

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ  
ТИТРОВАНИЕ

А. Л. Подкорытов, Л. К. Неудачина, С. А. Штин

 Уральский  
федеральный  
университет



УМО СПО рекомендует

 Юрайт  
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
biblio-online.ru

**А. Л. Подкорытов, Л. К. Неудачина, С. А. Штин**

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО**

*Рекомендовано Учебно–методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебного пособия для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования*

**Книга доступна в электронной библиотеке [biblio-online.ru](http://biblio-online.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

**Москва ■ Юрайт ■ 2019**

**Екатеринбург ■ Издательство Уральского университета**

УДК 543.545(075.32)

ББК 24.4я723

П44

**Авторы:**

**Подкорытов Анатолий Леонидович** — доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Химического департамента Института естественных наук Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина;

**Неудачина Людмила Константиновна** — доцент, кандидат химических наук, заведующая кафедрой аналитической химии Химического департамента Института естественных наук Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина;

**Штин Сергей Анатольевич** — доцент, кандидат химических наук, преподаватель, доцент кафедры аналитической химии Химического департамента Института естественных наук Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина.

**Рецензенты:**

кафедра физики и химии Уральского государственного экономического университета (заведующий кафедрой — доктор химических наук, профессор *Стожко Н. Ю.*);

*Шерстобитова Т. М.* — кандидат технических наук, доцент кафедры химии Уральского государственного медицинского университета.

**Подкорытов, А. Л.**

П44

Аналитическая химия. Окислительно-восстановительное титрование : учеб. пособие для СПО / А. Л. Подкорытов, Л. К. Неудачина, С. А. Штин. — М. : Издательство Юрайт, 2019 ; Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. — 62 с. — (Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-00111-2 (Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1964-0 (Изд-во Урал. ун-та)

Учебное пособие содержит описание теоретических основ одного из распространенных видов химического анализа — окислительно-восстановительного титрования. Подробно рассмотрены методы перманганатометрии, дихроматометрии, йодометрии, броматометрии.

В пособии приведены методики важнейших титриметрических определений, широко используемые в реальной аналитической практике.

Предыдущее издание пособия было выпущено издательством Уральского университета под названием «Окислительно-восстановительное титрование».

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

*Предназначено для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования естественно-научных специальностей, изучающих аналитическую химию.*

УДК 543.545(075.32)

ББК 24.4я723



*Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».*

ISBN 978-5-534-00111-2

(Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1964-0

(Изд-во Урал. ун-та)

© Подкорытов А. Л., Неудачина Л. К.,  
Штин С. А., 2015

© Уральский федеральный университет, 2015

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

## Оглавление

Предисловие .....	2
ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ .....	7
<i>Лабораторная работа 1.1.</i> Приготовление рабочего раствора $\text{KMnO}_4$ и его стандартизация по фиксаналу щавелевой кислоты ..... 16	
<i>Лабораторная работа 1.2.</i> Определение окисляемости воды или химического потребления кислорода (ХПК) методом Кубеля .....	17
<i>Лабораторная работа 1.3.</i> Определение нитритов .....	18
<i>Лабораторная работа 1.4.</i> Определение содержания кальция в известняке .....	19
2. ДИХРОМАТОМЕТРИЯ .....	21
<i>Лабораторная работа 2.1.</i> Приготовление стандартного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .....	25
<i>Лабораторная работа 2.2.</i> Определение железа в растворе с предварительным восстановлением металлическим цинком .....	25
<i>Лабораторная работа 2.3.</i> Определение содержания железа в руде ...	27
3. ЙОДОМЕТРИЯ .....	29
<i>Лабораторная работа 3.1.</i> Стандартизация раствора тиосульфата натрия по дихромату калия методом пипетирования .....	40
<i>Лабораторная работа 3.2.</i> Определение содержания меди в растворе в присутствии железа .....	40
<i>Лабораторная работа 3.3.</i> Определение содержания меди в сплавах, не содержащих олова .....	42
<i>Лабораторная работа 3.4.</i> Определение меди в керамических ВТСП-материалах (иттрий-бариевых купратах) .....	43
4. БРОМАТОМЕТРИЯ .....	45
<i>Лабораторная работа 4.1.</i> Броматометрическое определение алюминия .....	47
5. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДРУГИХ МЕТОДОВ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ (ЦЕРИМЕТРИЯ, ВАНАДАТОМЕТРИЯ, ТИТАНОМЕТРИЯ, ХРОМОМЕТРИЯ) .....	52
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	58

## Предисловие

Методическое пособие «Окислительно-восстановительное титрование» предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки «Химия» и специальности «Фундаментальная и прикладная химия», в частности при изучении второй части общего курса «Аналитическая химия», а также спецкурса «Электрохимические методы анализа». С применением окислительно-восстановительного титрования студенты могут столкнуться при стандартизации растворов в ходе выполнения выпускных работ бакалавров и магистерских диссертаций.

В пособии в логической последовательности рассмотрены вопросы теории методов окислительно-восстановительного титрования, взаимосвязь теоретических основ методов с их практическим применением. Большое внимание уделено экспериментальным приемам осуществления окислительно-восстановительных процессов, факторам, влияющим на протекание окислительно-восстановительных реакций. Достаточно подробно изложены методики окислительно-восстановительного титрования различных систем. Рассмотрение этих вопросов в одном учебном пособии поможет студентам получить цельное представление о физико-химических основах применения окислительно-восстановительных реакций в аналитической химии.

Изучив материалы данного учебного пособия, студент должен освоить:

### ***трудовые действия***

- владеть навыками практического применения окислительно-восстановительных реакций для целей титриметрии;
- приготовления, стандартизации и хранения растворов для проведения химических анализов;
- правильного выбора необходимого раствора для получения определяемых веществ;

### ***необходимые умения***

- применять различные титранты для окислительно-восстановительных процессов;

- количественно определять анализируемый компонент путем точного измерения объемов растворов;

***необходимые знания***

- теория методов окислительно-восстановительного титрования;
- методики титрования различных систем;
- физико-химические основы применения окислительно-восстановительных реакций в аналитической химии.

## ВВЕДЕНИЕ

Растворы веществ, обладающие либо ярко выраженными окислительными, либо восстановительными свойствами, применяются в качестве титрантов в методах окислительно-восстановительного титрования.

Окислительно-восстановительное титрование основано на взаимодействии определяемого вещества со стандартным (рабочим) раствором окислителя или восстановителя. Так же как и в других титриметрических методах анализа, количественное определение анализируемого компонента осуществляется путем точного измерения объемов растворов, вступающих между собой в химическую реакцию.

Методы окислительно-восстановительного титрования классифицируют обычно по названиям применяемых титрантов:

– *перманганатометрия* – метод, в котором используются реакции окисления перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$ ;

– *дихроматометрия* – метод, в котором используются реакции окисления дихроматом калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;

– *йодометрия* – метод, в котором используются реакции окисления йодом или восстановления йодид-ионами;

– *броматометрия* – метод, в котором используются реакции окисления броматом калия  $\text{KBrO}_3$ ;

– *цериметрия* – метод, в котором используются реакции окисления сульфатом церия (IV)  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ;

– *ванадатометрия* – метод, в котором используются реакции окисления ванадатом аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ;

– *титанометрия* – метод, в котором используются реакции восстановления солями титана (III);

– *хромометрия* – метод, в котором используются реакции восстановления соединениями хрома (II).

Прежде чем обсуждать особенности наиболее распространенных вариантов этих методов, сформулируем наиболее общие требования, предъявляемые к титрантам.

1. Титрант должен быть достаточно сильным окислителем или восстановителем, чтобы реагировать практически до конца с тит-

руемым веществом. Количественно это требование может быть охарактеризовано величинами стандартных электродных потенциалов полуреакций. Последние должны по крайней мере на 0,15–0,20 В отличаться от стандартных потенциалов полуреакций титруемых компонентов в более положительную сторону для окислителей и в более отрицательную – для восстановителей.

2. Титрант не должен быть настолько сильным окислителем или восстановителем, чтобы реагировать с другими компонентами раствора, помимо определяемого. Иначе говоря, во всех случаях протекание основной окислительно-восстановительной реакции не должно сопровождаться побочными процессами.

3. Титрант с определяемым веществом должен реагировать быстро. Некоторые реакции могут быть термодинамически разрешенными, однако кинетически заторможенными, т. е. не будут протекать с необходимой скоростью. Часто это наблюдается в тех случаях, когда в реакции происходит перенос нескольких электронов или образование (или разрыв) химических связей.

4. Способ обнаружения конечной точки титрования (КТТ) должен быть простым и воспроизводимым. Для этого используют визуальные способы и различные инструментальные методы. В данных методических указаниях обсуждаются только визуальные способы фиксирования КТТ.

Окислительно-восстановительное титрование предъявляет конкретные требования и к определяемому веществу: оно должно достаточно полно и быстро реагировать с титрантом. На практике определяемый компонент (ион) пробы часто находится в степени окисления, которая неакционноспособна по отношению к титранту, или представляет собой смесь одного и того же вещества, в котором атомы находятся в нескольких степенях окисления. В данных случаях раствор пробы нужно обработать вспомогательным реагентом – окислителем или восстановителем, чтобы перевести определяемый элемент в соответствующую степень окисления перед окончательным титрованием. Эти окислительные или восстановительные реагенты должны быстро количественно превращать определяемый элемент в требуемую степень окисления.

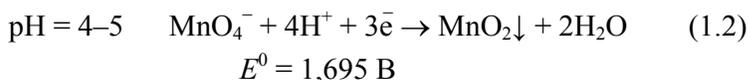
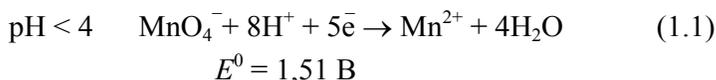
Кроме того, необходимо, чтобы была возможность удобно отделять и удалять избыток реагента (окислителя или восстановителя)

из раствора пробы, иначе он будет реагировать далее с титрантом. И наконец, реагент должен быть селективен.

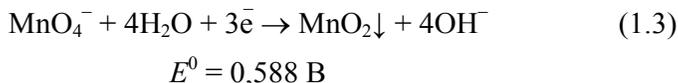
Поскольку данные методические указания посвящены проблемам практического применения окислительно-восстановительных реакций для целей титриметрии, в них не будут рассматриваться общие вопросы равновесия окислительно-восстановительных реакций, расчеты с помощью величин стандартных и реальных окислительно-восстановительных потенциалов, а также расчеты кривых титрования. Все это студенты должны проработать по соответствующим учебникам и методическим пособиям, подробный перечень которых приведен в списке рекомендуемой литературы и в планах коллоквиумов и семинарских занятий.

# 1. ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

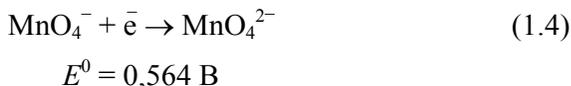
**Сущность метода.** Перманганат калия – один из первых титриметрических реагентов. В практику химического анализа введен французским химиком Ф. Ф. Маргеритом в 1846 г. Является сильнейшим окислителем, что следует из значений стандартных электродных потенциалов полуреакций ( $E^0$ ) в кислых растворах:



Факторы, определяющие соотношение продуктов восстановления в реакциях (1.1) и (1.2), довольно сложны и зависят как от кинетики, так и от термодинамики процессов. В нейтральной, слабощелочной и слабокислой средах, т. е. при  $\text{pH} = 5-8$ , продуктом восстановления перманганата обычно является оксид марганца (IV):



В сильнощелочной среде ( $\text{pH} \geq 9$ ) перманганат восстанавливается до манганат-иона:



Однако, за исключением некоторых реакций с органическими соединениями, перманганат обычно применяют при титровании в кислых средах, где концентрация ионов водорода составляет  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  и выше. При этом, согласно уравнению (1.1), продуктом реакции являются ионы  $\text{Mn}^{2+}$ .

Процесс восстановления  $\text{MnO}_4^-$  по реакции (1.1), наиболее часто используемой в титриметрии, имеет сложный характер.

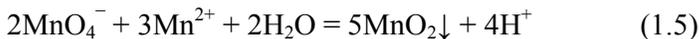
Перенос электронов происходит последовательно, в несколько стадий, с образованием промежуточных, часто нестойких и высокоактивных продуктов. При этом марганец помимо степеней окисления +7, +6, +4, +2, проявляющихся в реакциях (1.1)–(1.4), может принимать степень окисления +3. Это наименее устойчивая из всех степеней окисления марганца, но, как будет показано ниже, ионы  $Mn^{3+}$  играют определяющую роль в механизме взаимодействия перманганата с некоторыми восстановителями, обеспечивая обратимый одноэлектронный переход  $Mn^{3+} + \bar{e} = Mn^{2+}$  на заключительных этапах восстановления перманганата. В водных растворах ион марганца (III) обычно диспропорционирует по реакции



Но ионы  $Mn$  (III) можно стабилизировать некоторыми анионами, например, фторидом, пирофосфатом, арсенатом.

**Фиксирование конечной точки титрования.** Одним из достоинств перманганата является интенсивная фиолетовая окраска, которая обычно служит индикатором при титровании. Чтобы придать заметную окраску  $100\text{ см}^3$  воды, достаточно всего лишь  $0,01\text{--}0,02\text{ см}^3$   $0,1\text{ н}$  раствора  $KMnO_4$ . Продукт реакции перманганата в кислой среде –  $Mn$  (II) – практически бесцветен, поэтому, если титруемый раствор бесцветен, о достижении точки эквивалентности можно судить по появлению бледно-розовой окраски в результате первых следов избытка титранта (обычно одна капля). В случае использования очень разбавленных растворов  $KMnO_4$  конечную точку титрования устанавливают по изменению окраски дифениламиносульфоната натрия или ферроина (комплекс  $Fe^{2+}$  с 1,10-фенантролином).

