

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ  
Запорожский государственный медицинский университет  
Кафедра аналитической химии

## **КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ**

### **Модуль 2**

## **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ**

(конспект)

### **Смысловой модуль 2**

Учебно-методическое пособие  
для преподавателей и студентов 2 курса  
специальностей «Фармация» и «ТПКС»

Запорожье  
2014

Учебно-методическое пособие **составили:**

доктор фармацевтических наук, профессор **С. А. Васюк**;  
кандидат фармацевтических наук **А. С. Коржова**.

В составлении тестов принимали участие сотрудники кафедры.

**Рецензенты:**

доктор фармацевтических наук, профессор, профессор кафедры  
фармацевтической химии **С. И. Коваленко**;  
доктор фармацевтических наук, профессор, заведующий кафедрой  
токсикологической и неорганической химии **А. И. Панасенко**.

**Модуль 2. Количественный анализ.** Смысловой модуль 2.  
Окислительно-восстановительное титрование (конспект) : учебно-методическое пособие для преподавателей и студентов 2 курса специальностей «Фармация» и «ТПКС») / сост. С. А. Васюк, А. С. Коржова. – Запорожье : [ЗГМУ], 2014. – 21 с.

*Утверждено на заседании Центрального методического совета  
Запорожского государственного медицинского университета  
(протокол № 2 от 27.11.2014 г.)*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия изучается согласно утвержденной типовой программы 2010 года для студентов ВУЗов III-IV уровней аккредитации Украины для специальности 7.110201 «Фармация», соответственно образовательно-квалификационной характеристики и образовательно-профессиональной программы подготовки специалистов, утвержденных приказом МОН Украины от 16.04.2003 года № 239.

Обучение осуществляется в соответствии с учебным планом подготовки специалистов по специальности «Фармация», утвержденным приказом МЗ Украины № 931 от 07.12.2009 года.

Согласно учебного плана аналитическую химию изучают в III и IV семестрах.

Программа дисциплины структурирована на 3 модуля: модуль 1 – «Качественный анализ», модуль 2 – «Количественный анализ», модуль 3 – «Инструментальные методы анализа».

Модуль 2 состоит из трех смысловых модулей:

1. Титриметрические методы анализа. Кислотно-основное титрование.

2. Окислительно-восстановительное титрование.

3. Осадительное титрование. Комплексиметрическое титрование.

Гравиметрический анализ.

## Занятие № 8

### 1. ТЕМА: Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия

**2. ЦЕЛЬ:** Изучить теоретические основы методов окислительно-восстановительного титрования, овладеть методом перманганатометрии и научиться применять его для анализа неорганических и органических веществ

### 3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

3.1. Уяснить сущность и основные положения окислительно-восстановительного титрования. Изучить классификацию редокс-методов и требования к проведению окислительно-восстановительного титрования.

3.2. Изучить способы фиксирования КТТ в редокс-методах и свойства редокс-индикаторов.

3.3. Научиться рассчитывать кривые ОВТ для определения скачка титрования с целью подбора соответствующего редокс-индикатора.

3.4. Изучить теоретические основы перманганатометрического титрования. Научиться обосновывать применение метода в анализе различных веществ, в том числе фармацевтических препаратов и косметических средств.

3.5. Овладеть методикой перманганатометрического определения пероксида водорода и солей железа(II).

### 4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

4.1. Организационный момент .....	3 мин
4.2. Постановка цели занятия и мотивация изучения темы занятия (вступительное слово преподавателя).....	7 мин
4.3. Выявление исходного уровня знаний-умений (картированный контроль).....	10 мин
4.4. Коррекция исходного уровня знаний-умений.....	40 мин
4.5. Организация самостоятельной работы студентов (целевые указания преподавателя, техника безопасности).....	5 мин
4.6. Лабораторная работа.....	140 мин
4.7. Итоговый контроль: проверка результатов лабораторной работы и протоколов.....	15 мин
4.8. Заключительное слово преподавателя, указания к следующему занятию.....	5 мин

### 5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

5.1. Повторить теоретический материал из курса неорганической химии и качественного анализа: электронно-ионную теорию ОВР, теоретические основы окислительно-восстановительных процессов, равновесия в окислительно-восстановительных системах, константы равновесия ОВР.

5.2. Изучить программный материал по данной теме, пользуясь рекомендуемой литературой и лекцией.

#### Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Сущность методов окислительно-восстановительного титрования.
2. Классификация методов окислительно-восстановительного титрования.

3. Требования к реакциям в ОВТ.
4. Фиксирование конечной точки титрования в методах ОВТ. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования, их классификация. Редокс-индикаторы, их характеристика.
5. Кривые окислительно-восстановительного титрования. Расчет редокс-потенциалов в различные моменты титрования. От чего зависит скачок на кривой ОВТ?
6. **Перманганатометрическое титрование.** Сущность и основное уравнение метода.
7. Условия проведения перманганатометрического титрования. До каких продуктов восстанавливается перманганат калия в кислой, нейтральной и щелочной средах? Чему равен фактор эквивалентности и молярная масса эквивалента в каждом случае?
8. Титрант метода. Способ его приготовления. Какие реакции проходят в свежеприготовленном растворе перманганата калия? Первичные стандарты метода и стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте.
9. Фиксирование конечной точки титрования в перманганатометрии.
10. Определение *пероксида водорода*. Окислительно-восстановительная характеристика пероксида водорода. Возможно ли определение пероксида водорода перманганатометрически в присутствии лимонной, салициловой, барбитуровой кислот?
11. Определение *железа(II)*. Почему при определении железа(II) раствор подкисляют серной, а не хлороводородной кислотой? Какая реакция протекает в присутствии хлорид-ионов? Что представляет собой и зачем применяется защитная смесь Рейнгарда-Циммермана?
12. Определение *нитритов*. Сущность реверсивного титрования.
13. Определение *солей кальция, бария и других индифферентных веществ*.
14. Определение *окислителей* (дихромат калия).
15. Определение *органических соединений* (формиаты).

