

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

§1 Правила техники безопасности

Порядок работы в химической лаборатории.

- ✓ без белого халата нельзя присутствовать на занятиях и находиться в лаборатории;
- ✓ рабочее место необходимо содержать в чистоте и порядке; на столе можно хранить тетрадь, ручку, карандаш; все остальные вещи следует хранить в специальных ящиках для портфелей; около рабочего места ничего не должно лежать;
- ✓ верхнюю одежду необходимо сдавать в гардероб;
- ✓ перед началом работы внимательно прочитать методичку и строго следовать описанию, приведенному в ней;
- ✓ реактивы и посуду не трогать без разрешения преподавателя; реактивы без этикеток не использовать в работе;
- ✓ после окончания работы рабочее место убрать; посуду за собой помыть;
- ✓ ход лабораторной работы записывать в тетрадь.

Меры предосторожности при работе в лаборатории.

- ✓ при работе в лаборатории необходимо быть очень внимательным, соблюдать осторожность;
- ✓ все опыты с ядовитыми и неприятно пахнущими веществами проводить под вытяжным шкафом;
- ✓ нюхать химическое вещество. Нужно направлять пары или газ движением руки;
- ✓ категорически запрещается пробовать химические реактивы на язык;
- ✓ запрещается набирать ртом через пипетки жидкости, необходимо использовать резиновые груши;
- ✓ запомните: при приготовлении растворов кислот надо вливать кислоту в воду; использовать при этом толстостенную посуду;

- ✓ при измельчении щелочи нужно пользоваться фарфоровыми ступкой и пестиком; щелочь насыпают лопаткой;
- ✓ при нагревании пробирки нужно держать ее от себя и от товарища; пробирки не пережимать, нагрев вести равномерно над горелкой;
- ✓ переливать жидкости без брызг; не наклоняться над сосудом;
- ✓ при попадании кислоты на кожу, промыть поверхность обильно водой и нейтрализовать раствором пищевой соды;
- ✓ при попадании на кожу щелочи, промыть поверхность обильно водой и нейтрализовать 2–3% раствором уксусной или борной кислоты;
- ✓ если произошел разлив кислоты или щелочи, площадь засыпать песком из ящика, песок выкинуть, место разлива промыть водой, нейтрализовать раствором соды или кислоты;
- ✓ при работе с ЛВЖ надо работать в вытяжном шкафу, подальше от огня;
- ✓ действующие газовые и электроприборы не оставлять без присмотра;
- ✓ перед включением электроприборов в сеть проверить целостность вилки, розетки, провода, корпуса прибора;
- ✓ при уходе из лаборатории отключить газ, воду, энергию.

Правила пользования реактивами и химической посудой.

- ✓ реактивы хранят в стеклянной посуде, закрытой притертыми пробками; каждая банка должна быть снабжена этикеткой с четким названием и указанием концентрации;
- ✓ излишек реактива не сливать обратно в сосуд, а сливать в специальные склянки;
- ✓ после употребления банку закрыть и поставить на место;
- ✓ твердые реактивы брать при помощи ложек или лопаток, которые должны быть чистыми и сухими;
- ✓ жидкие реактивы брать при помощи стеклянных пипеток; нельзя отбирать пробу если Вы предварительно брали этой пипеткой реактив из другой банки;
- ✓ в химической лаборатории применяют тонкостенную стеклянную посуду;

