**Метод перманганатометрии**

Перманганатометрия – один из наиболее часто применяемых методов [окислительно-восстановительного титрования](https://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_4.htm). В качестве титранта используют раствор [перманганата калия](https://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=fDsert3856gdHHHjdwuuIerfgadSDfhgdlkjkopjbnbBfFF), окислительные свойства которого можно регулировать в зависимости от кислотности раствора.

Метод основан на реакции

MnO4- + 8H+ + 5e = Mn2+ +4H2O φo= 1,51 В

Перманганат калия обладает высокой окислительной способностью, он дешев, растворы KMnO4 обладают достаточной устойчивостью при правильном хранении - этим объясняется широкое применение КMпО4, в объемном анализе. Окисление раствором КMпО4 может про­ходить в кислой среде, нейтральной или щелочной. Однако коли­чественные определения по методу перманганатометрии чаще всего проводят в кислой среде по следующим причинам:

1) в кислой среде MnO4- переходит в Mn2+ , проявляя наиболь­шую окислительную активность;

2) в кислой среде все продукты реакции бесцветны и раство­римы.

В нейтральной или слабо щелочной среде МnO4- восстанавливается в труднорастворимый оксид МnO2, что затрудняет определение эквивалентной точки.

Для подкисления титруемых растворов используется серная кис­лота. Азотную кислоту брать нельзя, т.к. она сама - сильный окислитель и может вступать в реакции с определяемыми восста­новителями. Соляная кислота - восстановитель и может вступать в реакции с KMnO4.

Специального индикатора для определения точки эквивалентности в перманганатометрии не требуется, т.к. растворы, содержащие ионы MnO4- ,интенсив­но окрашены и первая избыточная капля его окрашивает титруемый раствор в розовый цвет.

По методу перманганатометрии можно определять:

а) прямым титрованием - количество восстановителей – Fe2+ , H2O2, щавелевой кислоты и ее солей, нитритов и т.д.;

б) титрованием по замещению - количество веществ, реагирую­щих с восстановителями, например Са2+ , который реагирует с C2О42-. Для выполнения определения осаждают Са2+ в форме СаС2.О4, осадок отделяют фильтрованием, растворяют в 2н H2SО4 и выделившуюся H2C2O4, титруют раствором КмпО4;

в) титрованием по остатку - количество веществ, реагирую­щих с восстановителями, например K2Cr2O7, который реагирует с солью Мора (NH4)2Fe(SO4)2 · 6H2O *-* избыток соли Мора титруют раствором КMnО4.

**Кислотно-основное титрование**

В водной среде реакцию между кислотой и основанием можно представить уравнением:

Н3О++  ОН–= 2Н2О

В качестве титрантов используют сильные кислоты (соляная кислота, серная кислота) – ацидиметрия; или сильные основания (едкий натр, едкое кали) –алкалиметрия.

**Алкалиметрию используют для количественного определения лекарственных веществ, представляющих собой:**  
– неорганические и органические кислоты;  
– соли органических оснований (гидрохлориды, нитраты, гидрофосфаты, лактаты, гидротартраты и др.).

C:\Users\admin\Desktop\dərs 2020-2021\Dərs materialı\3 dərs\1.jpg

**Ацидиметрию используют для определения:**  
– органичексих оснований, проявляющих в водных или спиртовых средах основные свойства;  
– натриевых солей слабых неорганических и органических кислот.

C:\Users\admin\Desktop\dərs 2020-2021\Dərs materialı\3 dərs\1.jpg

Одним из используемых вариантов кислотно-основного титрования является сочетание реакции нейтрализации с предварительной этерификацией или гидролизом. Та екоторые лекарственные вещества, производные спиртов или фенолов ацетилируют уксусным ангидридом (образуется сложный эфир). Избыток уксусного ангидрида превращается в уксусную кислоту и оттитровывается щелочью. Возможность применения метода кислотно-основного титрования для анализа лекарственных веществ определяется константой диссоциации титруемого вещества и его концентрацией в растворе.

Величина скачка титрования на кривой титрования существенно зависит от константы диссоциации. При определении лекарственных веществ методом нейтрализации Каи Кв кислот и оснований должны быть не менее 10-7. Так при титровании 0.1 моль/л растворов сильных кислот и щелочей скачок титрования составляет около 6 единиц рН; если Ка(Кв) = 10-3, то 3-4 единицы рН; при Ка(Кв) = 10-5, 2-2,5 единицы рН; при Ка(Кв) = 10-9– 10-10 скачок титрования отсутствует и определение точки конца титрования становится практически невозможным.

