

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

Реакции кислотно-основного взаимодействия в количественном анализе.

Ациди - алкалиметрия.

Медико-биологическое значение: Титриметрический анализ является одним из простых и доступных способов получения химической информации. Он применяется в клинической биохимии для диагностики ряда патологических состояний. В биохимических, физиологических, санитарно-гигиенических и др. лабораториях для определения химического состава и количественного содержания отдельных компонентов органов и тканей, изучения обмена веществ, метаболизма лекарств, определения состава воды, почвы, воздуха и т.д. широко используются методы аналитической химии. Диагностика большинства заболеваний включает изучение клинических анализов, выполняемых с использованием методов количественного и качественного анализа.

В медико-биологических исследованиях широко используются методы кислотно-основного титрования, они позволяют решать многие задачи, возникающие при химическом анализе биологических жидкостей как при постановке диагноза, так и при лечении больных (для определения кислотности желудочного содержимого, щелочного резерва крови и плазмы). В санитарно-гигиенической практике методы кислотно-основного титрования позволяют оценить качество различных пищевых продуктов.

Чрезвычайно важна лабораторная часть занятий по данной теме, так как в процессе выполнения УИРС формируются практические навыки работы с аналитической посудой, техники выполнения объемного анализа на примере метода кислотно-основного титрования.

Титрование – это добавление к *известному* объему раствора вещества с неизвестной концентрацией - *анализируемого* раствора небольших порций раствора с *точно известной* концентрацией - *рабочего* раствора (*титранта*). В процессе титрования достигается **точка эквивалентности** (т.э.), т.е. момент, когда количества реагирующих веществ в смеси становятся эквивалентными. Для определения т.э. применяют **индикаторы** – вещества, изменяющие окраску в момент эквивалентности.

Титрование используется для определения *количественного* содержания вещества в изучаемом объекте (растворе).

В основе количественных расчетов лежит закон эквивалентов:

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2,$$

где V_1, V_2 – объем (в литрах),

C_1, C_2 – молярная концентрация эквивалента вещества (моль/л) исследуемого и рабочего раствора соответственно.

Отсюда:
$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1}.$$

Сущность и методы кислотно-основного титрования

Методы кислотно-основного титрования основаны на использовании реакции нейтрализации между кислотами и основаниями:

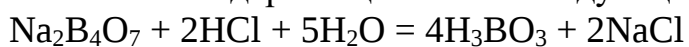


В зависимости от титранта различают методы ацидиметрического и алкалиметрического титрования. В ацидиметрии в качестве титранта используют растворы сильных кислоты HCl , H_2SO_4 . В алкалиметрии титрантами являются растворы щелочей NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

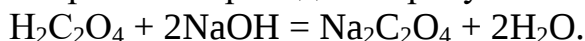
Ацидиметрию используют для анализа растворов щелочей и солей, дающих при гидролизе щелочную реакцию. Алкалиметрию используют для определения кислот, солей, дающих при гидролизе кислую среду. Рабочие растворы сильных кислот и оснований точной концентрации нельзя приготовить сразу по точной навеске. NaOH гигроскопичен и содержит примеси Na_2CO_3 , соляная кислота – содержит переменные количества хлороводорода. Поэтому сначала готовят растворы приблизительной концентрации, а затем их стандартизуют.

В качестве привычных стандартов для растворов кислот используют бору – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, карбонат натрия Na_2CO_3 или $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

В основе стандартизации лежат следующие реакции:



В качестве индикатора используют метилоранж. Стандартизацию растворов щелочей проводят по дигидрату щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Титрование проводят в присутствии фенолфталеина:



По результатам титрования рассчитывают титр и нормальность приготовленного рабочего раствора.

Индикаторы метода нейтрализации

Точка эквивалентности в методах ациди-алкалиметрии определяются по изменению pH раствора. В ходе титрования pH раствора достигает определенной величины, соответствующей точки эквивалентности. Для определения точки эквивалентности применяют кислотно-основные индикаторы – вещества, являющиеся слабыми кислотами и основаниями, которые изменяют окраску в зависимости от раствора pH .

Индикаторы бывают одноцветными и двухцветными. У одноцветных индикаторов недиссоциированные молекулы бесцветны, а ионы окрашены. У двухцветных индикаторов молекулы окрашены в один цвет, а ионы в другой. Пример одноцветного индикатора – фенолфталеин, двухцветного – метиловый оранжевый. В объемном анализе чаще всего используют индикаторы, являющиеся слабыми органическими кислотами. В их растворе имеется равновесие: $\text{HInd} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$.