- ✓ пробирки применяют для работы с небольшими объемами;
- ✓ химические стаканы используют для приготовления растворов, осаждения и промывания осадков;
- ✓ плоскодонные колбы для нагревания жидкостей;
- ✓ круглодонные колбы для нагревания жидких и твердых тел;
- ✓ колба Вюрца для перегонки жидкостей и проведения реакций, сопровождающихся выделением газов;
- ✓ конические колбы Эрленмейера применяют для титрования и переливания жидкостей;
- ✓ воронки используют для переливания жидкостей;
- ✓ бюксы, для взвешивания малого объема веществ;
- ✓ для измерения объемов служит специальная мерная посуда;
- ✓ мерная колба, плоскодонная с узким горлом, с отметкой до какого уровня наливать жидкость при 20⁰С, применяется для приготовления растворов определенной концентрации;
- ✓ пипетка, трубка с оттянутым концом используется для отбора точного объема жидкостей;
- ✓ бюретка необходима для измерения объема жидкостей, расходуемых в опыте;
- ✓ мерные цилиндры и мензурки;
- ✓ используется и фарфоровая посуда;
- ✓ тигель для прокаливания сухих веществ;
- ✓ воронка Бюхнера, для фильтрования под вакуумом;
- ✓ ступка с пестиком для измельчения твердых тел.

Правила взвешивания на технохимических и аптекарских весах.

На аптекарских весах взвешивают с точностью до 1г, на технохимических с точностью до 0,01г, а на аналитических с точностью до 0,0001г. К каждым весам должен прилагаться собственный набор гирь—разновесов. Правильность установки весов проверяют с помощью арретира.

Правила взвешивания:

- ✓ весы не трогают с места;
- ✓ весы устанавливают:
 - а) горизонтально по отвесу;
 - б) при включенном арретире весы выводят на ноль, при помощи винтов на концах коромысла;
- ✓ чашки весов должны быть чистыми;
- ✓ вещества взвешивают на стекле, в бюксе или бумаге;
- ✓ разновесы ставят на правую чашку, а вещество на левую;
- ✓ в течение одной работы взвешивают на одних и тех же весах.

Растворами называются термодинамически устойчивые гомогенные системы, состоящие из двух и более веществ, а также продуктов их взаимодействия между собой.

Вещества, образующие раствор, называются его компонентами. Их состав и концентрация в растворе могут изменяться в пределах ограниченной взаимной растворимости.

Характерной особенностью растворов является то, что составляющие их компоненты присутствуют в них в виде отдельных молекул или ионов, которые равномерно распределяются по всему объему системы. В связи с этим в растворах отсутствует поверхность раздела между веществами и не протекают поверхностные явления, приводящие к значительному увеличению внутренней энергии. Такие растворы называются **истинными**. Они являются термодинамически устойчивыми, образуются самопроизвольно и могут существовать неограниченно долгое время, если не изменять их количественный состав и условия хранения.

Истинные растворы в зависимости от своего агрегатного состояния подразделяются на газообразные, твердые и жидкие.

Газообразные растворы называются иначе газовыми смесями. Примером такой смеси может служить земная атмосфера, состоящая, главным образом, из

азота и кислорода, а также некоторых других веществ, присутствующих в значительно меньших количествах (углекислого газа, водяных паров, благородных газов и т.д.).

Твердыми растворами являются многие сплавы металлов, некоторые неорганические минералы. Образуются твердые растворы при кристаллизации расплавов.

Наибольшее распространение в природе и в хозяйственной деятельности человека получили **жидкие растворы**. Они, в свою очередь, подразделяются на растворы газов в жидкостях, жидкостей в жидкостях и растворы твердых веществ в жидкостях.

Различают также **растворы низкомолекулярных соединений (НМС) и растворы высокомолекулярных соединений (ВМС)**. Последние по многим свойствам значительно отличаются от растворов НМС и поэтому будут рассмотрены отдельно.

При характеристике составных частей жидких растворов используют понятия **растворитель** и **растворенное вещество**. Однако, провести между ними четкую разграничительную линию удастся не всегда. Легче всего это сделать, если образующие раствор вещества, в индивидуальном виде находятся в разных агрегатных состояниях. В этом случае растворителем всегда считается то вещество, которое при тех же условиях, что и получившийся раствор, является жидкостью. Твердые и газообразные вещества, входящие в состав такого раствора, называются растворенными веществами.

При образовании раствора из двух смешивающихся жидкостей растворителем чаще всего называют то вещество, которое присутствует в растворе в бóльших количествах, или же по взаимной договоренности какое-то конкретное вещество (например, H_2O), независимо от его содержания в системе.

