівнянням (4). Подобиці також наведені у методичних вказівках.

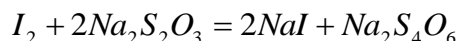
5. Приклади практичного застосування йодометрії

а) Йодометричний метод визначення міді є одним з найбільш точних і в цьому відношенні поступається тільки електрохімічним методам.

Принцип методу полягає в проведенні, як це буває завжди при йодометричному визначенні окисників, двох спряжених реакцій:



і вже відомої нам реакції:



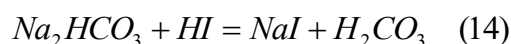
Нормальний потенціал системи Cu^{2+}/Cu^+ складає $E^0=0,16V$, в той час як E^0 системи $I_2/2I^-$, згадаємо, дорівнює $0,53V$. Тому рівновага системи (12) повинна бути зміщена вправо. Це пояснюється тим, що утворюється малорозчинний осад йодиду міді (I).

Титрування тіосульфатом проводять спочатку до солом'яно-жовтого кольору розчину, потім додають крохмаль і дотитрують до пісочного (пісочно-білого) кольору. Еквівалентна маса міді дорівнює атомній. Деталі проведення аналізу описані в методичних вказівках.

б) Принцип йодометричного визначення арсенітів, що є прикладом визначення відновників, полягає у титруванні їх розчинів вільним йодом в нейтральному середовищі:

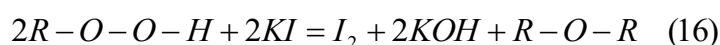
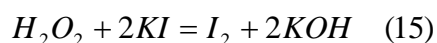


Для нейтралізації кислоти додають гідрокарбонат натрію:



В результаті утворюється буферна суміш $NaHCO_3-H_2CO_3$, що зумовлює реакцію середовища в межах 6-7.

в) Йодометрія з успіхом застосовується також для визначення як неорганічних (реакція 15), так і органічних (реакція 16) пероксидів:



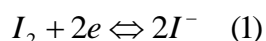
Йод, що виділився, відтитровується, як звичайно, тіосульфатом.

Пероксиди накопичуються у результаті радикально-ланцюгового окиснення речовин органічної природи, як проміжні продукти цих процесів. Отже, їх вміст є мірою ступеня окисненості таких речовин як жири, масла, нафтопродукти тощо. Так, перекисне число, визначене йодометрично, характеризує якість харчових жирів.

3. Загальна характеристика методу йодометрії.

Методи, які базуються на виділенні або поглинанні йоду, називаються йодометрією і займають особливе місце серед інших методів редоксометрії. Ці особливості зумовлені по-перше, невисоким окислювальним потенціалом йода при переході його в йодид ($E^0 = +0,53\text{В}$), по-друге, хорошою оборотністю цієї реакції, по-третє, слабкою залежністю від рН розчину і присутності комплексоутворювачів. Ці обставини дозволяють вибирати умови реакції, які найбільш придатні для конкретної аналізованої речовини.

Для усіх йодометричних визначень характерна одна окисно-відновна рівновага:



Значення окисного потенціалу цієї системи займає проміжне становище між такими для типових сильних відновників і сильних окисників, що створює можливість визначення як перших, так а других (див. таблицю редокspotенціалів).

Сильні відновники (SnCl_2 , Na_2SO_3 та інші) визначають прямим титруванням робочим розчином йоду (подібно перманганатометрії, дихроматометрії тощо). Для титрування більш слабких відновників необхідно попередньо понизити потенціал відновних систем за допомогою комплексоутворювачів (наприклад пірофосфату або тартрату).

Добре розроблені йодометричні методи визначення вільних металів у порошкоподібному стані, при цьому застосовують зворотне титрування.

В останньому методі, як і при визначенні окисників, застосовують другий робочий розчин йодометрії, а саме тіосульфат натрію. До розчину окисника додають спочатку надлишок йодиду калію, при цьому виділяється еквівалентна кількість йоду, який відтитровують тіосульфатом натрію. Цим методом витіснення або заміщення користуються як для визначення сильних окисників (галогени, їх кисневі сполуки, тривалентне залізо, двохвалентну мідь, п'ятивалентний ванадій), так і для встановлення нормальності KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 та робочих розчинів інших методів редоксометрії

Отже, йодометрія дозволяє використовувати усі три відомі прийоми титрування.

Йодометрія дає унікальну можливість в одному зразку визначити вміст одного і того ж елементу у різних ступенях окиснення, наприклад, аналізувати сполуки п'яти- і трьох- валентного миш'яку. В першому випадку користуються

методом витіснення в сильнокислому середовищі, в другій пробі визначають As (III) прямим титруванням йодом.

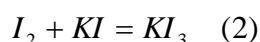
Йодометрія знаходить застосування і при аналізі паливно-мастильних матеріалів, наприклад, для визначення органічних пероксидів.