Если к раствору, содержащему индикатор, прибавить кислоту, то концентрация ионов H^+ увеличивается и равновесие, сместится влево, в сторону образования молекулы формы HI . Если к раствору, содержащему индикатор прибавить щелочь, то появляющиеся в растворе гидроксид ионы OH^- связывающие ионы H^+ индикатора в молекулы H_2O , равновесие сместится вправо, т.е. в сторону увеличения в растворе I и при небольшом избытке щелочи окраска раствора будет обусловлена цветом ионов индикатора. Таким образом, перемена окраски индикатора связана с изменением pH раствора.

Промежуток между двумя значениями pH , в котором происходит постепенное изменение окраски индикатора называется интервалом перехода окраски. Для каждого индикатора можно определить значение pH , при котором происходит наиболее отчетливое изменение окраски. Это значение pH называют *показателем титрования индикатора*.

Кисотно-основные индикаторы характеризуются различными показателями титрования. Для правильного определения точки эквивалентности нужно в каждом отдельном случае выбирать такой индикатор, чтобы его показатель титрования (pK_o) был наиболее близок к pH раствора в точке эквивалентности.

Кривые титрования

В процессе кислотно-основного титрования происходит изменение концентрации H^+ и pH раствора. Графическое изображение зависимости pH от объема добавленного рабочего раствора называется кривой титрования. Рассмотрим некоторые часто встречающиеся типы кривых титрования:

1. Кривая титрования раствора сильной кислоты раствором сильного основания. При титровании сильной кислоты сильным основанием точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности ($pH = 7$) и ветви кривой титрования симметричны относительно линии нейтральности. Резкое изменение pH раствора около точки эквивалентности, вызванное добавлением одной капли рабочего раствора, называется скачком титрования.

2. Кривая титрования раствора слабой кислоты раствором щелочи CH_3COOH . Точка эквивалентности смещается с линией нейтральности в щелочную область из-за гидролиза образующейся в точке эквивалентности соли. Скачок титрования уменьшается и будет тем меньше, чем слабее титруемая кислота.

3. Кривая титрования раствора слабого основания NH_4OH раствором сильной кислоты HCl . При титровании слабого основания сильной кислоты точка эквивалентности смещается в кислую область, т.к. в результате реакции образуется соль, гидролизующаяся по катиону.

При взаимодействии слабой кислоты и слабого основания изменение pH происходит постепенно, область скачка pH на кривой титрования отсутствует и точно определить момент эквивалентности невозможно. Поэтому растворы слабых кислот и оснований не используются в качестве титрантов при кислотно-основном титровании.

Зная характер кривой титрования, можно более рационально выбирать индикатор, пользуясь правилом: показатель титрования индикатора должен находиться в пределах скачка pH при титровании.

Методы кислотно-основного титрования используют в медико-биологических исследованиях, при проведении клинических анализов по определению общей кислотности и содержания соляной кислоты в желудочном соке; в санитарно-гигиеническом контроле пищевых продуктов, воды.

РАБОТА С МЕРНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДОЙ

Умение правильно работать с химической мерной посудой, приобретаемое на лабораторно-практических занятиях по общей химии является базой для организации УИРС при изучении специальных дисциплин, связанных с выполнением анализа (биологическая химия, клиническая лабораторная диагностика, общая гигиена и экология) и в дальнейшем – при выполнении научно-исследовательской работы.

Мерная химическая посуда применяется для измерения *объема* жидкости. Это мерные цилиндры, мензурки, пипетки, бюретки, мерные колбы и др.

Мерные цилиндры – это стеклянные толстостенные сосуды с нанесенными на наружной стенке делениями, указывающими объем в миллилитрах (мл) (рис. 1). Они бывают разнообразной емкости: от 5-10 мл до 1 л и больше.

Мензурки (рис. 2) – это сосуды конической формы, на стенках которых имеются деления. Они очень удобны для отстаивания мутных жидкостей, когда осадок собирается в нижней, суженной части мензурки.