К твердым растворам и газовым смесям понятия растворитель и растворенное вещество не применяют.

Жидкие растворы, в которых в качестве растворителя выступает H_2O , называются **водными**. Если растворителем является какая-то другая жидкость — **неводными**.

Для медицины наибольшее значение имеют водные растворы, т.к. H_2O является универсальным растворителем для веществ самой различной природы и составляет основную часть внутренней среды человеческого организма. В зависимости от возраста человека на долю воды в его теле может приходиться от 80 до 50% по массе. При этом важнейшие биологические жидкости (кровь, лимфа, моча, слюна, пот и т.д.) содержат в своем составе различные растворенные вещества: неорганические соли, белки, углеводы, аминокислоты и другие гетеро- и полифункциональные органические соединения. В водной среде в живых организмах протекают многочисленные биохимические реакции. Усваивание пищи связано с переходом питательных веществ в растворенное состояние. Это облегчает их дальнейшую транспортировку биологическими жидкостями к органам и тканям. Выведение из организма метаболитов также осуществляется путем перевода их в растворенное состояние.

§2 Способы выражения состава растворов

Концентрация раствора — величина, измеряемая количеством растворенного вещества, содержащегося в определенной массе или объеме растворителя.

Состав любого раствора может быть выражен как качественно, так и количественно. Обычно при качественной оценке раствора применяют такие понятия, как **насыщенный, ненасыщенный, пересыщенный** (или **перенасыщенный**), **концентрированный** и **разбавленный** раствор.

Насыщенным называется раствор, в котором содержится максимально возможное при данных условиях (t , p) количество растворённого вещества. Насыщенный раствор часто находится в состоянии динамического равновесия с избытком растворённого вещества, при котором процесс растворения и процесс

кристаллизации (выпадения вещества из раствора) протекают с одинаковой скоростью.

Для приготовления насыщенного раствора растворение вещества необходимо вести до образования осадка, не исчезающего при длительном хранении.

Ненасыщенным называется раствор, который содержит вещества меньше, чем его может раствориться при данных условиях.

Перенасыщенные растворы содержат в себе по массе больше растворённого вещества, чем его может раствориться в данных условиях. Образуются перенасыщенные растворы при быстром охлаждении насыщенных растворов. Они неустойчивы и могут существовать ограниченное время. Очень быстро лишнее растворённое вещество выпадает в осадок, а раствор превращается в насыщенный.

Следует отметить, что при изменении температуры насыщенный и ненасыщенный растворы могут легко обратимо превращаться друг в друга. Процесс выделения твёрдого вещества из насыщенного раствора при понижении температуры называется **кристаллизацией**. Кристаллизация и растворение играют огромную роль в природе: приводят к образованию минералов, имеют большое значение в атмосферных и почвенных явлениях. На основе кристаллизации в химии распространён метод очистки веществ, который называется перекристаллизацией.

Для приблизительного количественного выражения состава раствора используют понятия **концентрированный и разбавленный растворы**.

Концентрированным называется раствор, в котором масса растворённого вещества соизмерима с массой растворителя, т.е. не отличается от него более чем в 10 раз.

Если же масса растворённого вещества более чем в десять раз меньше массы растворителя, такие растворы называются **разбавленными**.

Однако, следует помнить, что деление растворов на концентрированные и разбавленные условно, и чёткой границы между ними нет.

Массовая доля растворённого вещества (w) – это безразмерная физическая величина, равная отношению массы растворённого вещества к общей массе раствора, т.е.

$$w = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{вещества}} + m_{\text{растворителя}}}$$

Обычно выражается в долях единицы или в процентах. Массовая доля, выраженная в %, называется процентной концентрацией. Она показывает, какая масса вещества растворена в 100 г раствора.