Деякою перепоною для широкого впровадження йодометрії при масових аналізах є досить висока вартість йоду та йодиду калію.

2. Робочі розчини йодометрії

Отже, головними робочими розчинами йодометрії є розчини йоду і тіосульфату натрію

Йод, як, відомо, погано розчиняється у воді, тому він застосовується у вигляді розчину в йодиді калію, при цьому утворюється добрерозчинний полійодид:

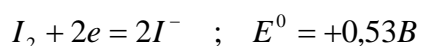
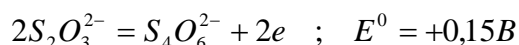
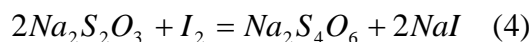


Титрування йодом, в залежності від відновника, можна вести як в кислому, так і в нейтральному або слабколужному середовищі. Не можна титрувати йодом лише в сильнолужному середовищі, тому що при $pH > 9$ помітним стає перебіг реакції:



NaIO ж не дає забарвлення з крохмалем

При визначенні окисників їх обробляють йодидом калію; йод, що виділився, титрують тіосульфатом. При цьому відбувається реакція з виділенням тетратіонату:

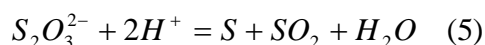


Важливою перевагою тіосульфату натрію перед іншими відновниками є те, що, як і для йоду, його редокспотенціал не залежить від pH розчину. Саме тому обидва основні розчини йодометрії на відміну від більшості розчинів інших методів можуть застосовуватись в широкому діапазоні pH (аж до 9)

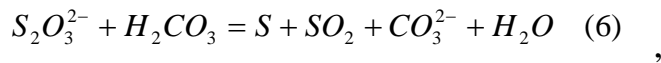
Позитивною рисою тіосульфату є те, що його розчин лише дуже повільно окиснюється киснем повітря.

До недоліків тіосульфату натрію слід внести:

-розклад під дією кислот, як сильних:



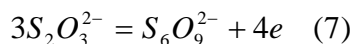
так і слабких, таких як вугільна:



що вимагає користуватись для приготування розчинів водою, вільною від CO_2 і їх зберігати

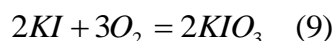
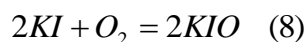
-утворення тіобактерій;

- $Na_2S_2O_3$ дією сильних окисників може окиснюватись не тільки до $Na_2S_2O_6$, але й до солей інших політіонових кислот, наприклад,



І тільки “м’який” окисник йод стехіометрично переводить тіосульфат у тетратіонат.

В якості допоміжного розчину (не точної концентрації) в йодометрії застосовується розчин йодиду калію. Необхідно користуватись сухими препаратами KI, або свіжеприготовленими його розчинами. Це пов’язано зі схильністю KI поглинати кисень повітря з утворенням KIO або KIO₃



3. Індикатор йодометрії

Основним індикатором йодометрії є крохмаль, який погано розчиняється у воді і тому застосовується у вигляді колоїдного розчину. Останній одержують при нагріванні зависі крохмалю у воді до кипіння.

Чутливість крохмалю до йоду значно підвищується в присутності KI. Інтенсивно синє забарвлення розчину зобов’язане утворенню т.з. сполук включення декстринів з полійодид-іонами I₃⁻ (крохмаль-(C₆H₁₀O₅)_n, декстрини-(C₆H₁₀O₅)_m, n>>m).

Особливістю крохмалю є те, що він може частково відновлювати деякі окисники. Тому при титруванні крохмаль вносять не зразу, а тільки в кінці титрування, коли інтенсивність забарвлення йодом розчину понижується до солом’яно-жовтого кольору. Зрозуміло, що при титруванні відновників робочим розчином йоду, крохмаль додають зразу перед початком титрування.

Крім крохмалю, іноді застосовують інші індикатори, наприклад, екстрагенти-хлороформ (важчий за воду) або бензол (легший за воду). При наявності йоду органічний шар забарвлений у фіалковий колір, у його відсутності він безбарвний. При титруванні необхідне інтенсивне перемішування, щоб між водою і неводними фазами постійно існувала рівновага.

4. Приготування та встановлення нормальності робочих розчинів йодометрії

Робочий розчин йоду взаємодіє з відновниками згідно рівнянню 1. Отже, еквівалентна маса йоду дорівнює молярній масі атомів йоду, тобто 126,91 г/моль.

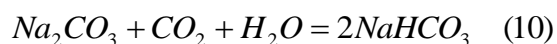
Реакції йоду з різноманітними відновниками мають високу чутливість; тому часто застосовують 0,05 або 0,02н розчини.

При приготуванні робочих розчинів йоду по наважці слід зважати на його погану розчинність у воді і леткість. Тому спочатку зважують у бюксі розчин KI (як мінімум, трьохкратна кількість до розрахованої кількості I₂), зважують на часовому склі і швидко переносять його в бюкс, і визначають масу I₂ за різницею.