При титровании 0.1 моль/л раствора сильной кислоты раствором щелочи и наоборот скачок титрования составляет около 6 единиц рН, при концентрации 0,01 моль/л – соответственно 3,4 единицы рН; при 0,001 моль/л – 1,4 единицы рН; при 0,0001 моль/л скачок титрования отсутствует.

Для усиления кислотно-основных свойств определяемых веществ а также когда лекарственное вещество плохо растворимо в воде используют смешанные растворители (пример, титрование сульфаниламидных препаратов с константой диссоциации 10-7-10-8 (норсульфазол).

**Титрование в неводных растворителях.**

Метод кислотно-основного титрования в неводных растворителях применяется для количественного определения слабых кислот (барбитураты, сульфаниламиды), слабых оснований (кофеин, резерпин). Солей органических оснований. Этот метод позволяет проводить определение многих лекарственных веществ, которые при титровании в водных растворах не имеют четко выраженной точки конца титрования. Под влиянием неводных растворителей изменяются кислотно-основные свойства различных веществ. В зависимости от  растворителя одно и то же вещество может стать кислотой, основанием, амфортерным или нейтральным соединением, сильным или слабым электролитом. Сила или слабость кислоты или основания определяется характером его взаимодействия с растворителем. В кислотно-основном процессе все растворители делятся на две большие группы: АПРОТОННЫЕ и ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ.

**Апротонные растворители –**это химические соединения нейтрального характера, молекулы которых не ионизированы и не способны ни отдавать, ни присоединять протон. Апротонные растворители не вступают во взаимодействие с растворенным в них веществом. К таким растворителям относятся углеводороды (бензол, толуол, гексан) их галогенпроизводные. Апротоные растворители часто добавляют в титруемый раствор для подавления процесса сольволиза продуктов нейтрализации, что способствует более четкому установлению точки конца титрования.

**Протолитические растворители-**это химические соединения, молекулы которых способны отдавать или присоединять протоны. Они участвуют в кислотно-основном процессе. Прото-литические растворители в свою очередь можно подразделить на три группы:

Амфипротонные –амфотерные, способные как отдавать, так и присоединять протон. Вода, спирты.

Протогенные или кислые растворители. Вещества у которых способность к отдаче протона значительно превосходит способность к его присоединению. Кислоты уксусная, муравьина. Протогенные растворители усиливать основные свойства химических соединений.

Протофильные или основные растворители. Жидкий аммиак, пиридин, ДМФА и др. протофильные растворители усиливают кислотные свойства слабых кислот и амфотерных соединений.

Типичным примером является титрование ацетата калия в безводной уксусной кислоте хлорной кислотой.

Титрование в протофильных растворителя осуществляют метилатами калия или натрия в пиридине.

**Аргентометрия**

Аргентометрические методы анализа относятся к методам осаждения, которые нашли применение для анализа лекарственных субстанций. Аргентометрия основана на реакциях осаждения галогенидов (хлоридов, бромидов и иодидов) и роданидов раствором серебра нитрата. Этим методом определяют не только неорганические лекарственные вещества, представляющие собой галогениды щелочных металлов, но и органические: соли галогеноводородных кислот - гидрохлориды, гидробромиды и гидройодиды органических оснований (например, эфедрина гидрохлорид, скополамина гидробромид, пахикарпина гидроиодид и др.); галогениды четвертичных аммониевых оснований (например, карбахолин, пентамин и другие); органические соединения с ковалентно-связанным галогеном после переведения галогена в ионное состояние (например, иодоформ, бромизовал, бромкамфора и другие).

Аргентометрию используют для анализа роданидов, хлоридов, бромидов, йодидов щелочноземельных металлов и органических оснований. Рабочим раствором является раствор AgNO3 0,1М, а в методе Фольгарда -раствор NH4CNS 0,1М.

Для определения точки эквивалентности в зависимости от pН среды в аргентометрии применяют ряд индикаторов:

1. K2CrO4 - 5% раствор хромата калия;

2. NH4Fe(SO4)2 \* 12H2O - насыщенный раствор железо - аммонийных квасцов, подкисленный азотной кислотой;

3. Адсорбционные индикаторы: эозинат натрия, бромфеноловый синий, флуоресцеин;

4. Свежеприготовленный раствор крахмала;

5. Нитрозо-крахмальная бумага.