Окраска перманганата в конечной точке титрования неустойчива и постепенно обесцвечивается в результате реакции Гияра:



$$K_p = 1 \cdot 10^{47}$$

Но скорость установления этого равновесия в кислых растворах мала, поэтому окраска раствора в конечной точке титрования ослабляется постепенно.

Интенсивная окраска  $\text{KMnO}_4$  осложняет измерение объемов реагента в бюретке. На практике более удобно за точку отсчета принимать поверхность жидкости, а не нижнюю часть мениска.

**Приготовление, устойчивость и хранение растворов  $\text{KMnO}_4$ .** Перманганат редко бывает в таком чистом виде, чтобы его можно было непосредственно использовать в качестве первичного стандарта. Он всегда в той или иной степени загрязнен некоторым количеством диоксида марганца. Растворы перманганата калия неустойчивы, поскольку ион  $\text{MnO}_4^-$  способен окислять воду:



Как только начинает образовываться осадок диоксида марганца, скорость разложения  $\text{KMnO}_4$  значительно возрастает в связи с катализирующим действием, оказываемым твердым диоксидом марганца. Поэтому необходимо устранить все возможные источники попадания этой примеси. Обычно свежеприготовленный раствор  $\text{KMnO}_4$  нагревают до кипения, после чего фильтруют через невосстанавливающий фильтр, например через стеклянный пористый фильтр. Удаление  $\text{MnO}_2$  фильтрованием заметно повышает устойчивость растворов перманганата калия.

Перед использованием раствор обычно оставляют при комнатной температуре на несколько дней. Приготовленный раствор хранят в сосудах со стеклянными пробками, тщательно очищенными от смазки и старого осадка  $\text{MnO}_2$ . Рассеянный дневной свет не вызывает заметного разложения перманганата, но прямой солнечный свет очень быстро способствует разложению даже чистых растворов, поэтому их необходимо хранить в темных сосудах, избегая прямого солнечного света и попадания в них пыли.

Кислые и щелочные растворы  $\text{KMnO}_4$  менее устойчивы, чем нейтральные.

**Стандартизация раствора перманганата калия. Механизм реакций, используемых для стандартизации.** В качестве веществ, подходящих для стандартизации раствора перманганата калия, предложены оксалат натрия ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), щавелевая кислота ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , металлическое железо.

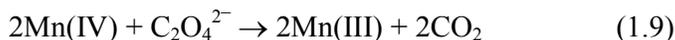
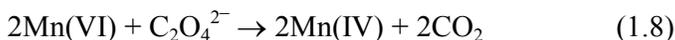
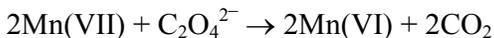
Наиболее удобными и доступными из них являются  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Оба этих вещества должны быть химически

чистыми и строго соответствовать своим формулам. Очистка  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  легко достигается перекристаллизацией соли из водного раствора и высушиванием соли при 240–250 °С. Оксалат не гигроскопичен, не содержит кристаллизационной воды и не изменяется при хранении. Он легко растворяется в серной кислоте с образованием щавелевой кислоты. Уравнение реакции между щавелевой кислотой и перманганатом калия можно представить в виде

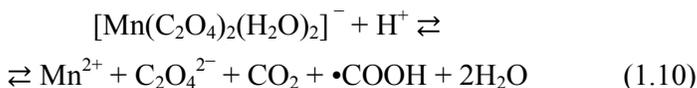


$$E_{2\text{CO}_2+2\text{H}^+/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0 = -0,49 \text{ В}$$

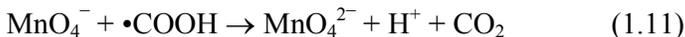
При добавлении раствора перманганата по каплям к подкисленному раствору оксалата натрия первые капли обесцвечиваются очень медленно (так называемый индукционный период). На этой стадии могут протекать реакции



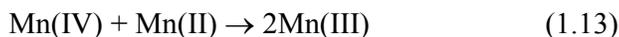
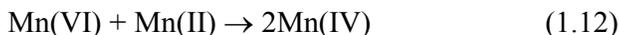
Образующийся по реакции (1.9)  $\text{Mn(III)}$  взаимодействует с оксалат-ионами с образованием ряда комплексов  $\text{MnC}_2\text{O}_4^+$ ,  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ,  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ . Лимитирующей стадией, определяющей скорость восстановления  $\text{MnO}_4^-$  до  $\text{Mn(II)}$ , является процесс протонирования диоксалатного комплекса  $\text{Mn(III)}$ :



Затем карбоксильный радикал ( $\bullet\text{CO}_2^-$  или  $\bullet\text{C}_2\text{O}_4^-$ ) быстро реагирует с перманганатом:

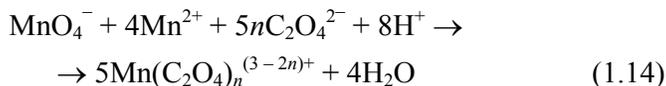


Ион манганата в кислом растворе в присутствии  $\text{Mn(II)}$  быстро восстанавливается до  $\text{Mn(III)}$ :

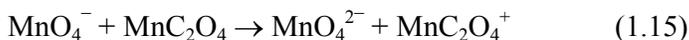


С накоплением в растворе ионов Mn(II), в частности в результате процесса (1.10), реакция значительно ускоряется, циклы (1.12), (1.13) повторяются. Подобные процессы, в которых катализатор не вводится в систему, а является одним из продуктов реакции, называются автокаталитическими.

Если ион Mn(II) находится в системе с самого начала, механизм реакции заключается в быстром окислении Mn(II) в присутствии оксалата с образованием оксалатных комплексов Mn(III) по схеме



Первый этап многостадийного процесса (1.14) состоит в переносе одного электрона от монооксалатного комплекса Mn(II):

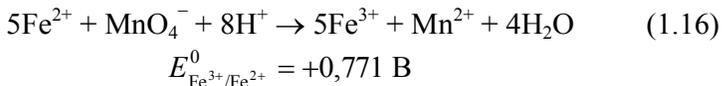


С образованием манганат-иона и Mn(III) идут процессы (1.10), (1.12), (1.13).

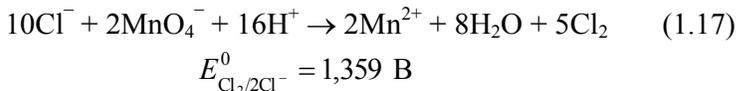
Рассмотренный выше довольно сложный механизм взаимодействия перманганата и щавелевой кислоты (оксалата) приводит к тому, что воспроизводимые и правильные результаты получают только при выполнении определенных эмпирических условий. Очень большую роль играет температура: обычно титрование проводят в растворах, температура которых 60–80 °С. В этих условиях скорость реакции достаточно велика, и весь сложный процесс взаимодействия перманганата с оксалатом можно описать суммарным уравнением (1.7).

Щавелевую кислоту или оксалат натрия используют обычно для стандартизации перманганата калия тогда, когда предстоит определение оксалатов.

Кроме упомянутых исходных веществ для стандартизации раствора перманганата калия используется особым образом очищенная железная проволока или электролитическое железо. Железо растворяют в хлороводородной кислоте, количественно переводят в Fe(II) (см. раздел «Дихроматометрия») и титруют перманганатом в соответствии с уравнением реакции



Известно, что реакция между Fe(II) и KMnO<sub>4</sub> в солянокислой среде дает завышенные результаты. Эта погрешность связана с индуцированным окислением хлорид-ионов по схеме



Напомним, что две реакции называют индуцированными, если одна из них, протекая независимо от другой, обуславливает или ускоряет вторичную реакцию, которая не может протекать в отсутствие первой. В данном случае основная реакция (1.16) индуцирует не протекающую в разбавленных растворах побочную (вторичную) реакцию (1.17). Здесь MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> – актор, вещество, действующее в обеих реакциях; Fe(II) – индуктор, вещество, непосредственно реагирующее с актором; Cl<sup>-</sup> – акцептор, вещество, реагирующее с актором только в присутствии индуктора.

Хлор, образующийся по реакции (1.17), может окислять Fe(II) ( $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ ):



Если бы весь хлор оставался в растворе, количество окисленного им Fe(II) было бы строго эквивалентно количеству перманганата калия, затраченного на образование хлора. В действительности часть хлора успевает улетучиться, что и является причиной повышенного расхода титранта. Для устранения этого источника погрешности на практике используют два основных приема: удаление хлороводородной кислоты перед титрованием выпариванием раствора с серной кислотой или добавление смеси Рейнгарда – Циммермана с последующим титрованием в присутствии HCl. Смесь Рейнгарда – Циммермана состоит из сульфата марганца (II), концентрированных серной и фосфорной кислот. Действие данной смеси сводится прежде всего к обеспечению необходимой концентрации катализатора Mn(II). Определяющая роль Mn(II) обоснована выше при рассмотрении механизма реакции перманганата

с оксалатом. Кроме того, увеличение концентрации ионов  $\text{Mn(II)}$  понижает потенциал обратимой окислительно-восстановительной пары  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ . Фосфорная кислота связывает в комплекс образующиеся при титровании ионы  $\text{Fe(III)}$  и устраняет желтую окраску его хлоридных комплексов, мешающую установлению конечной точки титрования. При этом введение в раствор фосфорной кислоты (и в меньшей степени серной) также понижает потенциал пары  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  ( $E_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ В}$ ) и  $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ , в результате чего интенсифицируется основная реакция между  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Fe(II)}$  и ингибируется (в основном ионами  $\text{Mn}^{2+}$ ) индуцированная реакция окисления хлорид-ионов.

### Примеры перманганатометрических определений

*В кислой среде.* Как отмечалось выше, за исключением определения некоторых органических соединений перманганат калия в титриметрии применяют главным образом в сильнокислой среде, когда он восстанавливается по реакции (1.1). Некоторые примеры наиболее важных перманганатометрических определений в кислой среде приведены в табл. 1.1.

*В щелочной среде.* Главной трудностью определения органических веществ в щелочной среде перманганатометрическим методом является малая скорость протекания реакций, которая связана с прочностью многочисленных ковалентных и малополярных связей С-С и С-Н и сложным многостадийным механизмом протекания большинства из них. Экстремальные условия (увеличение времени, повышение температуры) могут привести в случае перманганата калия к нежелательным побочным эффектам, описанным выше, и в конечном итоге к нестехиометричности реакций органических веществ с  $\text{KMnO}_4$ .

Тем не менее некоторые органические вещества можно определять данным методом, используя восстановление  $\text{MnO}_4^-$  в щелочной среде по реакции (1.4). Органические соединения при этом обычно окисляются до карбонат-иона. По окончании реакции восстановления перманганата до манганата раствор подкисляют и титруют раствор  $\text{KMnO}_4$  раствором  $\text{Fe(II)}$  или другого восстановителя.

**Примеры перманганатометрических определений  
неорганических соединений**

Определяемое вещество (ион)	Способ титрования	Полуреакция титруемого вещества	Условия определения
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Прямое	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 2\bar{e} = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	$t = 60-70^\circ\text{C}$ , титрование в 1М $\text{H}_2\text{SO}_4$
Fe	Прямое	$\text{Fe}^{2+} - \bar{e} = \text{Fe}^{3+}$	Предварительное восстановление Zn, $\text{SnCl}_2$ или в редукторе Джонса или Вальдена; титрование в 1М $\text{H}_2\text{SO}_4$ или при добавлении смеси Рейнгарда – Циммермана
$\text{H}_2\text{O}_2$	Прямое	$\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}^+$	Титрование в 1М $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревание
$\text{HNO}_2$ , нитриты <sup>(*)</sup>	Обратное	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	Через 15 мин после начала реакции избыток $\text{KMnO}_4$ титруют восстановителем
Mn(II)	Прямое	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{H}^+$	Добавление ZnO
As(III)	Прямое	$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$	Титрование в 1М HCl с катализатором ICl
Sn(II)	Прямое	$\text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{SnCl}_6^{2-}$	Восстановление Sn(IV) до Sn(II) (металлический Zn). Исключение доступа кислорода в процессе титрования
Ca <sup>2+</sup> <sup>(*)</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , La <sup>3+</sup> , Th <sup>4+</sup> , Ce <sup>4+</sup> , Ag <sup>2+</sup>	Обратное	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 2\bar{e} = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	$t = 60-70^\circ\text{C}$ , титрование в 1М $\text{H}_2\text{SO}_4$
	Титрование заместителя	$\text{M}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{MC}_2\text{O}_4\downarrow$ $\text{MC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{M}^{2+}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 2\bar{e} = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	Осаждение оксалатов, промывание осадка, растворение в кислоте и титрование выделившейся $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , при $t = 60-70^\circ\text{C}$ в 1М $\text{H}_2\text{SO}_4$

(\*) В данном учебно-методическом пособии приведены методики анализа.