Для приготування робочого розчину тіосульфату натрію Na₂S₂O₃·5H₂O треба зважати на рівняння реакції (4). При цьому треба брати до уваги наступні фактори. Суха сіль при зберіганні поступово втрачає частину кристалізаційної води, а свіжеприготовлені розчини повільно понижають свій титр внаслідок процесів, описаних у розділі 2 (реакції 5-7). Тому звичайно готують 0,05н розчин Na₂S₂O₃, витримують його декілька днів, а потім визначають нормальність за дихроматом калію, як це буде пояснено далі.

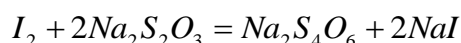
Для попередження подальшого розкладу тіосульфату розчин зберігають у посуді із хлоркальцієвою трубкою, заповненою натронним вапном.

Шкідлива дія CO₂ повітря значно знижується, якщо до розчину додати невелику кількість соди:



Робочий титрований розчин Na₂S₂O₃ зберігають у темній склянці для захисту від світла і прямих сонячних променів, що уповільнює процеси розкладу тіосульфату.

Встановлення нормальності розчину Na₂S₂O₃ базується на реакціях:



З цих спряжених реакцій видно, що кількість Na₂S₂O₃ еквівалентна кількості взятого K₂Cr₂O₇. Дихромат калію відповідає усім вимогам для стандартних речовин, тому точну його концентрацію готують по наважці. Еквівалентна маса дихромату

складає: $\frac{M_{K_2Cr_2O_7}}{6} = \frac{294,2}{6} = 49,03 \frac{г}{моль}$

Як правило, для реакції беруть 3-4 краплі надлишок KI, 15-20 мл розведеної (1:5) сірчаної кислоти на 50-100 мл загального об'єму розчину. Зазвичай використовують 0,05н розчини дихромату і тіосульфату. Титрування проводять до переходу темно-синього кольору в світло-зелений, що зумовлюється присутністю в розчині іонів Cr³⁺.

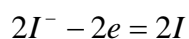
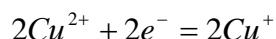
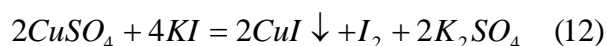
Методика встановлення нормальності Na₂S₂O₃ наведена у лабораторному практикумі.

Встановлення нормальності йоду проводять по робочому розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, титрування відбувається за рівнянням (4). Подробиці також наведені у методичних вказівках.

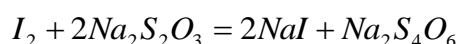
6. Приклади практичного застосування йодометрії

а) Йодометричний метод визначення міді є одним з найбільш точних і в цьому відношенні поступається тільки електрохімічним методам.

Принцип методу полягає в проведенні, як це буває завжди при йодометричному визначенні окисників, двох спряжених реакцій:



і вже відомої нам реакції:



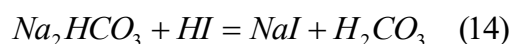
Нормальний потенціал системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ складає $E^0=0,16\text{В}$, в той час як E^0 системи $\text{I}_2/2\text{I}^-$ згадаємо, дорівнює $0,53\text{В}$. Тому рівновага системи (12) повинна бути зміщена вправо. Це пояснюється тим, що утворюється малорозчинний осад йодиду міді (I).

Титрування тіосульфатом проводять спочатку до солом'яно-жовтого кольору розчину, потім додають крохмаль і дотитровують до пісочного (пісочно-білого) кольору. Еквівалентна маса міді дорівнює атомній. Деталі проведення аналізу описані в методичних вказівках.

б) Принцип йодометричного визначення арсенітів, що є прикладом визначення відновників, полягає у титруванні їх розчинів вільним йодом в нейтральному середовищі:

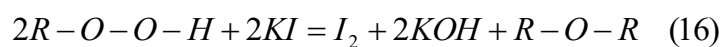
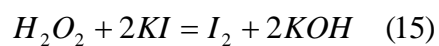


Для нейтралізації кислоти додають гідрокарбонат натрію:



В результаті утворюється буферна суміш $\text{NaHCO}_3\text{-H}_2\text{CO}_3$, що зумовлює реакцію середовища в межах 6-7.

в) Йодометрія з успіхом застосовується також для визначення як неорганічних (реакція 15), так і органічних (реакція 16) пероксидів:



Йод, що виділився, відтитровується, як звичайно, тіосульфатом.

Пероксиди накопичуються у результаті радикально-ланцюгового окиснення речовин органічної природи, як проміжні продукти цих процесів. Отже, їх вміст є мірою ступеня окисненості таких речовин як жири, масла, нафтопродукти тощо. Так, перекисне число, визначене йодометрично, характеризує якість харчових жирів.