### 5.3. Решить задачи:

**Задача 1.** Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал в растворе, полученном при приливании к 20,00 мл 0,1 н. раствора сульфата железа(II) 18,00 мл 0,1 н. раствора перманганата калия.

Ответ: 0,827 В.

**Задача 2.** Для 0,1005 н. раствора перманганата калия, используемого для титрования восстановителей в кислой среде, найти: а) молярную концентрацию; б) титр по кислороду; в) титр по железу.

Ответ: 0,02010 моль/л; 0,001608 г/мл; 0,005613 г/мл.

**Задача 3.** Навеска 10,00 мл раствора пероксида водорода разбавлена водой в мерной колбе на 100,0 мл. На титрование 10,00 мл этого раствора расходуется 12,00 мл 0,05000 н. раствора перманганата калия. Определите массовую долю (в %) пероксида водорода.

Ответ: 1,020%.

**Задача 4.** Из навески известняка массой 0,1862 г, растворенной в хлороводородной кислоте, ионы  $\text{Ca}^{2+}$  осадил в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Промытый осадок растворили в разбавленной серной кислоте и образовавшуюся щавелевую кислоту оттитровали 22,15 мл раствора перманганата калия ( $T(\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3) = 0,005820$  г/мл). Рассчитать массовую долю (в %)  $\text{CaCO}_3$  в известняке.

Ответ: 69,23%.

#### Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 343-392.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 207-233.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 105-119.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 137-166.

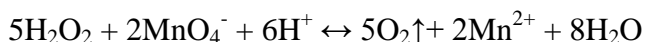
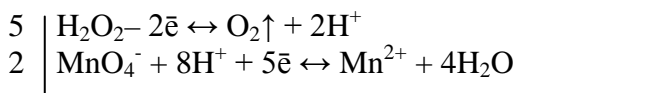
### 6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

#### 1. Определение массовой доли (в %) пероксида водорода в растворе

Способ титрования – прямой.

Метод титрования – пипетирование.

Химизм реакции:



Предварительные расчеты:

$$M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,02 \text{ г/моль};$$

$$f_{\text{э}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 1/2;$$

$$M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{O}_2) = M(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot f_{\text{э}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 17,01 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{э}}'(\text{H}_2\text{O}_2) = M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{O}_2) : 1000 = 0,01701;$$

$$T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2) = C_{M_{\text{э}}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{э}}'(\text{H}_2\text{O}_2);$$

$$T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,05000 \cdot 0,01701 = 0,0008505 \text{ г/мл}.$$

Методика определения. В мерную колбу вместимостью 50,00 мл переносят с помощью пипетки 5,00 мл анализируемого раствора, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Из разведения отбирают пипеткой 10,00 мл раствора в колбу для титрования, прибавляют 5 мл раствора серной кислоты в соотношении 1:4 и титруют 0,05000 н. раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски раствора. Титрование повторяют до получения трех воспроизводимых результатов.

По среднему значению объема титранта рассчитывают массовую долю (в %) пероксида водорода по формуле:

$$\omega_{(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{V_{(\text{KMnO}_4)} \cdot T_{(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2)} \cdot K_{\text{п}} \cdot V_{\text{к}} \cdot 100\%}{a_{(\text{H}_2\text{O}_2)} \cdot V_{\text{п}}}$$

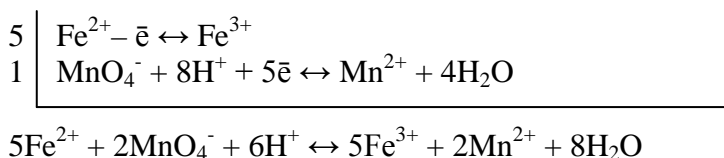
Вывод:

## 2. Определение массовой доли (в %) железа(II) в сульфате железа(II) FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O

Способ титрования – прямой.

Метод титрования – отдельных навесок.

Химизм реакции:



Предварительные расчеты:

$$M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 278,01 \text{ г/моль};$$

$$f_{\text{э}}(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 1;$$

$$M_{\text{э}}(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot f_{\text{э}}(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O});$$

$$M_{\text{э}}(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 278,01 \cdot 1 = 278,01 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{э}}'(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = M_{\text{э}}(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) : 1000 = 0,2780;$$

$$a(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = C_{\text{МЭ}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{э}}'(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot V;$$

$$M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{э}}'(\text{Fe}) = 0,05585;$$

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = C_{\text{МЭ}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{э}}'(\text{Fe});$$

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,05000 \cdot 0,05585 = 0,002793 \text{ г/мл}.$$

Методика определения. Навеску анализируемой соли железа, рассчитанную на 15 мл титранта, взвешивают на аналитических весах по разности, переносят в колбу для титрования, растворяют примерно в 15 мл дистиллированной воды, добавляют 15 мл 2 н. раствора серной кислоты и титруют 0,05000 н. раствором перманганата калия до бледно-розовой окраски раствора. Определение проводят три раза. Рассчитывают массовую долю (в %) железа в сульфате железа(II) по формуле:

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{V_{(\text{KMnO}_4)} \cdot T_{(\text{KMnO}_4/\text{Fe})} \cdot K_{\text{п}} \cdot 100}{a_{(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}}$$

Вывод:

## 7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

- карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;
- контрольные вопросы.