Сущность аргентометрических методов заключается в выделении определяемого вещества в виде труднорастворимых осадков солей серебра: AgCl, AgBr, AgJ, AgCN, AgSCN. После того, как все ионы галогенов будут осаждены, избыточная капля 0,1М AgNO3 будет взаимодействовать с индикатором с образованием окрашенных осадков или окрашенных растворов в точке эквивалентности.

Протекающие реакции должны удовлетворять следующим условиям:

1.Осадок должен выпадать быстро и быть практически нерастворимым.

2.На результаты титрования не должны влиять побочные реакции.

3.Точка эквивалентности должна легко фиксироваться.

В зависимости от способа проведения титрования и используемого индикатора методы аргентометрии делят на:

§ **безиндикаторные:**

- метод Гей-Люссака (метод равного помутнения)

- метод до точки просветления

§ **индикаторные:**

- метод Мора

- метод Фаянса - Фишера - Ходакова

- метод Фольгарда

Сущность аргентометрических методов заключается в выделении определяемого вещества в виде трудно растворимых осадков солей серебра.

**Метод Гей-Люссака**

Метод Гей-Люссака - это метод прямого титрования хлоридов и бромидов раствором AgNO3 0,1М без индикатора. Эквивалентная точка наблюдается по прекращению образования осадка и просветлению титруемого раствора.

**Метод Мора.**Прямая аргентометрия.

Только для **Cl–, Br–**.

Титрант – AgNO3, индикатор – K2CrO4, среда: pH=6–8.

NaBr + AgNO3 → AgBr↓ + NaNO3,

K2CrO4 + 2AgNO3 → Ag2CrO4↓ + 2KNO3.

http://nesterovdmitriy.narod.ru/03-Nauchnaya_Deyat/pharm_chem/o_argentometr.files/image015.gif

*f*экв(NaBr)=1,

Недопустимо:

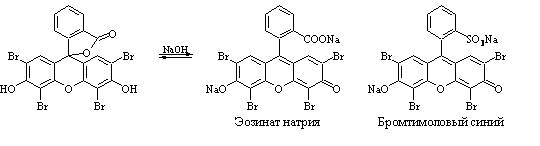
рН<6:  CrO72– + 2H+ → Сr2O72– + H2O,

рН>8:   2Ag+ + 2OH– → Ag2O + H2O.

Присутствие ионов: SO42–, S2–, PO43–, AsO33–, BO33–, CO32–; Bi3+, Ba2+, Pb2+.

**Метод Фаянса.**Прямая аргентометрия.

Титрант – AgNO3, индикаторы – бромтимоловый синий (**Cl–**), эозинат натрия (**Br–,I–**), среда – CH3COOH (30%). Флуоресцеин - в нейтральной и слабо щелочной среде.



NaI + AgNO3 → AgI↓ + NaNO3.

Йодид серебра адсорбирует на себе одноименные ионы; появляется ярко-розовая окраска:

{*m*(AgI)∙*n*I–(*n*–*x*)K+}*x–*

В точке эквивалентности коллоидная частица становится электронейтральной, в КТТ начинает адсорбировать Ag+; идет перезарядка мицеллы, осадок коагулирует, раствор просветляется:

{*m*(AgI)∙*n*I–(*n*–*x*)K+}*x–*∙*x*Ag+,

{*m*(AgI)∙*n*I–(*n*–*x*)K+}*x–*∙*x*Ag+ + Ind2– → (*x*/2)Ag2Ind + {*m*(AgI)∙*n*I–(*n*–*x*)K+}*x–*.

http://nesterovdmitriy.narod.ru/03-Nauchnaya_Deyat/pharm_chem/o_argentometr.files/image020.gif

*f*экв(NaI)=1, .

**Метод Фольдгарда.**Обратная аргентометрия.

Титранты – 1) AgNO3, 2) NH4SCN;

Индикаторы – NH4Fe(SO4)2 (**Cl–, Br–**), FeCl3 (**I–**);

Среда – HNO3 (pH=3).

К раствору навески препарата прибавляют HNO3, точный избыточный объем AgNO3 и индикатор:

KBr + AgNO3 → AgBr↓ + KNO3,

AgNO3 + NH4SCN → AgSCN↓ + NH4NO3;

В КТТ индикатор взаимодействует с титрантом:

3NH4SCN + NH4Fe(SO4)2 → Fe(SCN)3 + 2(NH4)2SO4.

http://nesterovdmitriy.narod.ru/03-Nauchnaya_Deyat/pharm_chem/o_argentometr.files/image022.gif

*f*экв(KI)=1, .