Некоторые примеры определения органических веществ приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

**Перманганатометрическое определение  
некоторых органических соединений**

Определяемое вещество	Способ титрования	Уравнение реакции	Условия определения
Глицерин $C_3H_5(OH)_3$  Этиленгликоль $C_2H_4(OH)_2$	Обратное	$C_3H_8O_3 + 14MnO_4^- + 20OH^- \rightarrow 3CO_3^{2-} + 14MnO_4^{2-} + 14H_2O$	Время реакции $KMnO_4$ со спиртами ~30 мин Титрование избытка раствора $KMnO_4$ раствором $Fe(II)$
Метанол(*) $CH_3OH$	Обратное	$CH_3OH + 6MnO_4^- + 8OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + 6MnO_4^{2-} + 6H_2O$	Титрование избытка раствора $KMnO_4$ раствором $Fe(II)$
Муравьиная кислота $HCOOH$ , а также: – винная $H_2C_4H_4O_6$ – лимонная $H_3C_6H_5O_7$ – салициловая $C_6H_4(OH)COOH$ – гликолевая $CH_2(OH)COOH$	Обратное	$HCOO^- + 2MnO_4^- + 3OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + 2MnO_4^{2-} + 2H_2O$	Титрование избытка раствора $KMnO_4$ раствором $Fe(II)$

(\*) Аналогично определяют фенол, формальдегид, глюкозу, сахарозу и др.

## Лабораторная работа 1.1

### Приготовление рабочего раствора $\text{KMnO}_4$ и его стандартизация по фиксаналу щавелевой кислоты

*Реактивы и посуда:*

- перманганат калия;
- щавелевая кислота, фиксанал 0,01 н;
- серная кислота 5 : 2;
- мерная колба 1,0 дм<sup>3</sup>;
- колбы для титрования 300 см<sup>3</sup>;
- воронка;
- бюретка 25,0 см<sup>3</sup>;
- технические весы.

Приготовление рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$  начинают с расчета навески, требуемой для получения 1 дм<sup>3</sup> 0,02 н раствора:

$$m_{\text{KMnO}_4} = \frac{(NVM_{\text{экв}})_{\text{KMnO}_4}}{1000} = \frac{1000 \cdot 0,02 \cdot 31,61}{1000} = 0,63 \text{ г.}$$

Учитывая, что перманганат содержит примеси и частично расходуется на реакцию с примесями в воде, на технических весах берут навеску массой ~0,7 г. Ее растворяют сначала в небольших количествах свежeproкипяченной горячей дистиллированной воды, сливая жидкость с кристаллов в сосуд для раствора и заменяя ее новой порцией горячей воды. Приготовленный охлажденный раствор переливают в склянку из темного стекла вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, добавляют оставшуюся воду, тщательно перемешивают и, закрыв стеклянной пробкой, оставляют на 7–10 дней в темноте.

По истечении этого времени осторожно сливают жидкость с осевших хлопьев  $\text{MnO}_2$  или фильтруют ее через стеклянный фильтр.

При отсутствии фиксанала щавелевой кислоты готовят 200,0–250,0 см<sup>3</sup> 0,0100 н раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  по точной навеске.

В конические колбы для титрования переносят аликвотные порции 20,0 см<sup>3</sup> 0,01 н раствора щавелевой кислоты, добавляют в каждую 5 см<sup>3</sup> серной кислоты 1 : 2 и разбавляют до 100 см<sup>3</sup> водой. Нагревают колбы до 70–80 °С и титруют перманганатом

горячий раствор до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 1–2 мин. Отсчет делений в бюретке проводят по верхнему краю мениска.

Вычисляют точную концентрацию перманганата, используя закон эквивалентов:

$$(NV)_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = (NV)_{\text{KMnO}_4}$$

### *Лабораторная работа 1.2*

## **Определение окисляемости воды или химического потребления кислорода (ХПК) методом Кубеля**

### *Реактивы и посуда:*

- перманганат калия 0,01 н р-р;
- щавелевая кислота 0,01 н р-р;
- серная кислота 1 : 2;
- конические колбы 300 см<sup>3</sup>;
- бюретка 25,0 см<sup>3</sup>;
- пипетка 20,0 см<sup>3</sup>;
- часовое стекло (фарфоровая чашка).

Окисляемость ( $X$ ), или химическое потребление кислорода (ХПК), характеризует общее содержание органических веществ в природных водах. Метод основан на окислении органических веществ  $\text{KMnO}_4$  в сернокислой среде при кипячении.

Работа выполняется в двух параллелях. Анализируемый объект – 100 см<sup>3</sup> испытуемой воды после 2-часового отстаивания – получают в конических колбах вместимостью 300 см<sup>3</sup>. Добавляют в каждую по 5 см<sup>3</sup> серной кислоты (1 : 2) и по 20 см<sup>3</sup> (избыток) 0,01 н раствора  $\text{KMnO}_4$ . Закрывают колбы часовым стеклом, ставят на разогретую плитку с тем, чтобы раствор закипел примерно через 5 мин, и кипятят точно 10 мин. При кипячении окраска раствора сохраняется. Если раствор при кипячении обесцветится или побуреет, определение повторяют с разбавленной пробой воды. Сняв колбы с плиты, добавляют в каждую пипеткой 20,0 см<sup>3</sup> 0,01 н раствора щавелевой кислоты и сразу титруют горячий бесцветный раствор 0,01 н раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления слабо-розовой окраски. Температура смеси при титровании не должна падать ниже 80 °С.

Результаты титрования выражают в миллиграммах кислорода ( $O_2$ ), израсходованного на окисление органических веществ, содержащихся в 1 дм<sup>3</sup> воды, используя для расчетов формулу

$$X \left( \frac{\text{мг } O_2}{\text{л}} \right) = \frac{(N_{KMnO_4} \cdot V_0 - N_{H_2C_2O_4} \cdot V_1) \cdot 7,9997 \cdot 1000}{V},$$

где  $V_0$  – общий объем перманганата калия, включая его объем, затраченный на обратное титрование, см<sup>3</sup>;  $V_1$  – объем щавелевой кислоты, см<sup>3</sup>;  $V$  – объем пробы воды, см<sup>3</sup>; 7,9997 – молярная масса эквивалента кислорода, г/моль.

### *Лабораторная работа 1.3*

#### **Определение нитритов**

*Реактивы и посуда:*

- перманганат калия 0,1 н р-р;
- оксалат натрия 0,1 н р-р;
- серная кислота 1 : 4;
- свежеприготовленная дистиллированная вода;
- мерная колба 100 см<sup>3</sup>;
- коническая колба 300 см<sup>3</sup>;
- стеклянная воронка;
- пипетка 20,0; 25,0 см<sup>3</sup>;
- бюретка 25,0 см<sup>3</sup>;
- мерный цилиндр, 50 см<sup>3</sup>.

Навеску анализируемой пробы, содержащей нитриты массой 0,5–0,7 г, переводят в мерную колбу вместимостью 100,0 см<sup>3</sup>, растворяют в 50–70 см<sup>3</sup> воды, доводят до метки и тщательно перемешивают.

В коническую колбу для титрования помещают 25,0 см<sup>3</sup> предварительно стандартизированного раствора перманганата калия, добавляют 20 см<sup>3</sup> серной кислоты (1 : 4) и нагревают до 35–40 °С. К нагретому раствору приливают аликвотную порцию (15,0 см<sup>3</sup>) приготовленного ранее в мерной колбе анализируемого раствора, тщательно перемешивают и оставляют на 10–15 мин, периодически перемешивая содержимое колбы. После этого раствор снова нагревают до 70–80 °С и приливают к нему 20,0 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора

оксалата натрия. Избыток оксалата титруют 0,1 н раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски.

Массовую долю нитрита (в %) вычисляют по формуле

$$\omega_{\text{NaNO}_2} = \frac{[(NV)_{\text{KMnO}_4} - (NV)_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}] \cdot M_{\text{экв NaNO}_2} \cdot 100 \cdot V_0}{1000 \cdot g \cdot V_{\text{al}}},$$

где  $V_{\text{KMnO}_4}$  – общий объем перманганата калия,  $\text{см}^3$ ;  $V_0$  – исходный объем раствора ( $100,0 \text{ см}^3$ ), содержащего нитрит натрия;  $g$  – масса навески пробы, г;  $V_{\text{al}}$  – объем аликвотной порции раствора,  $\text{см}^3$ .

#### *Лабораторная работа 1.4*

### **Определение содержания кальция в известняке**

*Реактивы и посуда:*

- оксалат аммония, насыщенный р-р;
- перманганат калия 0,1 н;
- раствор аммиака 1 : 5;
- хлороводородная кислота 1 : 1;
- серная кислота 1 : 5;
- метиловый оранжевый;
- мерные колбы 200,0; 250,0  $\text{см}^3$ ;
- пипетка 15,0; 20,0  $\text{см}^3$ ;
- бюретка 25,0  $\text{см}^3$ ;
- конические колбы 300  $\text{см}^3$ .

Точную навеску тонкоизмельченной пробы анализируемого известняка массой 0,3–0,5 г помещают в стакан вместимостью 100–200  $\text{см}^3$ . Закрывают стакан часовым стеклом и, чуть отодвинув его, осторожно, по стенкам добавляют через носик другого стакана  $\sim 10$ –15  $\text{см}^3$  хлороводородной кислоты (1 : 1), слегка нагревают при постоянном перемешивании содержимого стакана для ускорения растворения  $\text{CaCO}_3$ . После растворения содержимое стакана количественно переводят в мерную колбу вместимостью 200,0–250,0  $\text{см}^3$  и доводят объем раствора до метки. Полученный в мерной колбе раствор тщательно перемешивают.

Отбирают пипеткой аликвотную порцию (15,0; 20,0  $\text{см}^3$ ) полученного раствора и помещают ее в коническую колбу для титрования. Содержимое колбы разбавляют дистиллированной водой

~ до 150 см<sup>3</sup>, добавляют 3–5 см<sup>3</sup> HCl (1 : 1) и нагревают. К нагретому раствору добавляют 10 см<sup>3</sup> насыщенного раствора оксалата аммония. Если при этом образуется осадок (муть), необходимо добавить еще раствор HCl. После этого раствор нагревают до кипения, добавляют 2–3 капли индикатора – метилового оранжевого – и осаждают оксалат кальция (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), медленно добавляя в колбу раствор аммиака (1 : 5) до перехода окраски индикатора из красной в желтую. Полученный осадок оксалата кальция для процесса старения оставляют на 10–12 ч (до следующего занятия).

Содержимое колбы фильтруют через фильтр «синяя лента», не стараясь количественно переносить осадок из колбы на фильтр. Оставшийся в колбе осадок промывают 5–6 раз небольшими порциями теплой воды, а фильтр с осадком оксалата – еще 6–8 раз (до полного удаления оксалата аммония). Воронку с фильтром переносят обратно в колбу, в которой проводилось осаждение, предварительно обмыв кончик воронки из промывалки. Далее на воронке осторожно разворачивают фильтр и осадок смывают горячей водой обратно в колбу. Воронку с фильтром обрабатывают 3–4 раза горячей водой так же обратно в колбу. Далее фильтр обрабатывают 3–4 раза горячей серной кислотой (1 : 5) порциями по 7–8 см<sup>3</sup>, а затем несколько раз горячей дистиллированной водой. Колбу с содержимым нагревают до полного растворения осадка, и горячий раствор ( $t = 70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ ) титруют 0,1 н раствором перманганата калия до исчезающей розовой окраски.

По данным титрования рассчитывают содержание кальция в известняке:

$$m_{\text{Ca}} = (NV)_{\text{KMnO}_4} \cdot 0,001 \cdot M_{\text{экв Ca}} \cdot \frac{V_0}{V_{al}}$$

или

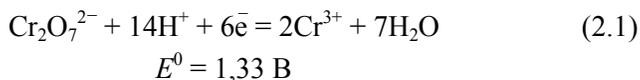
$$\omega_{\text{Ca}} = \frac{(NV)_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{экв Ca}} \cdot 100 \cdot V_0}{1000 \cdot g \cdot V_{al}},$$

где  $V_0$  – объем пробы в мерной колбе, см<sup>3</sup>;  $g$  – масса навески пробы известняка;  $V_{al}$  – объем аликвотной порции пробы, см<sup>3</sup>.

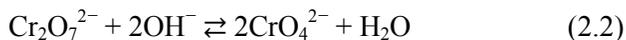
## 2. ДИХРОМАТОМЕТРИЯ

**Сущность метода.** Дихромат калия ввели в практику титриметрического анализа П. Шабус и С. Пенни в 1850 г., независимо друг от друга.

Важнейшей особенностью дихромата, обусловившей его широкое применение в оксидиметрии (титрование растворами окислителей), являются неустойчивость промежуточных степеней окисления хрома +5 и +4 и высокое значение стандартного электродного потенциала полуреакции (2.1) в кислом растворе:



Однако реальный потенциал этой полуреакции равен +1,00 В в 1М растворе хлороводородной кислоты и +1,11 В в 2М растворе серной кислоты. В нейтральных или щелочных растворах ион  $\text{Cr}^{3+}$  или  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  образует нерастворимый гидроксид, а дихромат превращается в хромат:



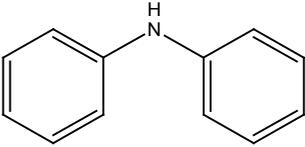
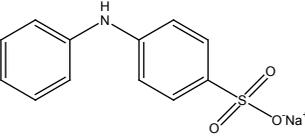
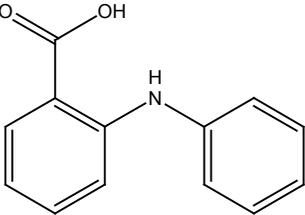
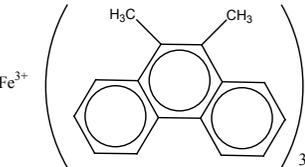
Двух- или трехкратная перекристаллизация реагента из водного раствора и дальнейшее высушивание при 150–200 °С позволяют получить высокочистый дихромат, пригодный в качестве первичного стандарта. Поэтому стандартные растворы готовят растворением в воде точных навесок дихромата калия. Он легко растворяется в воде, полученные растворы устойчивы в течение многих лет, если их предохранять от испарения. Кроме того, растворы дихромата можно кипятить длительное время, не опасаясь разложения.