## Занятие № 9

**1. ТЕМА: Окислительно-восстановительное титрование. Йодиметрия, йодомерия**

**2. ЦЕЛЬ: Изучить теоретические основы методов йодиметрии и йодомерии, приобрести навыки по применению йодиметрии и йодомерии в титриметрическом количественном определении окислителей, восстановителей, ароматических и гетероциклических соединений**

**3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:**

- 3.1. Изучить сущность метода йодиметрии, условия проведения йодиметрического титрования, определение КТТ.
- 3.2. Изучить сущность метода йодомерии, титранты и индикатор метода, условия проведения йодомерического титрования.
- 3.3. Научиться обоснованно применять йодиметрическое и йодомерическое титрование в анализе окислителей, восстановителей, ненасыщенных органических соединений ароматических и гетероциклических соединений, катионов некоторых металлов.
- 3.4. Приобрести навыки йодиметрического титрования аскорбиновой кислоты и йодомерического титрования пероксида водорода.

**4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:**

- 4.1. Организационный момент .....3 мин
- 4.2. Постановка цели занятия и мотивация изучения темы занятия (вступительное слово преподавателя).....7 мин
- 4.3. Выявление исходного уровня знаний-умений (картированный контроль).....10 мин
- 4.4. Коррекция исходного уровня знаний-умений.....40 мин
- 4.5. Организация самостоятельной работы студентов (целевые указания преподавателя, техника безопасности).....5 мин
- 4.6. Лабораторная работа.....140 мин
- 4.7. Итоговый контроль: проверка результатов лабораторной работы и протоколов.....15 мин
- 4.8. Заключительное слово преподавателя, указания к следующему занятию.....5 мин

**5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:**

- 5.1. Повторить теоретический материал из курса неорганической химии: химические свойства йода, его способность вступать в реакции окисления-восстановления, присоединения и замещения.
- 5.2. Изучить программный материал по данной теме, пользуясь рекомендуемой литературой и лекцией.

### Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Сущность методов йодиметрии и йодометрии. Какие реакции лежат в основе этих методов?
2. Способы фиксирования конечной точки титрования при проведении йоди- и йодометрических определений.
3. Титранты методов йоди- и йодометрии. Как готовят стандартные растворы йода и тиосульфата натрия? Как их стандартизуют и хранят? Почему раствор тиосульфата натрия нельзя стандартизировать сразу после приготовления, как изменяется его титр при хранении, за счет каких реакций.
4. Какие способы титрования используют при йодиметрическом определении восстановителей? Почему не все восстановители можно оттитровать прямым способом?
5. Какой способ титрования применяют при определении окислителей? Почему их нельзя титровать раствором йодида калия?
6. Условия проведения йоди- и йодометрических определений.
7. Применение йоди- и йодометрии для определения:
  - *восстановителей* (оксид мышьяка(III), сульфат гидразина, формальдегид в формалине, сульфиты, меркаптаны и др.);
  - *окислителей* (пероксид водорода, активный хлор в хлорной извести, активный хлор в хлораминеБ, медь(II), дихромат калия, бромат калия и др.);
  - *ненасыщенных органических соединений* (аскорбиновая кислота и др.);
  - *ароматических и гетероциклических соединений* (антипирин и др.);
  - *минеральных кислот*;
  - *катионов металлов, образующих осадки с хромат-ионами* (барий, стронций, свинец).

### 5.3. Решить задачи:

**Задача 1.** 1,0002 г образца, содержащего оксид мышьяка(III), оксид мышьяка(V) и индифферентные вещества, растворили и оттитровали в нейтральном растворе в присутствии крахмала. На титрование пошло 20,00 мл 0,2002 н. раствора йода. Полученный раствор подкислили и добавили к нему избыток раствора йодида калия. Выделившийся йод оттитровали 40,05 мл 0,1503 н. раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю (в %) оксида мышьяка(III) и оксида мышьяка(V) в образце.  
 Ответ: 19,78%; 11,49%.

**Задача 2.** При йодиметрическом определении содержания анальгина в препарате приготовили 25,00 мл раствора, содержащего 0,2015 г анальгина. На титрование этого раствора израсходовали 12,00 мл раствора йода ( $T(I_2/\text{анальгин}) = 0,01667$  г/мл). Определите массу анальгина в исходной навеске и массовую долю (в %) анальгина в препарате.  
 Ответ: 0,2000 г; 99,26%.

**Задача 3.** К подкисленному серной кислотой раствору йодида калия добавили 20,00 мл 0,1085 н. раствора перманганата калия. На титрование выделившегося йода пошло 23,45 мл раствора тиосульфата натрия. Вычислить молярную концентрацию раствора тиосульфата.  
 Ответ: 0,09254 моль/л.

### Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 395-411.

2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 234-245.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 119-123.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 168-178.

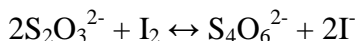
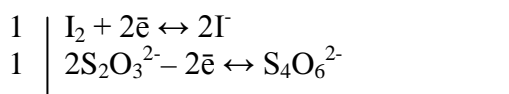
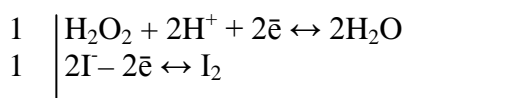
## 6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### 1. Определение массовой доли (в %) пероксида водорода в растворе

Способ титрования – по замещению.

