## § 5.6 Осадительное титрование (метод осаждения)

**Сущность** **осадительного титрования** заключается в проведении аналитических реакций, сопровождающихся образованием осадков труднорастворимых соединений.

В процессе протекания реакции выпадение осадка начинается в тот момент, когда концентрации ионов труднорастворимого вещества достигают величины произведения растворимости (ПР) (см. § 3.2). По величине ПР оценивают растворимость вещества и содержание ионов в его насыщенном растворе. В таблице 5.4 приведены значения ПР и его показатель рПР = -lg ПР для некоторых труднорастворимых веществ.

**Таблица 5.4 Произведение растворимости (ПР) и его показатель рПР для некоторых малорастворимых соединений**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Формула | ПР | рПР | Формула | ПР | рПР |
| AgBr | 5,25 ∙ 10-13 | 12,28 | BaSO4 | 1,07 ∙ 10-10 | 9,97 |
| AgCl | 1,78 ∙ 10-10 | 9,75 | CaCO3 | 3,80 ∙ 10-9 | 8,42 |
| AgI | 8,32 ∙ 10-17 | 16,08 | CaSO4 | 2,50 ∙ 10-5 | 4,60 |
| AgSCN | 1,07 ∙ 10-12 | 11,97 | MgCO3 | 2,14 ∙ 10-5 | 4,67 |

Самым труднорастворимым соединением в табл. 5.4 является иодид серебра. В его насыщенном растворе ионов практически нет. В свою очередь сульфат кальция и карбонат магния обладают самым большим значением ПР. В насыщенных растворах этих солей после образования осадка остаётся относительно большое количество катионов и анионов.

* **К труднорастворимым соединениям относят вещества с ПР < 10-10**.
* **Чем** **меньше значение ПР осадка, тем более чувствительной будет реакция его образования**.

Требования к аналитическим реакциям в методе осаждения:

* практическая необратимость реакции, которая обеспечивается малой растворимостью образующегося осадка (ПР < 10-10),
* строгая стехиометричность,
* достаточно высокая скорость,
* отсутствие соосаждения других веществ,
* наличие надёжного способа фиксации КТТ.

В зависимости от применяемого реагента осадительное титрование подразделяют на:

* аргентометрию (реагент AgNO3),
* тиоцианатометрию (реагент KSCN или NH4SCN),
* сульфатометрию (реагент H2SO4),
* бариметрию (реагент BaCl2).

В настоящее время осадительное титрование имеет ограниченное применение в связи с появлением более простых, надёжных и универсальных методов анализа – прежде всего, комплексонометрии. Однако аргентометрическое определение галогенид анионов (Br ‒, Cl ‒, I ‒) используется достаточно широко.

## § 5.7 Окислительно-восстановительное титрование

**Сущность окислительно-восстановительного титрования** заключается в проведении реакций окисления или восстановления аналита под действием реагента.

Важным типом химических взаимодействий является окислительно-восстановительное. Главной его особенностью является обмен электронами между частицами реагентов.

* **Окислительно-восстановительными** называются реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов в молекулах и ионах.
* **Степень окисления** – это условный заряд атома в молекуле или ионе, показывающий количество отданных или принятых им электронов при образовании ионных связей.
* **Окисление** – процесс отдачи электронов атомом **восстановителя**.
* **Восстановление** – процесс принятия электронов атомом **окислителя**.



Окислительно-восстановительные реакции также как и ионные взаимодействия могут быть обратимыми и необратимыми. Степень необратимости таких взаимодействий определяется:

* **природой реагентов** – чем ярче выражены у них свойства окислителя и восстановителя, тем более необратимой будет реакция,
* **условиями проведения реакции** – концентрацией веществ и температурой окружающей среды.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций основано на равенстве количества отданных и принятых при обмене электронов.

**Последовательность действий при составлении уравнений методом электронного баланса**

1. Составить схему реакции и расставить степени окисления атомов в молекулах исходных веществ и продуктах реакции. Выделить атомы, меняющие степени окисления:



2. Для каждого такого элемента составить полуреакции окисления и восстановления и определить добавочные множители для уравнивания количества отданных и принятых электронов:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| восстановитель |  | 6 | ∙ 2 | окисление |
| окислитель |  | ∙ 3 | восстановление |

3. Учитывая индексы в молекулах веществ расставить полученные коэффициенты-множители в уравнении реакции. Уравнять количество атомов, не принимающих участия в процессах окисления и восстановления.