Молярная концентрация (C) или молярность – это величина, равная отношению количества растворённого вещества к объёму раствора (в литрах), т.е.

$$C = \frac{n_{\text{вещества}}}{V_{\text{раствора}}}$$

Молярность измеряется в моль/л и показывает, сколько моль вещества растворено в одном литре раствора. Молярность обозначается обычно буквой М. Если в одном литре раствора содержится 1 моль вещества, то такой раствор называется **одномолярным** (1М), если 0,1 моль вещества – **децимолярным** (0,1М), если 0,01 моль вещества – **сантимолярным** (0,01М), если 0,001 моль вещества – **миллимолярным** (0,001М).

$$C = \frac{w \cdot \rho \cdot 1000}{M}$$

Титром (T) называется отношение массы вещества в граммах к объёму раствора в мл, т.е.

$$T = \frac{m_{\text{вещества}}}{V_{\text{раствора}}}$$

Титр имеет размерность г/мл, он показывает, сколько грамм вещества растворено в 1 мл раствора.

Моляльная концентрация или моляльность (m или b) – это величина, равная отношению количества растворённого вещества к массе растворителя, выраженной в кг:

$$m = \frac{n_{\text{вещества}}}{m_{\text{растворителя}}}$$

Моляльность имеет размерность моль/кг и показывает, какое количество вещества растворено в 1 кг растворителя.

Мольная доля (X) – это величина, равная отношению количества растворённого вещества к общему количеству вещества в растворе:

$$X = \frac{n_{\text{вещества}}}{n_{\text{вещества}} + n_{\text{растворителя}}}$$

Мольная доля – это безразмерная величина и измеряется в долях единицы или в %.

§3 Понятие о химическом эквиваленте и факторе эквивалентности.

Эквивалент – это реальная или условная частица, которая в кислотно-основных реакциях присоединяет (или отдает) один ион H^+ или OH^- , в окислительно-восстановительных реакциях принимает (или отдает) один электрон, реагирует с одним атомом водорода или с одним эквивалентом другого вещества. Число, показывающее, какая часть молекулы или другой частицы вещества соответствует эквиваленту, называется **фактором эквивалентности** ($f_{\text{э}}$). Фактор эквивалентности – это безразмерная величина, которая меньше, либо равна 1. $f_{\text{эКВ}}(X) = 1/z$

Расчет фактора эквивалентности

	Фактор эквивалентности	Пример
Элемент	$f_{\text{э}} = \frac{1}{B(\text{Э})},$ <p>где $B(\text{Э})$ – валентность элемента</p>	$f_{\text{э}}(Cr)_{Cr_2O_3} = \frac{1}{3}$ $f_{\text{э}}(Cr)_{H_2CrO_4} = \frac{1}{6}$
Простое вещество	$f_{\text{э}} = \frac{1}{n(\text{Э}) \cdot B(\text{Э})},$ <p>где $n(\text{Э})$ – число атомов элемента,</p>	$f_{\text{э}}(H_2) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2;$ $f_{\text{э}}(O_2) = 1/(2 \cdot 2) = 1/4;$ $f_{\text{э}}(O_3) = 1/(3 \cdot 2) = 1/6$

	$B(\text{Э})$ – валентность элемента	
Оксид	$f_{\text{Э}} = \frac{1}{n(\text{Э}) \cdot B(\text{Э})},$ <p>где $n(\text{Э})$ – число атомов элемента, $B(\text{Э})$ – валентность элемента</p>	$f_{\text{Э}}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1/(2 \cdot 3) = 1/6;$ $f_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{O}) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2;$ $f_{\text{Э}}(\text{P}_2\text{O}_5) = 1/(2 \cdot 5) = 1/10$
Кислота	$f_{\text{Э}} = \frac{1}{n(\text{H}^+)},$ <p>где $n(\text{H}^+)$ – число отданных в ходе реакции ионов H^+(основность кислоты)</p>	$f_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ (если основность кислоты в реакции равна 2), или $f_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/1 = 1$ (если основность кислоты равна 1)
Основа- ние	$f_{\text{Э}} = \frac{1}{n(\text{OH}^-)},$ <p>где $n(\text{OH}^-)$ – число отданных в ходе реакции гидроксид-ионов (кислотность основания)</p>	$f_{\text{Э}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1/2$ (если кислотность основания в реакции равна 2)или $f_{\text{Э}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1/1 = 1$ (если кислотность основания равна 1)
Соль	$f_{\text{Э}} = \frac{1}{n(\text{Me}) \cdot B(\text{Me})} = \frac{1}{n(\text{A}) \cdot B(\text{A})},$ <p>где $n(\text{Me})$ – число атомов металла, $B(\text{Me})$ – валентность металла; $n(\text{A})$ – число кислотных остатков, $B(\text{A})$ – валентность кислотного остатка</p>	$f_{\text{Э}}(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/(2 \cdot 3) =$ $1/6$ (расчет по металлу) или $f_{\text{Э}}(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/(3 \cdot 2) = 1/6$ (расчет поаниону)