Метод титрования – пипетирование.

Химизм определения:



Предварительные расчеты:

$$M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,02 \text{ г/моль};$$

$$f_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 1/2;$$

$$M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{O}_2) = M(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot f_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 17,01 \text{ г/моль};$$

$$a_{(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{C_{M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V_{\text{к}} \cdot 100}{C\%_{(\text{H}_2\text{O}_2)} \cdot 1000}$$

Методика определения. 5,00 мл полученной лабораторной пробы пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50,00 мл, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. 10,00 мл полученного раствора пипеткой переносят в склянку с притертой пробкой, туда же цилиндром отмеряют 5 мл 2 М раствора серной кислоты и 5 мл свежеприготовленного 10% раствора йодида калия, закрывают пробкой, смоченной раствором йодида калия и перемешивают. Полученный раствор выдерживают в течение 5 мин в темном месте, затем разбавляют до 100 мл дистиллированной водой и выделившийся йод титруют 0,02000 М раствором тиосульфата натрия сначала до светло-желтого цвета раствора, потом прибавляют 2 мл 0,5% раствора крахмала и дотитровывают раствором тиосульфата натрия до полного исчезновения синей окраски раствора, каждый раз, хорошо перемешивая его. Титрование проводят до получения трех воспроизводимых результатов.

По среднему значению объема титранта рассчитывают массовую долю (в %) пероксида водорода по формуле:

$$\omega_{(H_2O_2)} = \frac{V_{(Na_2S_2O_3)} \cdot C_{M_3(Na_2S_2O_3)} \cdot M_{Э(H_2O_2)} \cdot K_{п} \cdot V_{к} \cdot 100}{V_{п} \cdot a_{(H_2O_2)} \cdot 1000}$$

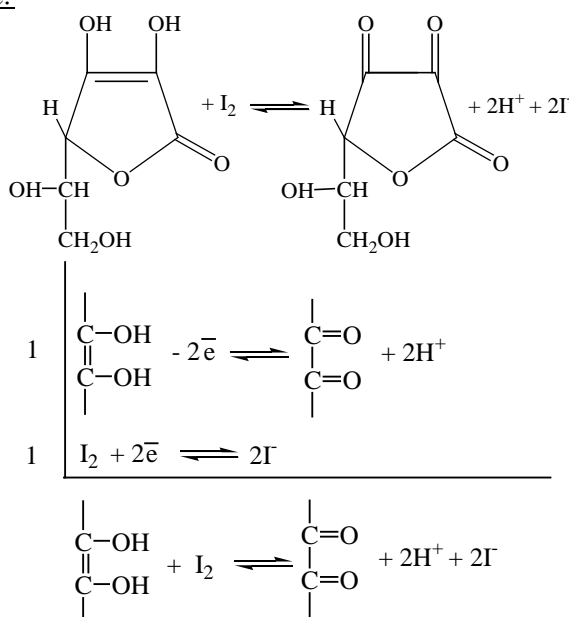
Вывод:

## 2. Определение массовой доли в (%) аскорбиновой кислоты в образце

Способ титрования – прямой.

Метод титрования – пипетирование.

Химизм определения:



Предварительные расчеты:

$$M(\text{АК}) = 176,13 \text{ г/моль};$$

$$f_{Э}(\text{АК}) = 1/2;$$

$$M_{Э}(\text{АК}) = M(\text{АК}) \cdot f_{Э}(\text{АК}) = 176,13 \cdot 1/2 = 88,07 \text{ г/моль};$$

$$M_{Э}'(\text{АК}) = M_{Э}(\text{АК}) : 1000 = 0,08807;$$

$$T(\text{I}_2/\text{АК}) = C_{M_3}(\text{I}_2) \cdot M_{Э}'(\text{АК});$$

$$T(\text{I}_2/\text{АК}) = 0,02000 \cdot 0,08807 = 0,001761 \text{ г/мл};$$

$$a_{(\text{АК})} = C_{M_3}(\text{I}_2) \cdot M_{Э}'(\text{АК}) \cdot V_{к}.$$

Методика определения. Точную навеску аскорбиновой кислоты, взятую на аналитических весах по разности, переносят в мерную колбу вместимостью 50,00 мл, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Из разведения в колбу для титрования пипеткой отмеривают 10,00 мл раствора аскорбиновой кислоты, прибавляют 2 мл 0,5%-го раствора крахмала и титруют из бюретки 0,02000 н. раствором йода до появления синей окраски раствора. Титрование проводят до получения трех воспроизводимых результатов.

По среднему значению объема титранта рассчитывают массовую долю (в %) аскорбиновой кислоты по формуле:

$$\omega_{(AK)} = \frac{V_{(I_2)} \cdot T_{(I_2/AK)} \cdot K_{II} \cdot V_K \cdot 100}{a_{(AK)} \cdot V_{II}}$$

Вывод:

## 7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

– карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;

– контрольные вопросы.

## Занятие № 10

**1. ТЕМА:** Окислительно-восстановительное титрование. Броматометрия, бромометрия

**2. ЦЕЛЬ:** Изучить теоретические основы методов броматометрии и бромометрии, приобрести умения применять броматометрию и бромометрию в титриметрическом определении неорганических и органических веществ, в том числе фармацевтических препаратов и косметических средств

**3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:**

3.1. Изучить сущность и возможности методов броматометрии и бромометрии, особенности фиксирования КТТ.