Дихромат калия взаимодействует с органическими веществами менее активно, чем перманганат, и, в отличие от последнего (см. раздел 1), совсем не взаимодействует с хлорид-ионами в кислой среде на холоду при концентрации хлорид-ионов менее 3 моль/дм<sup>3</sup>, так как  $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 < E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}$ .

**Фиксирование конечной точки титрования.** Недостатком  $K_2Cr_2O_7$  как окислителя является то, что при титровании образуются ионы  $Cr^{3+}$  (см. (2.1)), придающие раствору зеленую окраску. Поэтому окраска дихромата маскируется избытком  $Cr^{3+}$ , и дихромат не может сам являться индикатором для определения конечной точки титрования. В качестве индикаторов в дихроматометрии применяют дифениламин, натриевые или бариевые соли дифениламиносульфоновой кислоты, а также фенилантраниловую кислоту. Основные характеристики перечисленных индикаторов приведены в табл. 2.1.

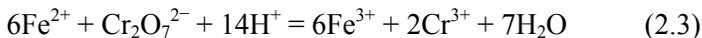
Таблица 2.1

**Важнейшие индикаторы в дихроматометрии**

Индикатор	Формула	Окраска		$E^0$ , В
		Восстановленная форма	Окисленная форма	
Дифениламин (1 % р-р в концентрированной $H_2SO_4$ )		Бесцветная	Фиолетовая ( $\lambda_{max} = 565$ нм)	+0,76
Дифениламиносульфонаты Na, Ba (0,05 % водные р-ры)		Бесцветная	Синяя ( $\lambda_{max} = 593$ нм)	+0,84 (Ba)
N-фенилантраниловая кислота (0,2 % водный р-р)		Бесцветная	Фиолетово-красная ( $\lambda_{max} = 524$ нм)	+1,00
Ферроин (комплекс с $Fe^{2+}$ 5,6-диметил-1,10-фенантролина, 0,025 М водный р-р)		Красная ( $\lambda_{max} = 520$ нм)	Желто-зеленая	+0,97

## Примеры важнейших дихроматометрических определений

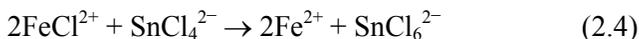
Наиболее важной реакцией дихромата, используемой в анализе, является окисление железа (II) в соответствии с уравнением



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,771 \text{ В}$$

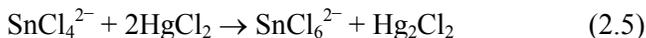
Данный метод имеет высокую воспроизводимость при использовании хлороводородной кислоты – общепринятого растворителя сплавов на основе железа и его руд. С использованием этой же реакции (2.3) косвенным методом можно определять и вещества, которые количественно реагируют с Fe(III) с образованием стехиометрического количества Fe(II), например, Cu(I), U(IV).

Так как при растворении образцов сплавов или руд в хлороводородной кислоте железо частично или полностью окисляется до железа (III), титрованию дихроматом предшествует стадия предварительного восстановления железа (III) до железа (II). Наиболее распространен метод предварительного восстановления железа (III) с использованием хлорида олова (II) в соответствии с уравнением

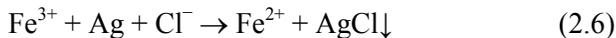


$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15 \text{ В}$$

Далее следует обязательно удалить избыток олова (II), например хлоридом ртути (II):



Для восстановления железа (III) используют также серебряный редуктор:



$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^0 + \text{Cl}^-}^0 = +0,222 \text{ В}$$

или металлический цинк:



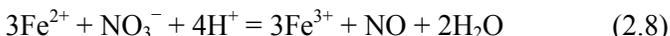
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,736 \text{ В}$$

Методика определения железа с предварительным его восстановлением металлическим цинком приводится в лабораторной работе 2.2.

Кроме Fe(II) прямым дихроматометрическим методом можно определять и другие восстановители с  $E^0 < 1,0$  В:  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

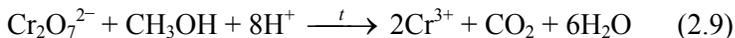
Косвенное определение окислителей с помощью дихромата калия основано на обработке пробы известным избытком Fe(II) и последующем титровании избытка Fe(II) стандартным раствором дихромата калия. Например, хром в сталях окисляют до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , добавляют избыток стандартного раствора соли Мора  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , не вошедшее в реакцию количество Fe(II) оттитровывают дихроматом в соответствии с уравнением (2.3).

Нитраты в растворе определяют, обрабатывая пробу раствором соли Мора при кипячении в инертной атмосфере в присутствии молибдат-иона как катализатора:



После охлаждения раствор титруют дихроматом калия.

Окисление большинства органических соединений дихроматом протекает слишком медленно, чтобы этот метод можно было применять для практических целей. Исключение составляют дихроматометрические определения этанола, метанола, аскорбиновой кислоты, глицерина и некоторых других веществ. Например, анализ метанола проводят при нагревании его в среде серной кислоты:



Следует отметить, что дихроматометрический метод используется в качестве арбитражного для определения окисляемости воды (ХПК). Данный метод, в отличие от перманганатометрического метода, описанного в лабораторной работе 1.2, используется и для анализа сточных вод. Сущность метода заключается в окислении органических веществ дихроматом калия и определении химического потребления кислорода (ХПК).

Кроме того, дихромат калия широко используется для стандартизации других окислительно-восстановительных титрантов, например тиосульфата натрия (см. раздел 3).

### *Лабораторная работа 2.1*

#### **Приготовление стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$**

*Необходимые реактивы и посуда:*

- дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  «х. ч.»;
- мерная колба 250,0 см<sup>3</sup>;
- стеклянная воронка;
- лоток, кисточка;
- промывалка.

Рассчитывают величину навески  $K_2Cr_2O_7$ , необходимую, например, для приготовления 200 см<sup>3</sup> 0,050 н раствора:

$$m_{K_2Cr_2O_7} = \frac{(NV)_{K_2Cr_2O_7} \cdot M_{\text{экв } K_2Cr_2O_7}}{1000}; \quad (2.10)$$

$$m_{K_2Cr_2O_7} = \frac{0,05 \cdot 200 \cdot \frac{1}{6} \cdot 294,185}{1000} = 0,4903 \text{ (г)}. \quad (2.11)$$

Взяв на аналитических весах точно 0,4903 г соли, количественно с помощью воронки и кисточки переносят ее в мерную колбу, в которую предварительно помещено 15–20 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. Растворяют навеску в 100–150 см<sup>3</sup> воды, доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают, закрыв колбу пробкой.

Если масса навески несколько отличается от рассчитанной, уточняют нормальную концентрацию дихромата калия, используя вышеприведенные формулы.

### *Лабораторная работа 2.2*

#### **Определение железа в растворе с предварительным восстановлением металлическим цинком**

*Необходимые реактивы и посуда:*

- дихромат калия 0,05 н р-р;
- хлороводородная кислота 1 : 1;
- серная кислота 1 : 2;

- фосфорная кислота 1 : 1;
- цинк металлический, гранулы;
- хлороводородная кислота (~0,1 н р-р);
- 0,05 % раствор дифениламиносульфоната натрия;
- бумажные фильтры «белая» или «красная лента»;
- стеклянные воронки;
- мерная колба 100,0 см<sup>3</sup>;
- коническая колба 300 см<sup>3</sup>;
- мерный цилиндр 30 см<sup>3</sup>;
- бюретка 25,0 см<sup>3</sup>;
- пипетка 10,0 см<sup>3</sup>.

Работа выполняется в двух параллелях. Анализируемый раствор получают в конических колбах вместимостью 250,0 см<sup>3</sup>.

Доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Далее во все колбы добавляют по 10 см<sup>3</sup> серной кислоты (1 : 2) и осторожно, наклонив колбу, помещают в каждую 6–7 гранул металлического цинка (во избежание разбрызгивания в горло колбы можно вставить воронку). Колбы нагревают на плите в течение 30–40 мин (при слабом кипячении) до полного обесцвечивания (исчезновения желтой окраски). Фильтруют теплый раствор через бумажный фильтр «белая» или «красная лента», в конус которого помещены 2–3 гранулы цинка. Фильтрат собирают в такие же конические колбы вместимостью 300 см<sup>3</sup>. Фильтр и колбу, в которой велось восстановление, тщательно промывают ~0,1 н раствором хлороводородной кислоты, собирая промывную жидкость в ту же колбу с фильтратом. Полученный раствор быстро охлаждают под струей водопроводной воды, прибавляют 10 см<sup>3</sup> фосфорной кислоты (1 : 1) (объяснить, для чего), 8–10 капель индикатора – дифениламиносульфоната натрия и титруют полученный раствор 0,05 н раствором дихромата калия до перехода окраски из зеленой в сине-фиолетовую (до получения устойчивой сине-фиолетовой окраски). Содержание железа в граммах в каждой параллели рассчитывают по формуле

$$m_{\text{Fe}} = \frac{(NV)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M_{\text{экв Fe}}}{1000} \quad (2.12)$$

*Лабораторная работа 2.3*  
**Определение содержания железа в руде**

*Необходимые реактивы и посуда:*

- дихромат калия 0,05 н р-р;
- хлороводородная кислота (конц.);
- азотная кислота (конц.);
- фтороводородная кислота 40 % р-р;
- серная кислота 1 : 1;
- цинк металлический, гранулы;
- 0,05 % р-р дифениламиносульфоната натрия;
- фосфорная кислота 1 : 1;
- конические колбы 300 см<sup>3</sup>;
- стаканы химические 100, 300 см<sup>3</sup>;
- стеклянная воронка;
- бюретка 25,0 см<sup>3</sup>.

Тонкоизмельченную навеску руды массой 0,5–0,2 г (в зависимости от предполагаемого содержания железа) помещают в коническую колбу или стакан вместимостью 250–300 см<sup>3</sup>. Добавляют 30 см<sup>3</sup> концентрированной хлороводородной кислоты, закрывают часовым стеклом (чашкой) и нагревают, избегая сильного кипячения.

После растворения основной массы навески, когда на дне колбы (стакана) остается лишь осадок кремниевой кислоты  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , не содержащий темных включений, добавляют небольшими порциями, не снимая часового стекла, 2–3 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и продолжают нагревать до удаления большей части бурых паров оксидов азота. Во время приливания  $\text{HNO}_3$  колбу рекомендуется снять с плиты. После этого к теплomu раствору осторожно добавляют 15–20 см<sup>3</sup> серной кислоты (1 : 1), снимают часовое стекло и выпаривают при нагревании до выделения густых белых паров оксида серы (III). Охлаждают раствор, обмывают стенки колбы небольшим количеством теплой воды и вновь выпаривают до густых паров  $\text{SO}_3$ . Вторично проделывают эту операцию.

Затем охлаждают почти сухой остаток (влажные соли), добавляют 25–30 см<sup>3</sup> горячей воды, 15–20 см<sup>3</sup> концентрированной хлороводородной кислоты и нагревают до растворения солей, закрыв

колбу часовым стеклом. При необходимости нерастворимый осадок фильтруют и промывают водой.

Растворив таким образом навеску, проводят восстановление железа (III) металлическим цинком по методике, приведенной в лабораторной работе 2.2. Полученный после фильтрования раствор охлаждают, добавляют 10 мл  $H_2SO_4$  (1 : 1), 10 мл  $H_3PO_4$  (1 : 1) (смесь Кнопа), несколько капель индикатора дифениламиносульфоната натрия и титруют 0,05 или 0,1 н раствором дихромата калия до появления исчезающей сине-фиолетовой окраски.

Одновременно с анализом пробы проводят холостой опыт (в колбу без пробы добавляют все реактивы в той же последовательности).

Расчет общего содержания железа в руде (в %) ведут по формулам

$$\omega_{Fe} = \frac{(V_n - V_x) \cdot N_{K_2Cr_2O_7} \cdot M_{экв Fe}}{10 \cdot g} \quad (2.13)$$

или

$$\omega_{Fe} = \frac{(V_n - V_x) \cdot T_{K_2Cr_2O_7/Fe} \cdot 100}{g}, \quad (2.14)$$

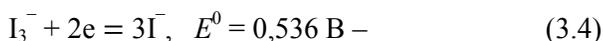
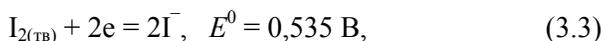
где  $V_n$  – расход дихромата на титрование пробы,  $см^3$ ;  $V_x$  – расход дихромата в холостом опыте,  $см^3$ ;  $T_{K_2Cr_2O_7/Fe}$  – титр раствора  $K_2Cr_2O_7$  по железу,  $г/см^3$ ;  $g$  – масса навески руды, г.

### 3. ЙОДОМЕТРИЯ

**Сущность метода.** Йод и его соединения, в которых он проявляет различные степени окисления от  $-1$  до  $+7$ , находят широкое аналитическое применение. Особый интерес представляют окислительно-восстановительные процессы с участием йода в двух самых низших степенях окисления:  $-1$  (йодид-ион) и  $0$  (йод). Механизм реакции с участием йода осложняется довольно низкой растворимостью йода в воде ( $1,18 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) и образованием трийодид иона:



Из трех полуреакций:



наиболее реальную картину окислительно-восстановительного поведения системы йод-йодид дает третья полуреакция, так как в ней участвуют две доминирующие частицы: трийодид и йодид-ионы. Образование трийодидного комплекса, существенно увеличивая растворимость йода, не сказывается практически на величине стандартных электродных потенциалов полуреакций (3.3) и (3.4), незначительно отличающихся друг от друга. Поэтому в ряде случаев для упрощения, а также для того, чтобы подчеркнуть стехиометричность соотношений, в схемах реакции записывается свободный йод даже в тех случаях, когда раствор содержит избыток йодид-ионов. В связи с этим в тексте в дальнейшем используется термин «свободный йод».