*Особенности титрования хлоридов:*

 1.  Низкая скорость титрования [Ks(AgCl)>Ks(AgSCN)],

 2.  Очень слабое перемешивание,

 3.  Добавление толуола или бензола для экстракции AgCl.

*Особенности титрования йодидов:*

После добавления нитрата серебра ждут полного осаждения AgI, второй индикатор добавляют перед самым титрованием:

2KI + 2FeCl3 → I2 + 2FeCl2 + 2KCl.

**Метод Кальтгофа–Стенглера.**/Только для **Br–**/

Титранты – 1) AgNO3, 2) NH4SCN, индикатор – NH4Fe(SO4)2, среда – HNO3 (pH=3).

К раствору навески препарата прибавляют HNO3, индикатор и точный избыточный объем NH4SCN (0,1 *мл*):

3NH4SCN + NH4Fe(SO4)2 → Fe(SСN)3 + 2(NH4)2SO4.

Титруют нитратом серебра до исчезновения красного окрашивания:

KBr + AgNO3 → AgBr↓ + KNO3,

AgNO3 + NH4SCN → AgSCN↓ + NH4NO3,

3AgNO3 + Fe(SCN)3 → 3AgSCN↓ + Fe(NO3)3.

*f*экв(KBr)=1, http://nesterovdmitriy.narod.ru/03-Nauchnaya_Deyat/pharm_chem/o_argentometr.files/image024.gif.

**Метод Кальтгофа (Йодкрахмальный). /**Для**I–**в присутствии**Cl–**и **Br–**/

Титрант – AgNO3, индикатор – крахмал, среда – H2SO4.

К раствору навески препарата прибавляют 1 каплю KIO3 (0,1 моль/л), раствор крахмала и H2SO4 (1:5) до появления синего окрашивания:

5KI + KIO3 + 3H2SO4 → 3I2 + 3K2SO4 + 3H2O,

Титруют AgNO3 (0,1 моль/л) до исчезновения синего окрашивания (после удаления йодида):

KI + AgNO3 → AgI↓ + KNO3.

*f*экв(KI)=1, http://nesterovdmitriy.narod.ru/03-Nauchnaya_Deyat/pharm_chem/o_argentometr.files/image026.gif.

**Аргентометрия с внешним индикатором.**/Для**I–**/

Титрант – AgNO3, индикатор – нитриткрахмальная бумага, среда – H2SO4.

К раствору навески препарата добавляют H2SO4 (1:5), титруют AgNO3. Вблизи точки эквивалентности после каждого раза прибавления титранта наносят каплю раствора на нитриткрахмальную бумагу. Титрование заканчивают, когда синего окрашивания на бумаге от прибавления раствора не будет:

NaI + AgNO3 → AgI↓ + NaNO3,

2KI + 2KNO2 +2H2SO4 → I2 + 2NO + 2K2SO4 + 2H2O.

**Тиоцианатометрия**

**Определяемые вещества:** **лекарственные средства**, которые содержат **серебро** (протаргол, колларгол, серебра нитрат).

**Титрант:** аммоний или калий тиоцианат NH4SCN, KSCN - вторичные стандартные растворы

**Индикатор при стандартизации** аммоний или калий тиоцианатов - соли ферума (ІІІ):

**Fe3+ + SCN-= [Fe(SCN)]2+**

**Среда:** нитратнокислая

Индикатор**метода:**соли ферума (ІІІ) NH4Fe(SO4)212H2O в присутствии нитратной кислоты

Стандартизация: по стандартному раствору AgNO3:

**AgNO3 + NH4SCN = AgSCN + NH4NO3**

**Метод йодометрии**

I. Сущность метода

В этом методе используются окислительные свойства свободного йода и восстановительные свойства йодид-ионов:

I2 + 2e = 2I-φo = + 0,54 B

1. Применяя рабочий раствор йода, можно определить коли­чество различных восстановителей, окислительно-восстановитель­ный потенциал которых меньше потенциала системы I2/2I-.

2. Используя растворы йодидов, например KI, можно опреде­лять количество окислителей, окислительный потенциал которых выше, чем потенциал системы I2/2I-.

Окисление восстановителей производят непосредственным тит­рованием раствора восстановителя рабочим раствором йода. При­мером может служить определение сульфита натрия, который реа­гирует с I2 по уравнению:

I2 + Na2SO3 + H2O = Na2SO4 + 2HI

Аналогичным образом можно определить количество SnCl2, H2S и сульфидов, H3AsO3. и других восстановителей.