3.2. Научиться оценивать возможность применения в титриметрическом анализе методов броматометрии и бромометрии.

3.3. Практически освоить методику бромометрического титрования с йодометрическим окончанием салицилата натрия.

**4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:**

4.1. Организационный момент .....	3 мин
4.2. Постановка цели занятия и мотивация изучения темы занятия (вступительное слово преподавателя).....	7 мин
4.3. Выявление исходного уровня знаний-умений (картированный контроль).....	10 мин
4.4. Коррекция исходного уровня знаний-умений.....	40 мин
4.5. Организация самостоятельной работы студентов (целевые указания преподавателя, техника безопасности).....	5 мин
4.6. Лабораторная работа.....	140 мин
4.7. Итоговый контроль: проверка результатов лабораторной работы и протоколов.....	15 мин
4.8. Заключительное слово преподавателя, указания к следующему занятию.....	5 мин

## 5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

5.1. Повторить из курса органической химии механизм электрофильного замещения в ароматических соединениях, содержащих ориентанты первого и второго рода.

5.2. Изучить программный материал по данной теме, пользуясь рекомендуемой литературой и лекцией.

### Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Сущность метода броматометрии. Титрант метода, его стандартизация.
2. Индикаторы метода броматометрии. Механизм действия необратимых азоиндикаторов (метилоранжевый и метилорозовый). Особенности проведения броматометрического титрования с использованием азоиндикаторов.
3. Для чего в броматометрии проводят «холостой опыт»?
4. Сущность метода броматометрии. Титрант метода. Что такое бромат-бромидная смесь? Как она готовится? В каком соотношении берутся бромат калия и бромид калия?
5. Способы фиксирования КТТ в броматометрии.
6. Какие способы титрования применяют в броматометрии?
7. Применение броматометрии для определения:
  - *восстановителей* способом прямого титрования (оксид мышьяка(III), сурьма(III), сульфат гидразина, пероксид водорода и др.);
  - *окислителей* способом обратного титрования (перманганат калия, гипохлориты и др.).
8. Применение броматометрии для определения:
  - *органических соединений, способных бромироваться* (натрия салицилат, фенол, резорцин (м-диоксибензол), стрептоцид(п-аминобензолсульфаниламид), анестезин (этиловый эфир п-аминобензойной кислоты), новокаин (диэтиламиноэтиловый эфир п-аминобензойной кислоты), 8-оксихинолин, сульфаниловая кислота, анилин);
  - *для анализа катионов металлов, осаждаемых 8-оксихинолином или антрахиноновой кислотой* ( $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  и др.).

### 5.3. Решить задачи:

**Задача 1.** Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр и титриметрический фактор пересчета по мышьяку(III) раствора бромата калия, полученного растворением 0,0278 г бромата калия в 100,0 мл воды.

Ответ: 0,001665 моль/л; 0,009989 моль/л;  
0,0002780 г/мл; 0,0003742 г/мл.

**Задача 2.** Навеску анилина ( $M(C_6H_5NH_2) = 93,13$  г/моль) массой 1,000 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл и объем довели до метки. К 20,00 мл полученного раствора добавили 50,00 мл 0,09815 н. раствора бромата калия, избыток бромата калия, хлороводородную кислоту и оставили на 10 мин. Затем добавили избыток йодида калия, выдержали еще 10 мин, после чего выделившийся йод оттитровали, затратив 8,15 мл 0,1049 н. раствора тиосульфата натрия с индикатором крахмалом. Вычислить массовую долю (в %) анилина в анализируемом образце.

Ответ: 78,62%.

**Задача 3.** Алюминий из раствора сульфата алюминия осадил в виде оксихинолината, осадок отфильтровали, промыли, растворили в HCl. Выделившийся 8-оксихинолин после прибавления бромида калия оттитровали раствором бромата калия с индикатором метиловым красным. Вычислить концентрацию (в мг/мл) раствора соли металла, если на титрование 25,00 мл анализируемого раствора затратили 23,00 мл 0,1085 н. раствора бромата калия.

Ответ: 2,846 мг/мл.

#### Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 226-228, 412-416.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 246-249.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 127-128.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 186-193.

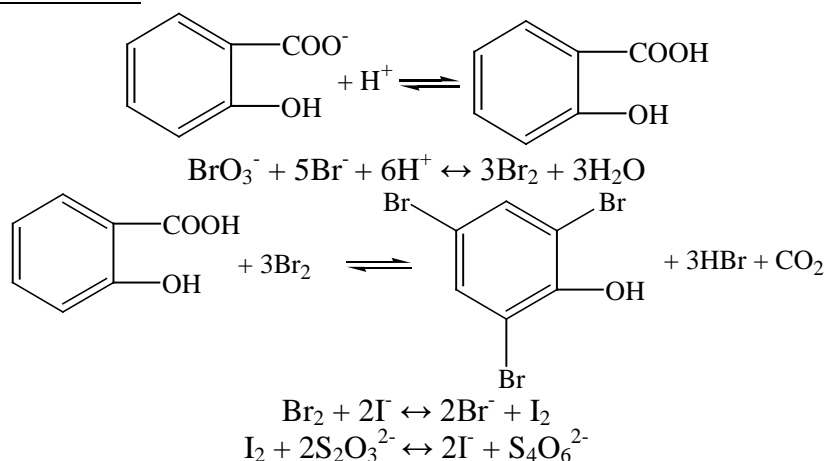
#### 6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

#### Определение массовой доли (в%) салицилата натрия в образце

Способ титрования – обратный с йодометрическим окончанием.