Положение пары  $I_3^-/3I^-$  примерно в середине таблицы стандартных электродных потенциалов показывает, что существует ряд восстановителей, способных окисляться свободным йодом, т. е. окислительно-восстановительные пары с  $E^0 < 0,54 \text{ В}$ , и имеется

также ряд окислителей, способных восстанавливаться йодид-ионами, т. е. пары с  $E^0 > 0,54$  В. Отсюда титриметрические методы, в основе которых лежит полуреакция (3.4), делятся на два типа. К первому относятся методы, основанные на титровании легкоокисляющихся веществ стандартным раствором йода. Эти прямые (или йодиметрические) методы находят ограниченное применение, так как йод относительно слабый окислитель. Косвенные (или йодометрические) методы основаны на титровании йода, выделившегося при взаимодействии окислителя с избытком йодид-ионов (KI). В этих методах титрование йода ведут обычно тиосульфатом натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

**Фиксирование конечной точки титрования.** В йодиметрических методах, в случаях если йод является единственным окрашенным веществом в системе, появление или исчезновение его собственной желто-оранжевой (до янтарно-коричневой) окраски является довольно чувствительным признаком для установления конечной точки титрования. В бесцветных растворах можно визуальным образом обнаружить концентрацию йода, равную  $5 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Наиболее широко используемым индикатором как в прямых, так и в косвенных методах титрования является раствор крахмала. Так, конечную точку титрования раствором йода фиксируют по появлению синей окраски комплекса йода с крахмалом, а исчезновение синей окраски свидетельствует о достижении конечной точки титрования в косвенных йодометрических методах. Заметную синюю окраску с крахмалом дают даже незначительные количества йода (до  $2 \cdot 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>).

Полагают, что йод удерживается в виде адсорбционного комплекса внутри макромолекул  $\beta$ -амилозы – составной части большинства крахмалов. Т. Томсоном установлено, что на стадии, определяющей скорость образования комплекса синего цвета, происходит формирование ядра полийодного тетрамера  $\text{I}_{11}^{3-}$  (например,  $4\text{I}_2 + 3\text{I}^-$ ) внутри спиральной неразветвленной структуры  $\beta$ -амилозы. Вторая составная часть крахмала – амилопектин – имеет разветвленное строение; он слабо взаимодействует с йодом с образованием продукта красно-пурпурного цвета.

Водные суспензии крахмала разрушаются в течение нескольких дней, прежде всего под действием бактерий. Продукты разложения (гидролиза) могут поглощать йод и мешать фиксированию конечной точки титрования. Так, один из продуктов гидролиза крахмала – декстроза – проявляет восстановительные свойства, что приводит к большим погрешностям при анализе. В качестве защитных веществ рекомендованы йодид ртути (II), тимол, формальдегид. Последний дает с крахмалом прозрачный раствор, который можно хранить сколько угодно.

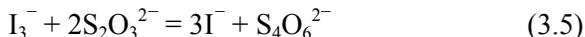
Крахмал, добавленный к раствору с высокой концентрацией йода, разрушается с образованием продуктов, являющихся не полностью обратимыми индикаторами, что приводит к искажению результатов анализа. Поэтому следует оттитровать почти весь йод, на что укажет светло-желтая окраска раствора, а после этого добавлять индикатор.

В присутствии ацетона, глицерина, этанола, а также в растворах с высокой концентрацией электролита (высокой ионной силой) вместо крахмала рекомендуется использовать индикаторы метиленовый синий или малахитовый зеленый.

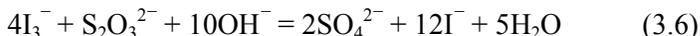
**Приготовление, устойчивость и стандартизация раствора йода.** Стандартные растворы йода можно приготовить непосредственно из тщательно взвешенной порции чистого кристаллизованного йода. При необходимости твердый йод легко очистить возгонкой.

Йод медленно растворяется в растворе йодида калия, особенно при низких концентрациях йодида. Поэтому нужно полностью растворить навеску кристаллического йода в небольшом объеме концентрированного раствора йодида калия, а затем разбавить его до нужного объема. Перед добавлением воды взятый йод должен перейти в раствор. Однако, поскольку кристаллический йод имеет значительное давление паров (0,31 мм рт. ст. при 20 °С), необходимо предпринять специальные меры, усложняющие подготовку раствора. Поэтому, как правило, готовят раствор йода приблизительно желаемой концентрации, а затем стандартизируют его с помощью подходящего первичного стандарта. Чаще всего растворы йода стандартизируют с помощью тиосульфата натрия или тартрата калия.

### Реакция йода с тиосульфатом натрия.



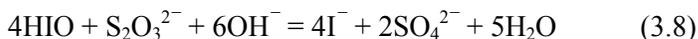
Реакция (3.5) обычно протекает быстро, в соответствии со стехиометрией при всех значения рН меньше 7. В слабощелочной среде йод окисляет тиосульфат до сульфата:



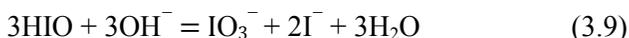
В щелочных растворах продукты реакции йод-тиосульфат изменяются, поскольку при рН = 8–9 трийодид диспропорционирует по уравнению



а йодноватистая кислота, по-видимому, способна легко окислять тиосульфат до сульфата:



В более щелочной среде реакция еще более усложняется, так как образующая йодноватистая кислота способна к дальнейшему диспропорционированию до йодата и йодида:



Таким образом, наличие гипойодида и йодата недопустимо, так как приводит к нарушению стехиометрии реакции между йодом и тиосульфатом, вызывая пониженный расход тиосульфата или повышенный расход йода.

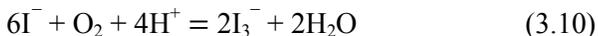
Описанные побочные реакции в системе йод – тиосульфат не являются единственными, поэтому для успешного применения йода в качестве титранта необходимо, чтобы рН раствора был меньше 8.

Устойчивость растворов йода невысока, что объясняется несколькими причинами. Первая из них – летучесть растворенного вещества. Потеря йода может наблюдаться даже в присутствии избытка йодида калия, благодаря которому большая часть йода существует в действительности в виде трийодид-иона.

Йод медленно действует на резиновые или корковые пробки и на другие органические вещества, поэтому нужно избегать кон-

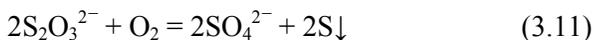
такта его растворов с этими материалами, а также с органической пылью и дымом. Хранят растворы йода в сосудах с притертой пробкой.

Еще одной причиной изменения концентрации растворов йода является окисление йодид-ионов атмосферным кислородом:



Эта реакция ускоряется на свету, при нагревании и в присутствии кислот. Следовательно, на практике желательно хранить раствор на холоду, в темном месте. В отличие от других факторов, рассмотренных выше, окисление йодида кислородом воздуха приводит к увеличению концентрации раствора йода.

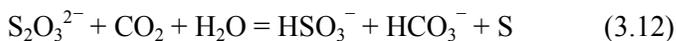
**Приготовление, устойчивость и стандартизация растворов тиосульфата натрия.** Рабочие растворы тиосульфата натрия готовят из перекристаллизованного препарата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с последующей установкой точной концентрации по дихромату калия, йодату калия или металлической меди. По точной навеске пентагидрата тиосульфата натрия раствор, как правило, не готовят, поскольку кристаллогидрат без разложения можно хранить только в специальных условиях (например, над насыщенным раствором  $\text{CaCl}_2$ ). Для приготовления растворов тиосульфата следует применять воду, не содержащую примесей тяжелых металлов (медь, железо и др.), во избежание каталитического окисления тиосульфата кислородом воздуха:



Окисление кислородом воздуха по реакции (3.11) протекает крайне медленно и вызывает постепенное разложение тиосульфата с образованием сульфита, который затем быстро окисляется до сульфата.

Другой существенной причиной неустойчивости растворов тиосульфата является присутствие некоторых микроорганизмов (тиобактерий), разлагающих его до сульфита, сульфата и элементарной серы. При  $\text{pH} = 9-10$  деятельность бактерий ослабляется, поэтому для стабилизации растворов в прокипяченную дистиллированную воду, предназначенную для растворения твердого реагента, добавляют небольшие количества гидрокарбоната

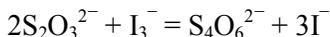
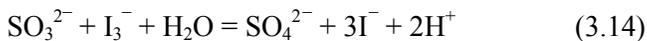
натрия. Кипячение дистиллированной воды и добавление  $\text{NaHCO}_3$  помимо этого способствуют удалению диоксида углерода и других веществ, катализирующих разложение тиосульфата натрия, например по реакции



В более кислых растворах (при  $\text{pH} = 5$  и ниже) реакция



существенно изменяет эффективную концентрацию тиосульфата натрия как титранта, поскольку  $\text{HSO}_3^-$ -ион способен восстанавливать в 2 раза большее количество йода (трийодид-иона), чем тиосульфат. Это следует из сравнения записанных ниже уравнений реакций йода с сульфитом и тиосульфатом:

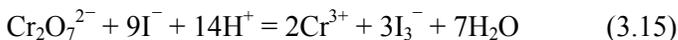


Хотя тиосульфат неустойчив в кислой среде, применение его в качестве титранта для йода возможно даже в относительно концентрированных растворах кислоты, если только проводить титрование, избегая локального избытка тиосульфата.

Продукты разложения тиосульфата натрия могут реагировать также между собой, что еще больше осложняет общую картину превращений и равновесий в растворе. Концентрацию разбавленных растворов тиосульфата рекомендуется проверять еженедельно. Если раствор помутнел, его выливают, так как выпадение серы свидетельствует о существенном и прогрессирующем разложении тиосульфата.

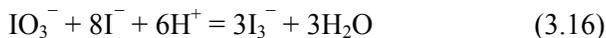
Растворы тиосульфата натрия хранят в темных и оранжевых склянках при рассеянном свете или в темноте.

Первичным стандартом для раствора тиосульфата служат окислители, выделяющие при взаимодействии с избытком йодид-ионов эквивалентное количество йода, которое затем титруется тиосульфатом. Чаще всего для этих целей используют дихромат калия, который выделяет свободный йод в соответствии с уравнением



Однако реакция (3.15) протекает относительно медленно, и, для того чтобы окисление йодида протекало количественно, важно тщательно соблюдать экспериментальные условия: определенную концентрацию йодида и кислоты, время протекания реакции и даже порядок приливания реагентов (см. лабораторную работу 3.1).

Другим веществом, количественно окисляющим йодид в трийодид в кислой среде, является йодат калия:



Реакция (3.16), в отличие от (3.15), протекает почти мгновенно даже в очень разбавленных кислых растворах. Единственным недостатком йодата калия как первичного стандарта является его низкая молярная масса эквивалента (35,67 г/моль), что приводит к некоторому увеличению вклада погрешности при взятии его навески.

Все методики, используемые для стандартизации растворов тиосульфата натрия, в итоге сводятся к реакции между йодом и тиосульфатом в соответствии с уравнением (3.5).

### Примеры определений с использованием системы $\text{I}_2/2\text{I}^-$

*Прямые йодиметрические методы.* Некоторые легкоокисляющиеся восстановители можно определять прямым титрованием раствором йода либо обратным титрованием непрореагировавшего йода стандартным раствором тиосульфата. Примеры таких йодиметрических определений приведены в табл. 3.1.

*Косвенные йодометрические определения.* Основное условие косвенных йодометрических определений – полнота протекания реакции между сильным окислителем и избытком йодида калия. В противном случае любые сильные окислители, присутствующие в начале титрования выделившегося йода, будут окислять титрант – тиосульфат – до серы, сульфата или тетрагидрата и общее количество затраченного титранта не будет стехиометрично

**Важнейшие йодиметрические определения**

Определяемое вещество (ион)	Полуреакция титруемого вещества	Условия определения
As(III)	$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$	Титрование в среде $\text{NaHCO}_3$
$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	Добавление к пробе избытка раствора $\text{I}_3^-$ в разбавленной кислоте, титрование непрореагировавшего йода стандартным раствором тиосульфата
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Титрование в нейтральной среде
$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{S} - 2\bar{e} = \text{S} + 2\text{H}^+$	Добавление к пробе избытка раствора $\text{I}_3^-$ , титрование непрореагировавшего йода стандартным раствором тиосульфата
Sn (II)	$\text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{SnCl}_6^{2-}$	Восстановление Sn(IV) до Sn(II) металлическим Pb или Ni в 1M HCl, титрование раствором $\text{I}_3^-$ в инертной атмосфере без доступа воздуха
Гидразин $\text{N}_2\text{H}_4$	$\text{N}_2\text{H}_4 - 4\bar{e} = \text{N}_2 + 4\text{H}^+$	Титрование в среде $\text{NaHCO}_3$
Формальдегид $\text{HCOH}$	$\text{HCOH} + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} = \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	Добавление к пробе NaOH и избытка $\text{I}_3^-$ , через 5 мин добавление HCl и титрование йода тиосульфатом
Ацетон	$(\text{CH}_3)_2\text{CO} + 3\text{I}^- + 4\text{OH}^- - 6\bar{e} = \text{CHI}_3 + \text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	Добавление к пробе NaOH и избытка $\text{I}_3^-$ , через 5 мин добавление HCl и титрование йода тиосульфатом
Тиокарбамид	$(\text{NH}_2)_2\text{CS} + 10\text{OH}^- - 8\bar{e} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	Добавление к пробе NaOH и избытка $\text{I}_3^-$ , через 5 мин добавление HCl и титрование йода тиосульфатом
Глюкоза, галактоза, мальтоза	$\text{RCOH} + 3\text{OH}^- - 2\bar{e} = \text{RCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	Добавление к пробе NaOH и избытка $\text{I}_3^-$ , через 5 мин добавление HCl и титрование йода тиосульфатом

количеству йода. Наиболее важные примеры косвенных йодиметрических определений приведены в табл. 3.2.