Однако йодометрическсе определение восстановителей прямым титрованием рабочим раствором иода не находит широкого применения. Гораздо чаще их определяют титрованием по остатку. Для этого к раствору, содержащему восстановитель, прибавляют в из­бытке рабочий раствор I2, как это делают, например, при определении содержания серовсдорсда в сероводородной воде:

H2S + I2 = S0 + 2HI

Остаток I2оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия.

Na2S2O3 по реакции:

2Na2S2O3 + I2 = Na2S4O6 + 2NaI

f(Na2S2O3) = 1; f(I2) = 1/2.

Наиболее широкое применение иодометрический метод находит для определения количества окислителей по методу замещения. Так определяют перманганат, дихромат, Cu2+, Fe3+, ClO-и др.

Например, при определении количества КMпО4 к раствору перманганата в кислой среде приливают раствор КI (который являет­ся вспомогательным раствором), причем выделяется I2, количест­во которого эквивалентно содержанию КМпО4, (первая стадия):

2KMnO4 + 10KI + 8H2SO4 = 5I2 + 2MnSO4 + 6K2SO4 + 8H2O.

f(KMnO4) = 1/5; f(KI) = 1.

Выделившийся йод оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия (вторая стадия):

2Na2S2O3 + I2 = 2NaI + Na2S4O6 .

Осуществить такое определение непосредственно титрованием окислителей раствором KI невозможно, т.к. не удается заметить окончание образования 12, резкого изменения внешнего вида раствора не наблюдается.

Прямое титрование окислителей раствором тиосульфата натрия также невозможно, потому что реакция протекает очень сложно и образуется смесь продуктов неопределенного состава, вслед­ствие чего нельзя произвести расчет.

3. Кроме окислителей и восстановителей методом йодометрии можно определять количество сильных кислот. Определениеих ос­новано на том, что в нейтральной среде KI и КIO3 не взаимо­действуют, но если к смеси KI + К103 добавить кислоты, то идет выделение свободного иода по уравнению:

KIO3 + 5KI + 6HCl = 3I2 + 6KCl + 3H2O

f(KIO3) = 1/5; f(KI) = 1; f(HCl) = 1/6.

Из уравнения реакции следует, что кислота участвует в реакции и количество выделившегося йода эквивалентно количеству имев­шейся в растворе кислоты

Определение точки эквивалентности

Точку эквивалентности в йодометрии можно определить по по­явлению или исчезновению 12, водный раствор которого в присут­ствии КI довольно интенсивно окрашен в желто-коричневый цвет(комплекс KI3) . Однако гораздо более точные результаты получается при введении индикатора - раствора крахмала. Крахмал с I3- адсорб­ционное соединение темно-синего цвета. В этом соединении мо­лекула йода деформирована, благодаря чему она меняет свою ок­раску из коричневой в темно-синию.

При непосредственном титровании восстановителей. например SnCI2, Na2HAsO3 и др., крахмал прибавляют перед началом тит­рования.

При титровании восстановителей по остатку, а также при оп­ределении окислителей и кислот по методу замещения крахмал прибавляют к реакционной смеси в конце титрования, когда раст­вор из бурого станет бледно-желтым. Иначе крахмал будет ад­сорбировать большие количества йода и медленно его отдавать в раствор, вследствие чего будет затрачен избыток тиосульфата натрия и искажены результаты титрования.

Условия выполнения иодометрических определений

1) Свободный йод летуч и при нагревании летучесть его уве­личивается. Чувствительность крахмала как индикатора (адсорб­ция) с повышением температуры понижается.

Поэтому титрование следует вести на холоду.

2) Иод реагирует со щелочами согласно уравнению:

3I2 + 6NaOH = NaIO3 + 5NaI + 3H2O

Поэтому иодометрические определения нельзя проводить в сильно-щелочной среде. Резуль­тат анализа при этом не может быть точным.

3) Реакции, протекающие при иодометрических определениях, являются не очень быстрыми.

Для увеличения скорости реакции иодида калия с окислителем берется избыток серной кислоты и иодида. Реакционной смеси дают постоять 5-6 мин

4) Конец титрования устанавливают по исчезновению (или по­явлению) синей окраски, присущей крахмалу в присутствии сво­бодного йода.

Следует помнить, что раствор должен обесцветиться от од­ной капли тиосульфата натрия. Дальнейшее прибавление послед­него не изменит окраски титруемого раствора, но сделает анализ неверным.

С помощью йодометрических титровании находят количество са­хара в крови, определяют константу скорости реакции окисления KI действием Н2О2 и т.д.