Метод титрования – пипетирование.

Химизм определения:



Предварительные расчеты:

$M(\text{салиц. Na}) = 160,11 \text{ г/моль};$

$f_3(\text{салиц. Na}) = 1/6;$

$M_3(\text{салиц. Na}) = M(\text{салиц. Na}) \cdot f_3(\text{салиц. Na});$

$M_3(\text{салиц. Na}) = 160,11 \cdot 1/6 = 26,69 \text{ г/моль};$

$M_3'(\text{салиц. Na}) = M_3(\text{салиц. Na}) : 1000 = 0,02669;$

$a(\text{салиц. Na}) = CM_3(\text{KBrO}_3) \cdot M_3'(\text{салиц. Na}) \cdot V_{\text{к.}}$

Методика определения. Точную навеску салицилата натрия, взятую на аналитических весах, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 50,00 мл, доводят до метки, тщательно перемешивают. Из разведения берут 5,00 мл пипеткой и переносят в склянку с притертой пробкой, прибавляют 10,00 мл 0,05000 н. раствора бромата калия, 10 мл 10% раствора бромида калия, 10 мл 2 М раствора хлороводородной кислоты, все тщательно перемешивают и оставляют на 10 мин. Потом прибавляют 10 мл 10% раствора йодида калия и снова оставляют на 10 мин в темном месте. Титруют 0,02000 н. раствором тиосульфата натрия до светло-желтого цвета, прибавляют 0,5 мл раствора крахмала и дотитровывают раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски. Титрование повторяют до получения трех воспроизводимых результатов.

По среднему значению объема титранта рассчитывают массовую долю (в %) салицилата натрия по формуле:

$$\omega_{\text{сал. Na}} = \frac{(C_{M_3(\text{KBrO}_3)} \cdot V_{(\text{KBrO}_3)} - C_{M_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot V_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot K_{\text{п}}) \cdot M_{\text{Э сал. Na}} \cdot V_{\text{к}} \cdot 100}{a_{\text{сал. Na}} \cdot V_{\text{п}} \cdot 1000}$$

Вывод:

## 7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

– карточки для выявления исходного уровня знаний-умений.

## Занятие № 11

### 1. ТЕМА: Окислительно-восстановительное титрование. Нитритометрия

**2. ЦЕЛЬ:** Изучить теоретические основы нитритометрического титрования и сформировать умения применять нитритометрию в количественном анализе восстановителей, окислителей, первичных ароматических аминов и их производных

### 3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

3.1. Освоить сущность нитритометрического титрования и научиться оценивать возможность применения нитритометрии в количественном анализе.

3.2. Изучить особенности проведения нитритометрического титрования.

3.3. Научиться использовать для определения конца титрования в нитритометрии внешние и внутренние индикаторы.

3.4. Освоить методику количественного нитритометрического определения новокаина и стрептоцида.

### 4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

4.1. Организационный момент ..... 3 мин

4.2. Постановка цели занятия и мотивация изучения темы занятия (вступительное слово преподавателя).....	7 мин
4.3. Выявление исходного уровня знаний-умений (картированный контроль).....	10 мин
4.4. Коррекция исходного уровня знаний-умений.....	40 мин
4.5. Организация самостоятельной работы студентов (целевые указания преподавателя, техника безопасности).....	5 мин
4.6. Лабораторная работа.....	140 мин
4.7. Итоговый контроль: проверка результатов лабораторной работы и протоколов.....	15 мин
4.8. Заключительное слово преподавателя, указания к следующему занятию.....	5 мин

### 5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

- 5.1. Повторить из курса органической химии механизм реакции диазотирования и свойства солей диазония.
- 5.2. Изучить программный материал по данной теме, пользуясь рекомендуемой литературой и лекцией.

#### Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Сущность нитритометрии, многокачественность свойств нитрита натрия, основные уравнения метода.
2. Титрант метода, способ его приготовления и особенности стандартизации. Какова взаимосвязь между выбираемым стандартом и последующим использованием нитрита натрия в анализе?
3. Стандартизация нитрита натрия по сульфаниловой кислоте. Условия проведения реакции диазотирования.
4. Способы фиксации КТТ. Внешние и внутренние индикаторы, механизм их действия.
5. Нитритометрическое определение *восстановителей* (оксид мышьяка(III), сурьма(III), олово(II), гидразина сульфат и др.).
6. Нитритометрическое определение *окислителей* (перманганат калия, дихромат калия и др.).
7. Нитритометрическое определение *ароматических аминов* (новокаин, стрептоцид и др.).

#### 5.3. Решить задачи:

**Задача 1.** Для анализа нитрита натрия его навеска 1,3730 г растворена в мерной колбе вместимостью 1000 мл. На титрование 20,00 мл 0,05000 н. раствора калия перманганата ( $K_{\text{п}} = 0,9870$ ) потребовалось 26,90 мл приготовленного раствора нитрита натрия. Рассчитайте массовую долю (в %) нитрита натрия в исследуемом образце.

Ответ: 92,20%.

**Задача 2.** Рассчитайте навеску нитрита натрия для приготовления 200,0 мл 0,1000 М раствора для определения перманганата калия и 200,0 мл 0,1000 н. раствора для определения железа(II).

Ответ: 0,6900 г; 1,380 г.