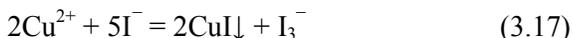
## Косвенные йодометрические определения

Определяемое вещество (ион)	Полуреакция определяемого вещества	Условия определения
$\text{MnO}_4^-$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,1 М $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{BrO}_3^-$	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	0,5 М $\text{HCl}$ или $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{IO}_3^-$	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\bar{e} = \frac{1}{2} \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{HCl}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	0,4 М $\text{HCl}$ , перед титрованием выдержка 5 мин
$\text{Cl}_2, \text{Br}_2$	$\text{I}_2 + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	Разбавленная кислота
$\text{Ce}^{4+}$	$\text{Ce}^{4+} + \bar{e} = \text{Ce}^{3+}$	1 М $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{Cu}^{2+}$ (*)	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \bar{e} = \text{CuI}_{(\text{тв})}$	$\text{pH} = 1-2$
$\text{H}_3\text{AsO}_4, \text{H}_3\text{SbO}_4$	$\text{H}_3\text{EO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_3\text{EO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Концентрированная $\text{HCl}$
$\text{NO}_2^-$	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	Кислая среда
$\text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$	$\text{Me}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{MeCrO}_4(\text{тв})$ $2\text{MeCrO}_4 + 2\text{H}^+ = 2\text{Me}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	Осаждение $\text{MeCrO}_4(\text{тв})$ , фильтрование, промывание и растворение осадка в 1 М $\text{HClO}_4$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ , катализатор – молибдат аммония
$\text{O}_2$	$\text{O}_2 + 4\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Mn}(\text{OH})_3$ $\text{Mn}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	Добавление растворов $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{NaOH}$ , $\text{KI}$ , через 1 мин подкисление $\text{H}_2\text{SO}_4$ и титрование образующегося $\text{I}_3^-$

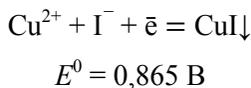
(\*) В данном учебно-методическом пособии приведены подробные методики анализа.

Определение меди здесь является одним из наиболее важных приложений йодометрии. Поэтому этот метод и его особенности изложены ниже.

Стандартный потенциал пары  $I_3^-/3I^-$  (0,536 В) заметно превышает соответствующее численное значение пары  $Cu^{2+}/Cu^+$  (0,159 В), поэтому окисление йодида ионами  $Cu^{2+}$  представляется нереальным. Однако на самом деле реакция окисления йодид-ионов ионам  $Cu^{2+}$  происходит количественно благодаря низкой растворимости  $CuI$  ( $PP = 10^{-12}$ ):



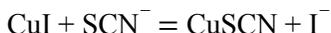
Таким образом, если рассматривать реально протекающую полуреакцию



становится очевидным, что равновесие реакции (3.17) смещено вправо. Йодид-ион служит не только восстановителем  $Cu^{2+}$ , но и осадителем меди (I), что существенно повышает потенциал пары  $Cu^{2+}/Cu^+$ .

Ионы водорода не принимают участия и не являются продуктом реакции (3.17), однако pH оказывает существенное влияние на скорость процесса, а также на правильность определения. Чтобы подавить кислотную ионизацию гидратированных ионов меди  $Cu(H_2O)_4^{2+}$ , в результате которых образуются  $Cu(H_2O)_3(OH)^+$  и  $Cu(H_2O)_2(OH)_2$  – частицы, медленно реагирующие с йодидом, pH раствора должен быть меньше 4. В то же время при концентрации ионов водорода больше 0,3 моль/дм<sup>3</sup> реакция (3.17) будет индуцировать окисление йодида кислородом воздуха.

К погрешностям результатов (занижению) может приводить также адсорбция ионов  $I_3^-$  осадком  $CuI$ . Адсорбированный йод высвобождается очень медленно даже в присутствии тиосульфат-ионов, что приводит к преждевременному фиксированию неуставившейся конечной точки титрования. Этого можно избежать, если в раствор, при приближении конечной точки титрования, добавить небольшой избыток роданида калия. При этом часть  $CuI$  на поверхности осадка превращается в соответствующий роданид:



Роданид меди (I) – соединение, практически не адсорбирующее трийодид-ионы. Не следует, однако, добавлять роданид слишком рано, поскольку этот ион способен медленно окисляться йодом.

Йодометрический метод удобен для определения меди в рудах и сплавах.

*Лабораторная работа 3.1*  
**Стандартизация раствора тиосульфата натрия  
по дихромату калия методом пипетирования**

*Реактивы и посуда:*

- дихромат калия 0,1 н р-р;
- раствор тиосульфата 0,1 н р-р;
- раствор крахмала 0,5 % р-р;
- серная кислота 1 : 5;
- йодид калия 10 % р-р;
- коническая колба 300 см<sup>3</sup>;
- фарфоровая чашка (часовое стекло);
- пипетка 10 или 15 см<sup>3</sup>;
- бюретка 25 см<sup>3</sup>;
- мерная пробирка;
- мерный цилиндр 30 см<sup>3</sup>;
- стеклянная воронка.

В коническую колбу для титрования отбирают аликвотную порцию 10,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора дихромата калия. Добавляют 15–20 см<sup>3</sup> серной кислоты (1 : 5) и 10,0 см<sup>3</sup> раствора йодида калия. Колбу закрывают фарфоровой чашкой и помещают в темное место на 3–5 мин. Затем снимают чашку, ополаскивают дистиллированной водой и титруют без индикатора раствором тиосульфата до желтой окраски. После этого добавляют 2–3 см<sup>3</sup> раствора крахмала и продолжают титровать до перехода синей окраски в бледно-зеленую от одной капли титранта. Последние капли тиосульфата прибавляют медленно, тщательно перемешивая раствор. Определение повторяют не менее двух раз.

По результатам титрования рассчитывают точную концентрацию раствора тиосульфата, используя закон эквивалентов.

*Лабораторная работа 3.2*  
**Определение содержания меди в растворе  
в присутствии железа**

*Реактивы и посуда:*

- тиосульфат натрия 0,1 н р-р;
- раствор аммиака 1 : 1;
- уксусная кислота (конц.);

- раствор крахмала 0,5 % р-р;
- йодид калия 10 % р-р;
- коническая колба 300 см<sup>3</sup>;
- пипетка 5 или 10 см<sup>3</sup>;
- бюретка 25 см<sup>3</sup>;
- фторид натрия;
- мерная пробирка;
- мерный цилиндр 30 см<sup>3</sup>;
- мерная колба 100 см<sup>3</sup>;
- стеклянная воронка;
- фарфоровая чашка (часовое стекло).

Работа выполняется в пяти параллелях с последующей оценкой правильности и сходимости результатов анализа (расчет среднего значения, стандартного отклонения; обнаружение и исключение выбросов (*Q*-тест); расчет случайной погрешности; нахождение доверительного интервала).

Анализируемый раствор получают в мерной колбе. Доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В пять конических колб для титрования отбирают пипеткой аликвотные порции по 10,0 см<sup>3</sup>.

Анализируемые растворы нейтрализуют раствором аммиака до появления ярко-синей окраски, характерной для аммиачных комплексов меди. К окрашенным растворам прибавляют по каплям (пипеткой) концентрированную уксусную кислоту для разрушения аммиачных комплексов меди и еще 3–4 см<sup>3</sup> избытка. Добавляют около 0,5 г фторида натрия (объяснить, для чего). Охлаждают растворы до комнатной температуры и прибавляют в каждую колбу 25–30 см<sup>3</sup> йодида калия. Закрывают колбы чашками (стеклами) и ставят в темное место на 2–3 мин.

Затем снимают чашку (стекло), ополаскивают его над колбой дистиллированной водой и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата до соломенно-желтого цвета. После чего добавляют 2–3 см<sup>3</sup> раствора крахмала и продолжают титровать до изменения окраски из синей в молочно-белую (розоватую), не изменяющуюся в течение 1–2 мин.

Расчет содержания меди в растворе (в граммах) проводят по формуле

$$m_{\text{Cu}} = \frac{(NV)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{экв Cu}}}{1000},$$

где  $N$  – нормальная концентрация тиосульфата натрия, н;  $V$  – объем тиосульфата натрия, затраченный на титрование йода, см<sup>3</sup>;  $M_{\text{экв}}$  – молярная концентрация эквивалента меди, г/моль-экв.

### *Лабораторная работа 3.3*

#### **Определение содержания меди в сплавах, не содержащих олова**

##### *Реактивы и посуда:*

- тиосульфат натрия 0,1 н р-р;
- раствор крахмала 0,5 % р-р;
- раствор аммиака 1 : 1;
- уксусная кислота (конц.);
- азотная кислота 1 : 1;
- серная кислота 1 : 1;
- йодид калия 10 % р-р;
- фторид натрия;
- коническая колба 300 см<sup>3</sup>;
- стакан 300 см<sup>3</sup>;
- стеклянная воронка;
- стеклянная палочка;
- бумажный фильтр;
- дифениламин;
- фарфоровая чашка (часовое стекло).

Навеску сплава массой 0,1–0,2 г переносят в термостойкий стакан, добавляют 5–10 см<sup>3</sup> азотной кислоты и закрывают часовым стеклом. После окончания бурной реакции снимают стекло, ополаскивают его дистиллированной водой и содержимое стакана нагревают на плите до полного растворения пробы. К полученному раствору, сняв стакан с плиты, прибавляют 10 см<sup>3</sup> серной кислоты и упаривают его до густых паров SO<sub>3</sub>. В процессе упаривания ведут контроль за присутствием азотной кислоты, внося в пары SO<sub>3</sub> палочку, смоченную дифениламином (реактив на нитрат-ион). При положительной реакции стакан снимают с плитки, охлаждают и осторожно из промывалки обмывают

стенки его водой. Затем повторяют операцию упаривания до отрицательной реакции на нитрат-ионы. После этого содержимое стакана охлаждают, разбавляют 10–15 мл воды и нейтрализуют аммиаком до синей окраски. Если в растворе образуется бурый осадок гидроксида железа, то его отфильтровывают и промывают водой, собирая промывные воды в колбу для титрования. Если раствор будет мутным, то отделение железа можно не проводить, а сразу количественно перевести раствор в колбу для титрования. Затем к окрашенному раствору прибавляют по каплям концентрированную уксусную кислоту до разрушения аммиачных комплексов и еще 4–5 см<sup>3</sup> избытка. Охлаждают раствор до комнатной температуры, прибавляют 0,1–0,2 г фторида натрия для маскировки небольшого количества Fe<sup>3+</sup>. Затем добавляют 25–30 см<sup>3</sup> йодида калия, закрывают чашкой (стеклом) и ставят в темное место на 2–3 мин. Титруют выделившийся йод ~0,1 н раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтого цвета, добавляют 2–3 см<sup>3</sup> крахмала и продолжают титровать до изменения окраски из синей в молочно-розовую, не исчезающую в течение 1–2 мин.

Массовую долю меди в сплаве (%) рассчитывают по формуле

$$\omega_{\text{Cu}} = \frac{(NV)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{экв Cu}} \cdot 100}{1000 \cdot g},$$

где  $g$  – масса навески пробы, г.

### *Лабораторная работа 3.4*

## **Определение меди в керамических ВТСП-материалах (иттрий-бариевых купратах)**

*Реактивы и посуда:*

- тиосульфат натрия 0,1 н р-р;
- раствор крахмала 0,5 % р-р;
- раствор аммиака 1 : 1;
- уксусная кислота (конц.);
- азотная кислота (конц.);
- хлороводородная кислота 1 : 1;
- йодид калия 10 % р-р;
- коническая колба 300 см<sup>3</sup>;
- стакан 100, 200 см<sup>3</sup>;

- пипетка 10,0 см<sup>3</sup>;
- бюретка 25,0 см<sup>3</sup>;
- фарфоровая чашка (часовое стекло).

Навеску анализируемой пробы ВТСП-материала ( $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ) массой 0,4–0,5 г переносят в термостойкий стакан вместимостью 100–200 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> хлороводородной кислоты 1:1, нагревают на плите до кипения. Затем, сняв стакан с плиты, добавляют в него 1–2 капли концентрированной азотной кислоты и продолжают нагревание, упаривая содержимое стакана до влажных солей, избегая разбрызгивания содержимого и полного обезвоживания солей. После этого добавляют 10 см<sup>3</sup> HCl (1:1), нагревают до полного растворения и переводят горячей водой (можно пользоваться промывалкой) в мерную колбу вместимостью 100,0 см<sup>3</sup>. Колбу с раствором охлаждают и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Отбирают пипеткой аликвотную порцию полученного раствора (20,0 см<sup>3</sup>) и помещают ее в коническую колбу для титрования. Нейтрализуют раствором аммиака до ярко-синей окраски. К окрашенному раствору по каплям добавляют концентрированную уксусную кислоту для разрушения аммиачных комплексов меди и еще 3–4 см<sup>3</sup> ее избытка. Охлаждают полученный раствор, добавляют 20–30 см<sup>3</sup> йодида калия (10 %), закрывают часовым стеклом (чашкой) и ставят в темное место на 3–4 мин. После этого ополаскивают часовое стекло дистиллированной водой и титруют предварительно установленным рабочим раствором тиосульфата натрия до желтой окраски. Затем прибавляют 2–3 см<sup>3</sup> раствора крахмала и продолжают титровать до перехода окраски из синей в молочно-белую (розоватую), не исчезающую в течение 1–2 мин.