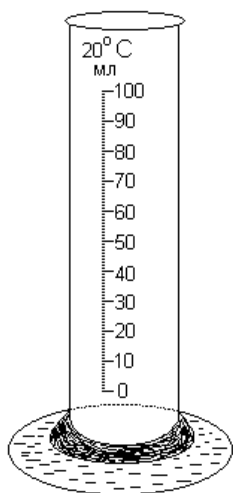


Рис. 1. Мерный цилиндр

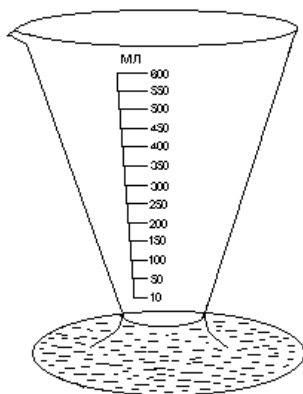


Рис. 2. Мензурка

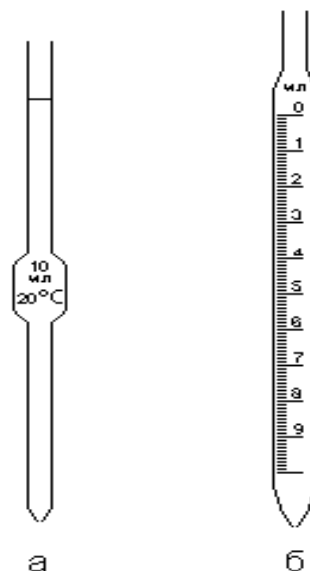


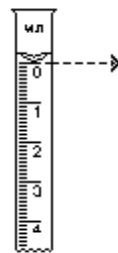
Рис. 3. Пипетки
а – простая (пипетка Мора)
б – градуированная

Мерные цилиндры и мензурки употребляются для отмеривания жидкостей, когда точность не имеет большого значения.

Для отмеривания нужного объема жидкости цилиндром или мензуркой необходимо:

- выбрать цилиндр (мензурку) необходимой емкости;
- жидкость наливать в мерную посуду до тех пор, пока мениск жидкости не достигнет уровня *нужного* деления (уровень жидкости *прозрачных* растворов устанавливают по *нижнему* мениску, а непрозрачных- по верхнему).

При отмеривании необходимого объема жидкости мерной посудой глаз должен находиться в одной плоскости с уровнем жидкости:



Мерные пипетки служат для *точного* отмеривания определенного объема жидкости и переноса его в другой сосуд.

Разновидности пипеток показаны на рисунке 3.

Пипетки бывают различной емкости. В верхней части пипеток Мора имеется *метка (риска)*, до которой набирается жидкость. На наружной стенке градуированных пипеток нанесены деления. Градуированной пипеткой можно отбирать не только *один* определенный объем жидкости (как пипетками Мора), но *любой в пределах ее емкости*. Перед работой с пипеткой надо:

- выбрать пипетку нужной емкости;
- определить цену деления пипетки.

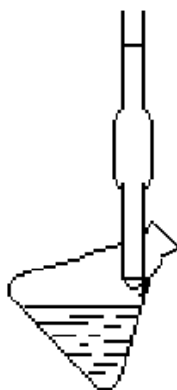
Для наполнения пипетки:

- нижний конец пипетки опустить *глубоко* в жидкость;
- втягивать жидкость при помощи груши, плотно приставленной к верхнему концу пипетки, или ртом (не желательно);
- жидкость набирают так, чтобы она поднялась на 2-3 см выше нуля;
- быстро закрывают верхнее отверстие *указательным* пальцем *правой* руки, придерживая в то же время пипетку *большим* и *средним* пальцами. Очень полезно указательный палец слегка увлажнить, так как влажный палец более плотно закрывает пипетку;
- ослабляют нажим указательного пальца, в результате чего жидкость будет медленно вытекать из пипетки,
- как только мениск жидкости окажется на одном уровне с «0», палец снова прижимают.

Для переноса отмеренного объема жидкости в другой сосуд необходимо:

- ввести пипетку внутрь сосуда, касаясь концом пипетки его стенки (рис.4);
- отнять указательный палец и дать *требуемому* объему жидкости свободно стекать по стенке сосуда;

- когда жидкость выльется, нужно подождать 5 секунд и вынуть пипетку



из сосуда.

Рис. 4. Выливание жидкости из пипетки.

При обращении со всеми видами пипеток нужно обязательно придерживаться следующих правил:

1. Пипетка *при отборе жидкости* должна находиться в *вертикальном положении*.
2. При установке мениска на уровне метки глаз наблюдателя должен быть расположен в *одной плоскости* с меткой (метки на передней и задней стенках должны при этом сливаться в одну).
3. **Капельку жидкости, оставшуюся в кончике пипетки, не следует выдувать**, так как она была принята во внимание при калибровании пипетки.