Молярная масса эквивалента вещества х. Это масса 1 моля эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества х: $M_{\text{Э}} = f_{\text{ЭКВ}} \cdot M(\text{х})$.

Закон эквивалентов: Все вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам. Эквивалентное соотношение означает одинаковое число моль эквивалентов. Закон эквивалентов можно сформулировать иначе: число моль-эквивалентов для всех веществ, участвующих в реакции, одинаково.

Закон эквивалентов широко используется для количественных расчетов, необходимых при проведении химических реакций, и математически может быть записан следующим образом : $m_1 : \mathcal{E}_1 = m_2 : \mathcal{E}_2$,

где m_1 , m_2 и \mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_2 соответственно массы и эквиваленты реагирующих веществ.

Для объемных отношений закон эквивалентов записывается таким образом:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

Молярная концентрация химического эквивалента вещества (C или C_n) или нормальная концентрация – это величина, равная отношению количества химического эквивалента растворённого вещества к объему раствора (в литрах), т.е.

$$C = \frac{n_{\text{х.э. вещества}}}{V_{\text{раствора}}}$$

Молярная концентрация химического эквивалента вещества измеряется в моль/л и показывает, сколько моль эквивалента вещества растворено в одном литре раствора. Она обозначается обычно буквой n . Если в одном литре раствора содержится 1 моль химического эквивалента вещества, такой раствор называется **однонормальным** (1н), если 0,1 моль вещества – **децинормальным** (0,1н), если 0,01 моль вещества – **сантинормальным** (0,01н), если 0,001 моль вещества – **миллинормальным** (0,001н).

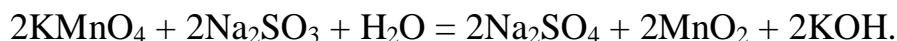
Необходимо иметь ввиду, что нормальность C_n всегда больше или равна молярности C_m . Связь между ними описывается выражением:

$$C_m = C_n \times f(X).$$

Эквивалент в окислительно-восстановительных реакциях.

Фактор эквивалентности соединений в окислительно-восстановительных реакциях равен: $f_{\text{экв}}(X) = 1/n$, где n – число отданных или присоединенных электронов.

Для определения фактора эквивалентности рассмотрим три уравнения реакций с участием перманганата калия:



В результате получаем следующую схему превращения KMnO_4 :

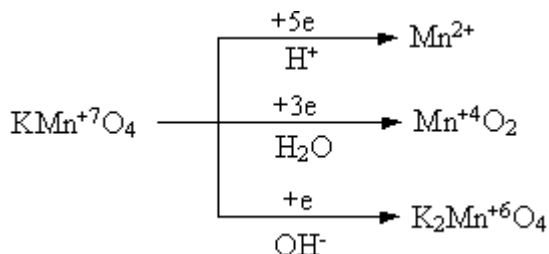
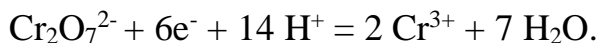


Схема превращений KMnO_4 в различных средах

Таким образом, в первой реакции $f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$, во второй – $f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 1/3$, в третьей – $f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 1$.