**Задача 3.** Навеску препарата новокаина массой 1,3890 г растворили в воде и получили 100,0 мл раствора. На титрование 20,00 мл этого раствора израсходовали 10,00 мл раствора нитрита натрия с молярной концентрацией 0,1010 моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию приготовленного раствора новокаина, его титр и массовую долю (в %) новокаина в препарате.

Ответ: 0,05050 моль/л; 0,01378 г/мл; 99,18%.

#### Литература:

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
2. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 128-130.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 193-198.

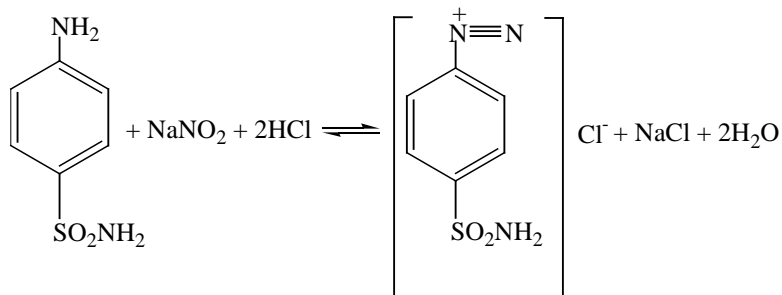
#### 6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

##### Определение массовой доли (в %) стрептоцида (новокаина) в образце

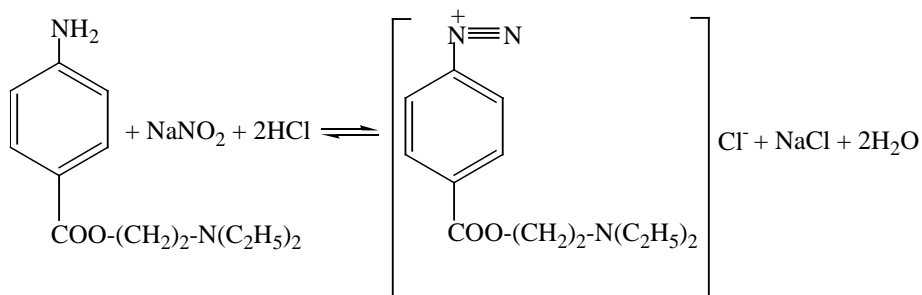
Способ титрования – прямой.

Метод титрования – отдельных навесок.

Химизм определения стрептоцида:



Химизм определения новокаина:



Предварительные расчеты:

$$M(\text{стреп.}) = 172,2 \text{ г/моль};$$

$$f_3(\text{стреп.}) = 1;$$

$$M_3(\text{стреп.}) = M(\text{стреп.}) \cdot f_3(\text{стреп.});$$

$$M_3(\text{стреп.}) = 172,2 \cdot 1 = 172,2 \text{ г/моль};$$

$$M_3'(\text{стреп.}) = M_3(\text{стреп.}) : 1000 = 0,1722;$$

$$T(\text{NaNO}_2/\text{стреп.}) = \text{CM}_3(\text{NaNO}_2) \cdot M_3'(\text{стреп.});$$

$$T(\text{NaNO}_2/\text{стреп.}) = 0,1000 \cdot 0,1722 = 0,01722 \text{ г/мл}$$

$a(\text{стреп.}) = T(\text{NaNO}_2/\text{стреп.}) \cdot V$ ;  
 $M(\text{новок.}) = 272,8 \text{ г/моль}$ ;  
 $f_э(\text{новок.}) = 1$ ;  
 $M_э(\text{новок.}) = M(\text{новок.}) \cdot f_э(\text{новок.})$ ;  
 $M_э(\text{новок.}) = 272,8 \cdot 1 = 272,8 \text{ г/моль}$ ;  
 $M_э'(\text{новок.}) = M_э(\text{новок.}) : 1000 = 0,2728$ ;  
 $T(\text{NaNO}_2/\text{новок.}) = CM_э(\text{NaNO}_2) \cdot M_э'(\text{новок.})$ ;  
 $T(\text{NaNO}_2/\text{новок.}) = 0,1000 \cdot 0,2728 = 0,02728 \text{ г/мл}$   
 $a(\text{новок.}) = T(\text{NaNO}_2/\text{новок.}) \cdot V$ .

**Методика определения.** Точную навеску стрептоцида (новокаина), рассчитанную на 10 мл титранта, переносят в колбу для титрования, прибавляют 15 мл 2 М раствора хлороводородной кислоты, 1 г бромида калия, 4 капли раствора тропеолина 00 и 2 капли раствора метиленового синего, тщательно перемешивают. Титруют 0,1000 М раствором нитрита натрия, вначале добавляют по 2 мл в 1 мин, в конце титрования – по 0,05 мл в 1 мин до перехода красно-фиолетовой окраски в голубую. Определение проводят три раза. Массовую долю (в %) стрептоцида (новокаина) по формуле:

$$\omega_{(\text{в-ва})} = \frac{V_{(\text{NaNO}_2)} \cdot T_{(\text{NaNO}_2/\text{в-ва})} \cdot K_{\text{п}} \cdot 100\%}{a_{(\text{в-ва})}}$$

Вывод:

## 7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

– карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;

– контрольные вопросы.

– тестовые задания.

## Занятие № 12

**1. ТЕМА:** Семинарское занятие по разделу «Окислительно-восстановительное титрование»

**2. ЦЕЛЬ:** Проверить знания студентов по разделу и умения применять изученные методы окислительно-восстановительного титрования для количественного анализа химических соединений, лекарственных и косметических средств

**3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:**

3.1. Провести итоговый картированный контроль и индивидуальное собеседование со студентами по изученному разделу.