Окислительно-восстановительные взаимодействия чрезвычайно разнообразны. Их использование в титриметрии ограничивается требованиями:

* практическая необратимость, которая определяется природой взаимодействующих веществ и условиями определения (концентрации реагентов, рН, температура и т.д.),
* стехиометричность,
* достаточная скорость реакции,
* надёжный способ фиксации КТТ.

В зависимости от применяемого реагента окислительно-восстановительное титрование подразделяют на:

* перманганатометрию (реагент KMnO4),
* иодометрию (реагент I2 или KI),
* дихроматометрию (реагент K2Cr2O7),

и др..

Наиболее часто на практике используют перманганатометрию и иодометрию.

### 5.7.1 Перманганатометрия

* **Сущность метода** – перманганатометрическое титрование основано на окислительных свойствах перманганат-ионов.
* **Определяемые** **вещества**: соединения с восстановительной активностью (Fe+2, Cu+1, Mn+2, Sn+2, Са+2, Cl‒, Br‒, I‒, S2‒, NO2‒, альдегиды, полифенолы, муравьиная кислота, аскорбиновая кислота и др.).
* **Реактивы и стандартные вещества**. В качестве титранта используют стандартизированный раствор перманганата калия KMnO4. Титр раствора устанавливают по стандартным растворам Н2С2О4∙2Н2О или её солей (оксалатов).

Перманганат калия проявляет окислительную активность в любой среде, но природа продуктов восстановления марганца зависят от уровня рН:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Кислая среда  | рН < 7 |  MnO4‒ + 8H+ + 5ē → Mn2+ + 4H2O |
| Нейтральная среда | рН = 7 |  MnO4‒ + 2H2O + 3ē → MnO2 + 4OH ‒ |
| Щелочная среда | рН > 7 |  MnO4‒ + 1ē → MnO42‒  |

 В аналитической практике перманганат калия чаще всего используют в кислой среде, для которой характерна наибольшая окислительная активность KMnO4.

Перманганатометрия относится к *безындикаторным* методам титрования. В силу интенсивной фиолетово-малиновой окраски KMnO4, при титровании в кислой среде, фиксацию КТТ проводят по появлению в титруемом растворе избытка титранта, который окрашивает раствор в розовый цвет. Чем бледнее оттенок, тем ближе КТТ к точке эквивалентности.

 Перманганатометрическое титрование является одним из основных методов определения легко окисляемых органических соединений (формальдегида, муравьиной, коричной, винной кислот и др.), его часто используют в мониторинге окружающей среды при определении органических загрязнений в природных и сточных водах. Если реакция протекает достаточно быстро, то проводят прямое титрование. В случае медленных взаимодействие используют обратное титрование.

### 5.7.2 Иодометрия

* **Сущность метода** – иодометрическое титрование основано на окислительно-восстановительных свойствах иода:

окислительные свойства: I2 + 2ē → 2I‒,

восстановительные свойства: 2I‒ ‒ 2ē → I2.

* **Определяемые** **вещества**. Иодометрический метод можно применять как для определения восстановителей, так и окислителей:
* 1) водные растворы *молекулярного иода* используют при определении восстановителей, в данном случае титрование проводят прямым способом;
* 2) водные растворы *иодида калия* применяют для анализа веществ с окислительной активностью методом титрования заместителя.
* **Реактивы и стандартные вещества**. Реактивами в иодометрии являются водные растворы I2 или KI. В качестве титранта в иодометрии применяют тиосульфат натрия Na2S2O3∙5H2O, который стандартизируют по растворам окислителей – по иоду, перманганату калия, дихромату калия и др..

Водные растворы молекулярного иода и иодида калия готовят по точной навеске твёрдого вещества или из фиксанала. Растворимость I2 в воде мала, поэтому для стабилизации титра его растворов к ним добавляют KI. При этом образуется комплексный ион I3‒ и летучесть иода снижается. Стандартные растворы I2 и KI хранят в темных склянках с притёртой стеклянной пробкой, так как на свету при длительном хранении в присутствии кислорода воздуха возможно превращение:

6I− + O2 + 4H+ → 2I3− + 2H2O

При этом титр I2 увеличивается, а растворы KI окрашиваются в жёлтый цвет за счёт образующегося молекулярного иода. В нейтральной среде окисление иодидов протекает медленнее. Поэтому необходимо строго соблюдать правила хранения реактивов ‒ хранить растворы в плотно закрытых тёмных склянках в прохладном месте.

* Титр стандартного раствора I2 рекомендуется контролировать непосредственно в день применения.