Следует подчеркнуть, что фактор эквивалентности дихромата калия, реагирующего в качестве окислителя в кислой среде, равен 1/6:



ТИТРОВАНИЕ

Титриметрия - это наиболее широко используемый в аналитической практике метод анализа. По чувствительности он близок гравиметрии (предел обнаружения 0,10%), по правильности уступает гравиметрическому анализу (точность 0,5%). Однако он намного быстрее и проще в исполнении.

Титриметрический анализ основан на точном измерении объема раствора реагента, пошедшего на реакцию с анализируемым компонентом пробы.

Титрант - раствор реагента с точно известной концентрацией.

Титрование - процесс постепенного прибавления титранта к анализируемому раствору называют титрованием.

Точка эквивалентности - точка титрования, в которой достигается равенство эквивалентов вступивших в реакцию анализируемого вещества и

титранта. До точки эквивалентности в растворе практически отсутствует титрант, а после точки эквивалентности – определяемое вещество. Вблизи точки эквивалентности резко меняются свойства системы. Это резкое изменение измеряемого свойства раствора вблизи точки эквивалентности называют скачком титрования.

Точка конца титрования - такой момент титрования, когда по изменению окраски раствора индикатора или по другим признакам замечают конец реакции. Обычно к моменту конца титрования количество прибавляемого титранта больше или меньше, чем эквивалентное. Титрование будет тем точнее, чем ближе к точке эквивалентности лежит точка конца титрования. Разница между точкой эквивалентности и точкой конца титрования обуславливает индикаторную ошибку титрования. Достигнув точки конца титрования, добавление титранта прекращают. По затраченному объему титранта и его концентрации вычисляют результаты анализа.

Стандартные растворы титрантов получают разными методами:

1. по точной навеске (вещество должно быть химически чистым и устойчивым);
2. по приблизительной навеске с последующим определением точной концентрации раствора титранта по стандартному раствору (метод стандартизации);
3. из фиксаналя, который представляет собой строго определенное количество вещества, запаянное в ампулу. При тщательном переносе этого вещества в мерную колбу определенного объема (обычно 1л) получают раствор заданной концентрации.

Приемы титрования

В аналитической практике используют прямое, обратное и косвенное (титрование заместителя) титрование.

Если в основе количественного определения лежит непосредственная реакция между анализируемым веществом и титрантом, титрование называется прямым.

Иногда по ряду причин реагент добавляют в избытке, а оставшееся после реакции количество реагента оттитровывают. Поскольку объем и концентрация раствора добавляемого реагента известны, по результатам титрования определяют количество реагента, пошедшее на реакцию. Такое титрование называется обратным.

При косвенном титровании в реакцию с титрантом вступает продукт взаимодействия анализируемого вещества с известным количеством реагента.

Кислотно-основное титрование

Кислотно-основное титрование основано на реакции взаимодействия кислоты и основания, а точнее, ионов H^+ и гидроксильной группы OH^- : $H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$.

В качестве титрантов используют сильные кислоты и основания. Если титрантом является кислота, метод называют ацидиметрия, если основание – алкалиметрия. В водной среде чаще всего титрантом служит соляная кислота HCl и гидроксид натрия $NaOH$, в неводных средах – хлорная кислота $HClO_4$ и гидроксид тетрабутиламмония $(C_4H_9)_4NOH$.

Прямым кислотно-основным титрованием определяют концентрацию кислот или оснований или содержание элементов, входящих в их состав. Обратным титрованием или косвенными методами находят содержание некоторых солей, например, солей аммония или кальция. Применяя специальные приемы, титруют смеси кислот с их солями, смеси солей и др.

В качестве индикаторов используют окрашенные слабые кислоты или основания. Изменение окраски индикатора наступает при определенном значении pH раствора.

Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Кислая среда/щелочная среда	ΔpH	pT
Фенолфталеин	бесцветный/малиновый	8,0-10,0	9,0
Метилоранж	красный/желтый	3,0 - 4,4	4,0
Лакмус	красный/синий	5,0 - 8,0	7,0

Важно правильно выбрать индикатор; точка эквивалентности должна попадать в интервал перехода окраски индикатора. Например, при титровании слабого основания сильной кислотой точка эквивалентности достигается в кислой среде. В этом случае титрование следует вести в присутствии метилоранжа, изменяющего свой цвет в диапазоне рН 3,0-4,4; фенолфталеин и лакмус дадут большую индикаторную ошибку (раствор будет перетитрован). При титровании слабой кислоты сильным основанием точка эквивалентности достигается в щелочной среде – нужно использовать фенолфталеин. При титровании сильной кислоты сильным основанием и наоборот точка эквивалентности соответствует рН 7; в качестве индикатора выбирают лакмус или фенолфталеин.

<i>Титрование</i>	<i>Точка эквивалентности</i>	<i>Индикатор</i>
сильного основания сильной кислотой или наоборот	в нейтральной среде	фенолфталеин или любой другой индикатор
слабого основания сильной кислотой	в кислой среде	метилоранж
слабой кислоты сильным основанием	в щелочной среде	фенолфталеин

На правильность работы индикатора влияет также его концентрация, температура, наличие примесей в анализируемой пробе.

Окислительно-восстановительное титрование

Оксидиметрия это метод объемного анализа, в основе которого лежат окислительно-восстановительные реакции. При помощи титрованных растворов окислителей определяют количественное содержание восстановителей и наоборот. Оксидиметрия подразделяется на ряд методов: перманганатометрию, йодометрию, хроматометрию, броматометрию и др.

В качестве титрантов применяют растворы веществ, обладающих окислительными или восстановительными свойствами. По своим

аналитическим характеристикам метод близок кислотно-основному титрованию, хотя часто скорость реакций сравнительно ниже.

Одинаковы и принципы подбора индикаторов: индикатор должен изменять окраску вблизи точки эквивалентности. В качестве индикаторов используют органические вещества, обладающие более слабыми, чем реагенты, окислительными или восстановительными свойствами. Очень сильное влияние на работу индикатора оказывает рН раствора. Интервал перехода окраски окислительно-восстановительного индикатора определяется по формуле:

$$\Delta E = (E^{\circ}_{\text{инд.}} - 0,059 \, m/n \, \text{pH}) \pm 0,059/n,$$

где m – число H^+ , n – число электронов, участвующих в полуреакции, $E^{\circ}_{\text{инд.}}$ – потенциал, зависящий от природы вещества.

Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	Переход окраски	$E^{\circ}_{\text{инд.}}$, В
Н-фенилантраниловая кислота	красно-фиолетовый/бесцветный	+1,00
Ферроин	бледно-голубой/красный	+1,06
Дифениламин	сине-фиолетовый/бесцветный	+0,76

В зависимости от титранта, используемого в анализе, различают несколько вариантов окислительно-восстановительного титрования.

1. **Перманганатометрия** использует в качестве титранта перманганат калия KMnO_4 , который является сильным окислителем.

Этот метод используется для определения восстановителей: щавелевой кислоты, Fe^{2+} , HNO_2 , Mn^{2+} , Sn^{2+} и др. (прямым титрованием), некоторых окислителей: NO_3^- , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (обратным титрованием), многих катионов металлов (титрованием заместителя).

Обычно титрование проводят в сильноокислой среде серной кислоты: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. Для титрования применяют раствор KMnO_4 концентрацией от 0,02 до 0,1 моль/л. В качестве индикатора используют сам титрант, одна избыточная капля которого окрашивает раствор в розовый цвет.

2. **Йодометрия** использует в качестве титранта раствор йода I_2 , являющийся окислителем (этот вариант метода называют йодиметрический

метод): $I_2 + 2e = 2I^-$, или раствор KI, являющийся восстановителем (йодометрический метод) $2I^- - 2e = I_2$.

Наиболее распространен второй вариант; он используется для косвенного определения многих веществ, восстанавливающих KI. При этом выделяется I_2 в количестве, эквивалентном количеству анализируемого вещества. Выделившийся йод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$

$I_2 + 2 Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$. В качестве индикатора на йод в обоих вариантах анализа используют раствор крахмала, который в присутствии свободного йода приобретает синюю окраску.