3.2. Проверить умения студентов обоснованно выбирать методику анализа предложенного химического соединения и умения решать расчетные задачи.

3.3. Дать оценку ведению протоколов лабораторных работ.

#### 4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

4.1. Организационный момент .....	3 мин
4.2. Постановка цели занятия и мотивация изучения темы занятия (вступительное слово преподавателя).....	7 мин
4.3. Выявление исходного уровня знаний-умений (картированный контроль).....	45 мин
4.4. Компьютерный тестовый контроль.....	40 мин
4.5. Индивидуальное собеседование.....	100 мин
4.6. Проверка протоколов.....	15 мин
4.7. Заключительное слово преподавателя, указания к следующему занятию.....	5 мин

#### 5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

- 5.1. Повторить теоретический материал, решение расчетных задач по темам 1-6.
- 5.2. Изучить программный материал по данной теме, пользуясь рекомендуемой литературой и лекциями.
- 5.3. Проработать тестовые вопросы по разделу ОВТ.

#### **Вопросы по изученному разделу количественного анализа**

##### *1. Общие положения*

1. Сущность методов окислительно-восстановительного титрования. Требования к реакциям в методах редокс-метрии. Константа равновесия реакций и ее связь со стандартными потенциалами редокс-пар. Влияние различных факторов на величину окислительно-восстановительного потенциала редокс-пар (уравнение Нернста-Петерса) и направление реакций. Индуцированные (сопряженные) реакции, каталитические и автокаталитические реакции в аналитической химии.
2. Классификация методов окислительно-восстановительного титрования.
3. Фиксирование конечной точки титрования в методах редокс-метрии. Специфические и редокс-индикаторы, механизм их действия и условия применения. Кривые титрования. Принцип построения, расчет потенциала системы в различные моменты титрования. Подбор редокс-индикаторов по кривым титрования.
4. Возможности методов редокс-метрии и их применение в анализе (определяемые вещества, способы титрования и т.д.).

##### *2. Методы окислительно-восстановительного титрования*

- Перманганатометрия.
  - Йодо- и йодиметрия.
  - Бромато- и бромометрия.
  - Нитритометрия.
  - Дихроматометрия.
  - Йодатометрия.
  - Хлорйодиметрия.
  - Цериметрия.
- 2.1. Сущность методов. Основное уравнение. Титранты, способы приготовления и стандартизации, первичные и вторичные стандарты.

- 2.2. Способы фиксирования конечной точки титрования. Особенности и механизм действия применяемых индикаторов.
- 2.3. Условия проведения определений: способы титрования, рН, температура, катализаторы, введение добавок и т.д.

### **3. Применение методов в анализе**

1. Перманганатометрическое определение восстановителей (железо(II), пероксид водорода, нитрит натрия, мышьяк(III) и др.), окислителей (по способу обратного титрования) и некоторых индифферентных веществ (соли Са(II), Ва(II) и др.).
2. Йодиметрическое определение восстановителей (мышьяк(III), сульфиты, сульфиды, тиосульфат натрия, сульфат гидразина, формальдегид и др.), ненасыщенных органических соединений (аскорбиновая кислота), гетероциклических соединений (антипирин).
3. Йодометрическое определение окислителей (пероксид водорода, бромат калия, дихромат калия, йодат калия, хлор в белильной извести и хлорамине Б, медь(II) и др.) и катионов некоторых металлов (Pb(II), Ва(II), Hg(I), Hg(II) и др.).
4. Броматометрическое определение восстановителей (мышьяк(III), сурьма(III), сульфат гидразина и др.).
5. Бромометрическое определение органических соединений, содержащих первичную ароматическую группу или фенольный гидроксил (салицилат натрия, фенол, резорцин, фенолсадицилат, аминобензойная кислота и ее производные, стрептоцид), солей некоторых металлов (Al(III), Mg(II), Bi(III) и др.).
6. Нитритометрическое определение восстановителей (соли железа(II)), окислителей (перманганат калия, пероксид водорода и др.), органических соединений, содержащих первичную аминогруппу и гетероциклических соединений, в том числе, лекарственных веществ (стрептоцид, новокаин, гидразиды, антипирин и др.).
7. Дихроматометрическое определение восстановителей (соли железа(II), мышьяк(III), йодиды, сульфиты и др.) и окислителей (по способу обратного титрования), солей Ag(I), Ва(II), Pb(II).
8. Йодатометрическое определение восстановителей (мышьяк(III), олово(II), ртуть(I), железо(II), йодиды и др.) и окислителей (оксид свинца(IV), оксид марганца(IV), пероксид водорода и др.).
9. Хлорйодиметрическое определение восстановителей (мышьяк(III), йодиды и др.) и органических соединений (салициловая кислота, сульфаниламиды и др.).
10. Цериметрическое определение восстановителей (мышьяк(III), железо(II), олово(II), сурьма(III), йодиды, пероксид водорода).

#### **Литература:**

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 343-420.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 207-250.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 105-131.
5. Практикум по аналитической химии. Под общ. ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. – М.: Высшая школа, 1983. – С. 193.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 137-206.

## 6. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

6.1. Табличный фонд по теме занятия.

6.2. Учебные пособия:

- справочник по аналитической химии;
- практикум по аналитической химии.

6.3. ТС обучения и контроля:

- карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;
- контрольные вопросы;
- тестовые задания.