 Рабочие растворы тиосульфата натрия Na2S2O3∙5H2O готовят по точной навеске или из фиксанала. Титр растворов реактива подвержен изменениям из-за окисления тиосульфат-анионов кислородом и в присутствии углекислого газа, содержащихся в воздухе:

S2O32− + CO2 + H2O → HSO3− + HCO3− + S↓ ,

2S2O32− + O2 → 2SO42− + 2S↓ .

Замедлить процессы, приводящие к изменению концентрации раствора Na2S2O3, можно добавлением небольшого количества карбоната натрия.

* Титр рабочих растворов тиосульфата натрия рекомендуется проверять еженедельно.

Стандартизируют раствор тиосульфата натрия по растворам окислителей с точной концентрацией, чаще всего методом титрования заместителя. Общая схема анализа выглядит так.

1). Точное количество реактива-окислителя *ν*Ox вступает во взаимодействие с избытком KI:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *окислитель* | + KI | → |  I2 + | *другие продукты реакции* |
|  | *избыток* |  |  |  |

По окончании реакции выделяется количество I2, равное количеству взятого реактива.

2). Иод, выделившийся при окислении иодид-ионов, титруют раствором тиосульфата натрия в соответствии с уравнением реакции: 2Na2S2O3 + I2 → Na2S4O6 + 2NaI.

Зная количество взятого окислителя находят концентрацию тиосульфата затраченного на реакцию с иодом:



Стандартизированный раствор тиосульфата используют при установлении титра растворов, содержащих иод.

* Для фиксации КТТ индикаторным способом в иодометрии используют свежеприготовленный 1% раствор *крахмала*, который образует тёмно-синее соединение с молекулярным иодом.

Чувствительность крахмала очень высока, но при очень высоких концентрациях I2 аналитическая реакция иода с тиосульфатом замедляется. Иодометрическое титрование отличается высокой чувствительностью, но весьма требовательно к условиям проведения анализа.

* **Условия проведения иодометрического анализа**:
* строгое соблюдение условий хранения реактивов и рабочих растворов,
* поддержание в ходе иодометрических определений комнатной или пониженной температуры,
* титрование растворов, содержащих иод, **нельзя** проводить в щелочной среде, так как при рН > 7 молекулярный иод разрушается: I2 + 2OH− → IO− + I− + H2O; оптимальный диапазон рН = 0-7;
* крахмал в процессе титрования добавляют не в самом начале, а в тот момент, когда большая часть молекулярного иода оттитрована и раствор имеет слабо-жёлтую окраску.

**Области применения иодометрии**

Иодометрия позволяет определять довольно широкий спектр восстановителей и окислителей. Важное применение иодометрическое титрование находит при анализе медьсодержащих металлов и сплавов.

В пищевых технологиях иодометрию применяют при определении содержания аскорбиновой кислоты во фруктах, овощах и их соках. Способность молекулярного иода присоединяться к кратным связям органических молекул используют при анализе непредельности масел и жиров. Определение проводят обратным титрованием. Для этого к навеске образца масла или жира добавляют избыток стандартизированного раствора I2. После окончания реакции присоединения галогена к кратным связям органических молекул, оттитровывают оставшееся количество иода тиосульфатом натрия. Количество молекул иода присоединившихся к 100 г масла характеризует его непредельность и называется йодным числом (ЙЧ) жира. ЙЧ является важным параметром качества растительных масел и животных жиров.

|  |  |
| --- | --- |
| ? | **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К § 5.6-5.7** |

1. Сформулируйте сущность метода осаждения. Какие реакции, сопровождающиеся выпадением осадка, могут использоваться в аналитической практике?

2. Что такое произведение растворимости? Какие вещества относят к труднорастворимым?

3. Назовите методики осадительного титрования. Какая из них наиболее распространена в практике?

4. Сформулируйте сущность окислительно-восстановительного титрования. Приведите основные понятия окислительно-восстановительных процессов: степень окисления, процессы окисления и восстановления, окислитель и восстановитель.

5. Приведите классификацию методик окислительно-восстановительного титрования. Сущность перманганатометрии: реакция, аналиты, реактивы и стандартные вещества.

6. В чём особенность фиксации КТТ в перманганатометрии?

7. Сущность иодометрии: свойства реактива, аналиты, рабочие растворы и стандартные вещества, стандартизация тиосульфата натрия.

8. Особенности фиксирования КТТ и условия проведения иодометрического титрования.

9. Области применения иодометрии в пищевых технологиях.