Повторяют определение еще с двумя аликвотными порциями раствора.

По данным титрования рассчитывают содержание меди в иттрий-бариевом купрате, используя формулу, приведенную в лабораторной работе 3.3, с учетом разбавления раствора.

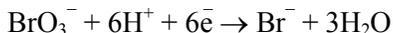
Сравнивают результат анализа с теоретическим содержанием меди в  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , где  $\delta$  – отклонение от стехиометрии по кислороду ( $0 < \delta < 1$ , зависит от способа получения, термообработки материала и т. д.). Величину  $\delta$  уточняют у преподавателя.

## 4. БРОМАТОМЕТРИЯ

Броматометрический метод титриметрического анализа основан на окислении восстановителей броматом калия, который в кислой среде (при  $[H^+] = 1 \text{ моль/дм}^3$ ) является сильным окислителем:

$$E_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-}^0 = +1,45 \text{ В.}$$

При восстановлении бромат-ион переходит в бромид:



При титровании броматом первая избыточная капля бромата вступает в реакцию с получающимся в растворе бромидом, выделяя свободный бром, который может быть обнаружен по появлению желтой окраски:



Обычно бромид прибавляют в раствор бромата. При титровании применяют азоиндикаторы, например метиловый красный или метиловый оранжевый. Эти индикаторы после окончания основной реакции окисляются бромом и разрушаются: цвет раствора из красного переходит в бледно-желтый. Так как переход окраски связан с разрушением индикатора, процесс этот необратим; при титровании необходимо осторожное приливание окислителя. Индикаторами могут служить также индигосульфоновые кислоты.

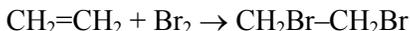
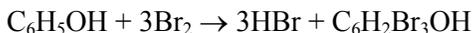
Броматометрию применяют для определения мышьяка (III), сурьмы (III), таллия (I) и гидразина в кислой среде; в инертной атмосфере можно титровать олово (II) и медь (I).

Для увеличения скорости реакции титрование проводят при нагревании до 50–60 °С.

Стандартным раствором служит 0,1 н раствор бромата калия. Этот раствор готовят по точной навеске чистого перекристаллизованного бромата калия, высушенного при 150 °С. Раствор бромата калия может быть стандартизирован по раствору мышьяковистой кислоты.

Кроме того, броматометрию применяют для определения многих других неорганических и органических соединений: фенолов и их производных, аминов, тиомочевины, меркаптанов, аскорбиновой кислоты, 8-оксихинолина и осаждаемых этими соединениями ионов:  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $In^{3+}$  и др.

Широкое применение броматометрии объясняется тем, что бромат-бромидная смесь может участвовать не только в реакциях окисления-восстановления, но и в реакциях замещения и присоединения:



Броматометрический метод имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами:

- 1) бромат-бромидные растворы можно применять не только для определения восстановителей и окислителей, но и для анализа органических ненасыщенных, ароматических и гетероциклических соединений, а также для косвенного определения разнообразных ионов, осаждаемых в виде нерастворимых в воде соединений, например в виде оксихинолятов;
- 2) в отличие от стандартных растворов йода или брома, применяемых для анализа тех же соединений, растворы бромата калия устойчивы и не изменяют своей концентрации в течение продолжительного времени. Поэтому при использовании бромата получаются более надежные результаты анализа;
- 3) при введении в бромат-бромидную смесь ионов ртути (II) увеличивается потенциал системы бром-бромид благодаря образованию устойчивых комплексных ионов  $[HgBr_4]^{2-}$ . При этом происходит окисление таких ионов и соединений, которые в отсутствие ионов ртути не окисляются бромат-бромидной смесью. Например, хром (III) легко окисляется до хрома (VI).

У броматометрического метода имеются некоторые недостатки:

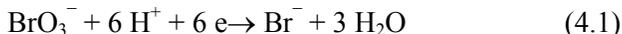
- 1) вода, присутствующая в растворе или образующаяся в процессе титрования неводных растворов, мешает определению многих органических соединений;

- 2) окисление некоторых органических соединений сопровождается побочными реакциями гидролиза, замещения и присоединения, вызываемых действием воды и элементарного брома;
- 3) в ряде случаев реакции бромата калия с органическими соединениями протекают не в строго стехиометрическом соотношении, что приводит к искажению конечных результатов анализа.

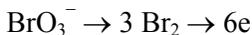
### *Лабораторная работа 4.1*

#### **Броматометрическое определение алюминия**

**Общие сведения.** Стандартный раствор бромата калия может служить удобным и устойчивым источником брома для титриметрических целей. В этих случаях к кислому раствору определяемого вещества прибавляют избыток бромид-ионов. Прибавление стандартного раствора бромата приводит к образованию эквивалентного количества брома, вступающего в реакцию с определяемым веществом. Этот косвенный метод позволяет преодолеть основной недостаток, связанный с использованием стандартных растворов брома, – их низкую устойчивость:



Следует отметить, что из каждого бромат-иона образуются три молекулы брома, которые, в свою очередь, требуют участия шести электронов при восстановлении до бромида:

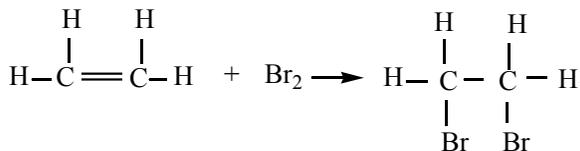


Поэтому, как и при прямом титровании реагентом, фактор эквивалентности бромата калия равен 1/6 его молярной массы.

Обычно используют в качестве титранта подкисленный раствор смеси бромата и бромида калия.

Органические соединения реагируют с бромом, образуя либо продукты замещения, либо продукты присоединения.

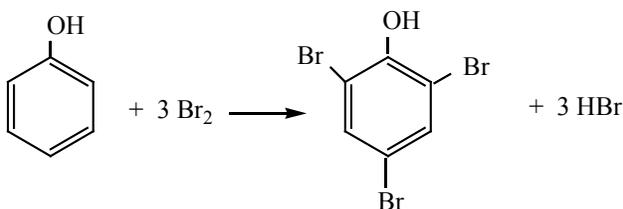
Реакции присоединения с участием органических соединений обычно включают разрыв двойной связи. Например, два моля эквивалентов брома реагируют с этиленом:



Масса моля эквивалента этилена в этой реакции равна половине его молярной массы. В литературе описан целый ряд подобных методов, используемых чаще всего для определения степени ненасыщенности жиров, масел и нефтепродуктов.

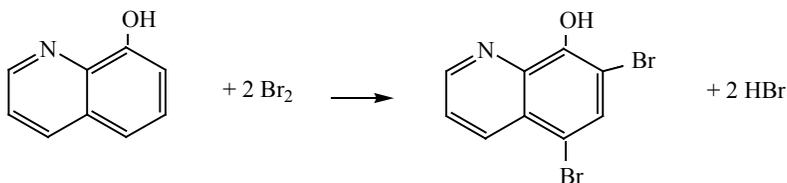
Реакции замещения с успехом используются для броматометрического определения ароматических соединений, содержащих в бензольном кольце сильные *орто-пара*-ориентанты, особенно для определения аминов и фенолов.

В реакции бромирования самого фенола замещаются три атома водорода:



Так как на этот процесс требуется шесть молей эквивалентов брома, то масса моля эквивалента фенола составляет одну шестую его молярной массы.

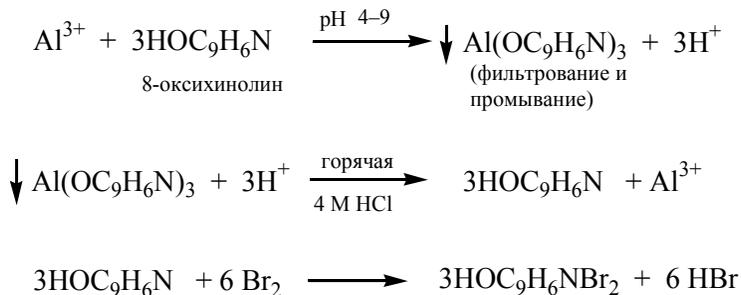
Важнейшим случаем применения реакции бромирования является определение 8-оксихинолина:



Эта реакция протекает достаточно быстро, поэтому прямое титрование в солянокислых растворах в присутствии метилового красного как индикатора представляет особый интерес. Дело в том,

что 8-оксихинолин образует со многими металлами, например, с алюминием, цинком, никелем, кобальтом, кадмием, кристаллические малорастворимые соединения. На использовании этого свойства основано косвенное определение малых количеств этих металлов титриметрическим методом.

Схема броматометрического определения алюминия будет выглядеть следующим образом:



Каждый моль алюминия косвенно ответствен за участие в реакции 6 молей (или 12 молей эквивалентов) брома, следовательно, масса моля эквивалента алюминия равна одной двенадцатой его молярной массы. Именно маленькая масса моля эквивалента металла обеспечивает возможность определения его малых количеств, т. е. низкий предел обнаружения.

*Реактивы и посуда:*

– 8-оксихинолин 1,1 % раствор; 5 г 8-оксихинолина растворяют в 20 см<sup>3</sup> HCl 1 : 1 и разбавляют дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>. Раствор хранят в склянке из темного стекла; им можно пользоваться в течение трех дней;

– ацетат натрия кристаллический. Используют растворы с массовой долей 20 и 2 %;

– хлороводородная кислота 1 : 1;

– бромид-броматная смесь – 0,1 моль-экв/дм<sup>3</sup>. Бромат калия высушивают при 180 °С в течение 1–2 ч. Навеску 2,784 г растворяют в воде, добавляют 20 г бромида калия и после растворения соли разбавляют раствор до 1 дм<sup>3</sup>;

– йодид калия 5 % раствор;

– крахмал 0,5 % раствор;

- тиосульфат натрия 0,1М раствор (фиксанал);
- бромкрезоловый пурпурный 0,1 % раствор;
- индигокармин 1 % раствор.

**Определение концентрации бромлирующего раствора.** В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> из бюретки наливают 25,00 см<sup>3</sup> бромат-бромидного раствора, приливают 25 см<sup>3</sup> HCl (1 : 1) и 10 см<sup>3</sup> 5 % раствора йодида калия. Закрывают пробкой и через 2 мин оттитровывают выделившийся йод 0,1 М раствором тиосульфата натрия. Определение выполняют в трех параллелях.

Концентрацию бромлирующей смеси рассчитывают по формуле

$$N_{\text{Br}_2} = \frac{(NV)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Br}_2}}.$$

**Осаждение оксихинолината алюминия.** Анализируемый раствор в конической колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup> разбавляют водой примерно до 150 см<sup>3</sup>, приливают 5–6 капль раствора бромкрезолового пурпурного и добавляют 2–3 г (10–15 см<sup>3</sup> 20 %) ацетата натрия до перехода соломенно-желтой окраски в фиолетовую. Затем прибавляют 20 см<sup>3</sup> 1,5 % раствора оксихинолина и нагревают в течение 30 мин при температуре не выше 70 °С. Когда осадок станет кристаллическим, смесь охлаждают, взбалтывают и фильтруют через неплотный фильтр. Осадок промывают 2 % раствором ацетата натрия (сначала обмывают им стенки колбы), пока промывные воды не станут бесцветными.

**Растворение оксихинолината алюминия и титрование выделившегося оксихинолина.** Осадок вместе с фильтром помещают в колбу, в которой велось осаждение, измельчают стеклянной палочкой фильтр и приливают 50 см<sup>3</sup> HCl (1 : 1). Раствор нагревают до 70 °С, затем охлаждают. К охлажденной смеси, разбавленной до 100 см<sup>3</sup> водой, прибавляют две капли раствора индигокармина и при постоянном перемешивании титруют по каплям бромат-бромидным раствором до перехода окраски из сине-зеленой в желтую. Так как бром разрушает индикатор, то после изменения окраски прибавляют еще одну каплю раствора индигокармина. Если зеленое окрашивание сразу не исчезнет, прибавляют еще бромлирующую жидкость (дотитровывают), пока появляющееся

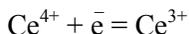
от добавления одной капли индикатора окрашивание не будет быстро исчезать. Не следует добавлять избыток бромлирующей жидкости свыше 2–3 см<sup>3</sup> вследствие летучести брома. Затем приливают 10 см<sup>3</sup> 5% раствора йодида калия, закрывают колбу пробкой и через 2–3 мин титруют выделившийся йод 0,1 М раствором тиосульфата натрия до перехода коричнево-красной окраски в желтую. После этого добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора крахмала и титруют до перехода окраски из зеленой в желтую.

Параллельно ведут холостой опыт со всеми применяемыми реактивами для внесения поправки результатов титрования.

По результатам титрования рассчитывают массовое содержание алюминия в пробе (г) и на основании нескольких (не менее трех) параллельных измерений оценивают случайную погрешность методики.

## 5. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДРУГИХ МЕТОДОВ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ (ЦЕРИМЕТРИЯ, ВАНАДАТОМЕТРИЯ, ТИТАНОМЕТРИЯ, ХРОМОМЕТРИЯ)

**Цериметрия.** Цериметрией называют метод титриметрического анализа, основанный на использовании в качестве окислителя соединений церия (IV):



В качестве исходных веществ для приготовления стандартных растворов в цериметрии преимущественно применяют комплексные аммониевые соли церия (IV): гексанитратоцерат (IV)  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ , трисульфатоцерат (IV)  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]$ , гексахлороцерат (IV)  $(\text{NH}_4)_2[\text{CeCl}_6]$ , гексаперхлоратоцерат (IV)  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{ClO}_4)_6]$ , тетрасульфатоцерат (IV) этилендиаммония  $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Ce}(\text{SO}_4)_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Окислительно-восстановительные потенциалы соответствующих систем имеют различные значения в зависимости от состава титруемого вещества и среды: солянокислые +1,28 В, сернокислые +1,45 В, азотнокислые +1,60 В и хлорнокислые +1,70 В.

В среде 6 М фосфорной кислоты окислительно-восстановительный потенциал системы Ce(IV)/Ce(III) снижается до 1,25 В, а в более концентрированной фосфорной кислоте – еще сильнее. Следовательно, реальные окислительно-восстановительные потенциалы систем, содержащих соединения церия (IV), колеблются в пределах от +1,3 до +1,7 В в зависимости от среды и концентрации лиганда.

Высокий окислительно-восстановительный потенциал системы Ce(IV)/Ce(III) позволяет проводить почти все определения, какие возможны при участии перманганата калия.

Цериметрический метод отличается рядом преимуществ по сравнению с другими методами окисления-восстановления.

1. Соли, используемые для приготовления стандартных растворов  $\text{Ce(IV)}$ , устойчивы, не расплываются на воздухе, не подвергаются действию  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ , не выветриваются и, самое главное, имеют относительно высокие молекулярные массы. Стандартный раствор можно приготовить по точной навеске исходной соли, не подвергая стандартизации.

2. Стандартные растворы долгое время сохраняют постоянную концентрацию, они очень устойчивы к воздействию компонентов окружающей среды.

3. Титрование растворами солей церия (IV) можно проводить не только в сернокислой, но и в солянокислой средах.

4. При титровании растворами солей церия (IV), как правило, не образуются промежуточные и побочные продукты, снижающие точность определения или замедляющие процесс титрования.

5. Широкий диапазон значений реальных окислительно-восстановительных потенциалов пары  $\text{Ce(IV)/Ce(III)}$ , зависящих от среды и концентрации лигандов, дает возможность использовать цериметрический метод для определения самых разнообразных объектов, не определяемых другими окислительно-восстановительными методами.

6. Можно применять ионы  $\text{Ce}^{4+}$ , генерируемые электрохимическим путем.

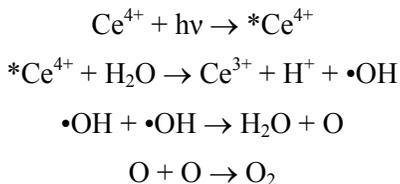
У цериметрии имеются и некоторые недостатки.

1. В цериметрии необходимы индикаторы, так как конечную точку титрования трудно обнаружить по изменению цвета раствора при добавлении избытка титранта, хотя он и обладает желтой окраской. В случае визуального метода определения конечной точки титрования вводят поправки, устанавливаемые путем проведения дополнительных холостых опытов.

2. При титровании соединениями церия (IV) растворов, содержащих фторид-ионы, образуются устойчивые комплексные ионы  $[\text{CeF}_6]^{2-}$ , а при титровании в присутствии фосфат-ионов при недостаточной кислотности раствора образуется нерастворимый фосфат церия (IV), вследствие чего могут искажаться результаты анализа.

3. В ряде случаев в растворах хлороводородной кислоты церий (IV) восстанавливается хлорид-ионами и образуются

комплексные ионы  $[\text{CeCl}]^{3+}$ ,  $[\text{CeCl}_2]^{2+}$  и другие в зависимости от концентрации  $\text{HCl}$ . В водных растворах, содержащих хлорную кислоту, иногда наблюдается фотохимическое восстановление церия (IV), сопровождающееся образованием свободного кислорода:



4. Титрование растворами соединений церия (IV) часто необходимо проводить при нагревании до  $50\text{--}75^\circ\text{C}$ , что представляет большие неудобства в случае определения легколетучих органических соединений. Вследствие того что многие реакции с соединениями церия (IV) протекают медленно, титрование часто проводят в присутствии катализаторов – хлорида йода, соединений марганца (II) и др.

В цериметрии применяют различные способы фиксации конечной точки титрования.

*Безиндикаторный метод.* Основан на визуальном наблюдении за изменением окраски титруемого раствора, который при избытке титранта окрашивается в желтый цвет. Данный метод не применяется при титровании окрашенных или мутных растворов, а также в тех случаях, когда появляется окраска, вызываемая образованием цветных продуктов реакции.

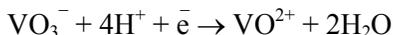
*Индикаторный метод.* Основан на применении окислительно-восстановительных индикаторов (ферроина, 2,2'-дипиридила, 5,6-диметилферроина, сетополина С, дифениламиносульфокислоты и др.) и необратимых индикаторов (метилового оранжевого, метилового красного и т. п.).

*Физико-химические (инструментальные) методы (потенциометрический, фотометрический, амперометрический и др.).* Соединения церия (IV) применяют для титрования восстановителей, таких как мышьяк (III), сурьма (III), олово (II), железо (II), хром (II),  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , P,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{TeO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ , углеводы, ненасыщенные углеводородные соединения, аскорбиновая кислота.

**Ванадатометрия.** Введена в практику химического анализа профессором кафедры аналитической химии Уральского государственного университета Витольдом Сигизмундовичем Сырокомским (1892–1951).

Ванадатометрия основана на окислении восстановителей солями ванадиевой кислоты. Стандартным раствором является раствор ванадата аммония в 6 н растворе серной кислоты.

Ванадий (V) восстанавливается до ванадия (IV):

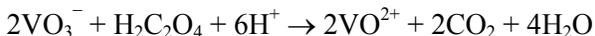


Потенциал системы сильно зависит от pH среды и может быть повышен путем увеличения кислотности раствора:

$$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{VO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{VO}^{2+}]}$$

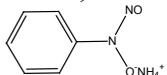
$E = +1,02$  В (в 1 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );  $E = +1,1$  В (в 5 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );  $E = +1,30$  В (в 8 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Рабочий раствор ванадата аммония стандартизируют по дихромату калия, соли Мора или оксалату натрия:



Ванадатометрию применяют для определения железа (II), молибдена после предварительного восстановления Mo(VI) до Mo(V), урана после восстановления до урана (IV), сульфитов, тиосульфатов, гипофосфитов, гидрохинона, индиго и других органических соединений.

Особое значение имеют методы, основанные на осаждении определяемых ионов органическими реактивами – купфероном, диметилглиоксимом, 8-оксихинолином и т. п.



Купферон применяют для осаждения ионов железа, ванадия, циркония, титана, олова, тантала, ниобия и др. Осаждение купфероном проводят в сильнокислой среде, что позволяет отделять перечисленные ионы от других элементов. Это обстоятельство является большим преимуществом при анализе руд и сплавов, содержащих редкие элементы. Осадки купферонатов

отфильтровывают, промывают и обрабатывают избытком раствора ванадата аммония для их окисления. Избыток ванадата аммония оттитровывают солью железа (II) в присутствии фенилантраниловой кислоты. Окраска переходит из бледно-голубой в вишнево-красную.

Индикаторами в ванадатометрии, как и в хроматометрии, служат фенилантраниловая кислота, дифениламин и его соли сульфокислот. Ванадатометрические определения можно проводить в солянокислых растворах.

**Титанометрия.** Титанометрический метод титриметрического анализа основан на титровании окислителей солями титана (III), которые являются очень сильными восстановителями ( $E_{\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}}^0 = +0,04 \text{ В}$ ). Реальный окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$  уменьшается с понижением концентрации ионов водорода таким образом, что в слабокислых и щелочных растворах титан (III) восстанавливает ионы водорода до  $\text{H}_2$ . Снижение восстановительной активности растворов  $\text{Ti}^{3+}$ , приводящее к стабилизации их на воздухе, легко достигается введением сульфата аммония.

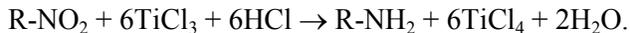
В качестве стандартных растворов применяют растворы хлорида или сульфата титана (III). Раствор сульфата титана (III) устойчивее, чем раствор хлорида титана (III), который очень быстро окисляется на воздухе. Растворы титана (III) имеют фиолетовую окраску.

Стандартизацию рабочих растворов солей титана проводят по дихромату калия, перманганату калия, сульфату железа (III) и другим окислителям. Стандартизированные растворы титана (III) не должны подвергаться воздействию прямого солнечного света и их следует постоянно защищать от кислорода воздуха в атмосфере  $\text{CO}_2$ .

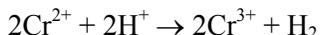
Титрование ведут в атмосфере оксида углерода (IV) в сильно-кислой среде. Определение окислителей можно проводить прямым или обратным титрованием.

Титанометрическим методом можно определять дихроматы, хроматы, перхлораты и другие окислители. Титанометрию применяют также для определения нитросоединений и органических

красителей, например метиленового синего. Окислители титруют раствором хлорида титана (III) в присутствии дифениламина, например:



**Хромометрия.** Хромометрический метод анализа основан на применении растворов солей двухвалентного хрома ( $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{CrSO}_4$ ). Стандартный электродный потенциал  $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0$  составляет  $-0,40$  В. Растворы солей двухвалентного хрома представляют самые энергичные восстановители, используемые в аналитической химии для титрования. Титрование проводят в атмосфере инертного газа (оксида углерода (IV) или азота). Несмотря на низкий потенциал, концентрация растворов солей двухвалентного хрома не изменяется длительное время при условии их правильного приготовления и хранения. Конечную точку титрования устанавливают с применением индикаторов или потенциометрическими и амперометрическими (с вращающимся платиновым микроанодом) методами. При титровании с потенциометрической индикацией конечной точки титрования надежным индикаторным электродом является вольфрамовый. Менее пригоден платиновый электрод, вследствие того что на его поверхности протекает реакция



Это приводит к уменьшению величины скачка потенциала в конечной точке титрования, а также к неустойчивым значениям потенциалов.

Хромометрическим методом определяют большое число элементов (медь, серебро, золото, ртуть, церий, олово, титан, нитраты и др.), непредельные органические соединения, хиноны, азо-, нитро- и нитрозосоединения и др. Растворы солей двухвалентного хрома применяют при анализе легированных сталей, ферротитана, ферромолибдена, ферровольфрама, различных цветных сплавов, органических соединений и других объектов.

## Список рекомендуемой литературы

*Алексеев Н. А.* Количественный анализ / Н. А. Алексеев. – М. : Химия, 1972.

Аналитическая химия : в 3 т. / А. А. Белюстин, М. И. Булатов, А. И. Дробышев и др. ; под ред. Л. Н. Москвина. – М. : Издательский центр «Академия», 2008.

Аналитическая химия: Проблемы и подходы : в 2 т.: пер. с англ. / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М. : Мир, 2004.

*Бабко А. К.* Количественный анализ / А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. – М. : Высш. шк., 1968.

*Васильев В. П.* Аналитическая химия : в 2 кн. / В. П. Васильев. – М. : Дрофа, 2007.

*Васильев В. П.* Аналитическая химия / В. П. Васильев. – М. : Высш. шк., 1989. – Т. 1.

*Вершинин В. И.* Основы аналитической химии / В. И. Вершинин, И. В. Власова, И. А. Никифорова. – Омск : Изд-во ОмГУ, 2007.

*Кольтгоф И. М.* Объемный анализ / И. М. Кольтгоф. – М. : Госхимиздат, 1961. – Т. 3.

*Крешков А. П.* Основы аналитической химии : в 3 кн. / А. П. Крешков. – М. : Химия, 1977.

*Кристиан Г.* Аналитическая химия : в 2 т. / Г. Кристиан. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.

*Лайтинен Г. А.* Химический анализ / Г. А. Лайтинен, В. В. Харрис. – М. : Химия, 1979.

*Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989.

*Лурье Ю. Ю.* Унифицированные методы анализа вод / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1971.

Основы аналитической химии : учеб. для вузов : в 2 кн. / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. ; под ред. Ю. А. Золотова. – М., 2000.

*Петерс Д.* Химическое разделение и измерение / Д. Петерс, Дж. Хайес, Г. Хифтге. – М. : Химия, 1978. – Т. 1–2.

*Пилипенко А. Т.* Аналитическая химия / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М., 1990.

*Пономарев В. Д.* Аналитическая химия / В. Д. Пономарев. – М. : Высш. шк., 1982.

*Посыпайко В. И.* Химические методы анализа / В. И. Посыпайко, Н. А. Козырева, Ю. П. Логачева. – М. : Высш. шк., 1989.

*Скуг Д.* Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст. – М. : Мир, 1979. – Т. 1, 2.

*Степин В. В.* Анализ черных металлов, сплавов и марганцевых руд / В. В. Степин. – М. : Metallurgia, 1971.

*Турьян Я. И.* Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии / Я. И. Турьян. – М. : Химия, 1989.

*Фадеева В. И.* Основы аналитической химии : практ. рук. / В. И. Фадеева, Т. Н. Шеховцова. – М. : Высш. шк., 2001.

*Фритц Дж.* Количественный анализ / Дж. Фритц, Г. Шенк. – М. : Мир, 1978.

*Для заметок*

---

---