Бюретки – это градуированные стеклянные трубки (цена деления 0,01-0,1 мл) с оттянутым нижним концом.

Бюретки служат для **отмеривания точных** объемов растворов и добавления их небольшими порциями и отдельными каплями (**титрования**).

Бюретки бывают двух типов: с притертым краном и бескрановые с оттянутым концом, к которому посредством резиновой трубки присоединяют стеклянную трубку (носик бюретки). Для затвора жидкости внутри резиновой трубки бескрановых бюреток закладывают стеклянную бусину (рис. 5).

При работе с бюреткой:

1. Выбирают бюретку в соответствии с объемом раствора, применяемого в анализе.
2. Бюретку укрепляют *вертикально* на лабораторном штативе.
3. Бюретку заполняют жидкостью через воронку с коротким концом.
4. Открывают кран или зажим, чтобы заполнить раствором часть бюретки, расположенную ниже крана или зажима (это нужно сделать тщательно, чтобы в отводной части бюретки не оставалось пузырьков воздуха, так как в его присутствии объем жидкости будет определен неправильно).



Рис. 5.

Бюретка с резиновой насадкой и бусиной

Пузырек воздуха удаляют так:

- загибают носик бюретки *вверх* и *в сторону* от работающего и его соседей;
- нажимают на шарик в резиновой трубке и вытесняют раствором весь воздух (из носика начнет вытекать жидкость).

5. Бюретку следует заполнять так, чтобы в начале уровень жидкости был несколько выше нулевого деления шкалы (до 3-4 см). Затем, осторожно *нажимая на шарик* в резиновой трубке, устанавливают уровень жидкости на нулевое деление (уровень жидкости прозрачных растворов устанавливают по нижнему мениску, а непрозрачных - по верхнему).

При отсчете по бюретке глаз наблюдателя должен находиться точно в одной плоскости с уровнем жидкости. Отсчет делений **ведут сверху вниз**.

Мерные колбы – это плоскодонные колбы с длинным узким горлом, на котором наносится *кольцевая метка* (рис. 6). На колбе указан объем (25, 50 мл и др.), который заполняется при наполнении жидкостью до метки при 20°C.

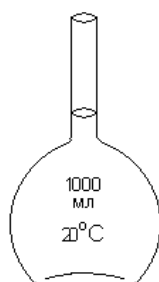


Рис. 6.

Мерная колба

Мерные колбы предназначены для приготовления растворов *точно заданной* концентрации.

Воду и др. жидкость наливают в мерную колбу до тех пор, пока мениск не достигнет уровня метки. Налить нужный объем жидкости сразу затруднительно, поэтому:

- наливают жидкость примерно на 1 см ниже метки;
- доводят объем до метки, добавляя жидкость из пипетки по каплям.

Методика выполнения титриметрического анализа

Оборудование: штатив для бюретки, бюретка, воронка, пипетки, колбы для титрования.

Реактивы: вода дистиллированная, исследуемый раствор, рабочий раствор, индикатор.

1. Наполнение бюретки рабочим раствором:

- бюретку ополаскивают дистиллированной водой;
- наливают через воронку рабочий раствор немного выше нулевого деления;
- пузырек воздуха из носика бюретки выгоняют, отогнув слегка носик вверх и нажимая при этом на шарик в резиновом шланге;
- вынимают воронку и, нажимая на шарик, медленно выпускают раствор из бюретки до тех пор, пока нижний край мениска раствора не окажется на уровне нулевого деления (отсчет делений производят так, чтобы *глаз* наблюдателя и *мениск* находились на одной *горизонтальной* линии).

2. Приготовление исследуемого раствора для титрования:

а) Если анализируемый объект – твердое вещество, то:

- навеску его растворяют в мерной колбе;
- доводят водой до метки и перемешивают;
- из мерной колбы отмеривают пипеткой требуемый объем раствора и переносят в колбы для титрования.

б) Если определяемое вещество находится в растворе, то:

- точный объем его переносят в мерную колбу, добавляют дистиллированной воды до метки и перемешивают;
- отбирают пробы в колбы для титрования.

3. Отмеривание раствора пипетками:

При титровании **анализируемый** раствор отмеривают пипеткой. Для этого:

- пипетку опускают в склянку с раствором почти до дна и набирают раствор немного выше метки;
- верхний конец пипетки быстро зажимают указательным пальцем;
- ослабляя нажим пальца, дают избытку раствора вытекать по каплям, чтобы мениск установился точно на уровне метки;
- осторожно (чтобы раствор не капал) подносят пипетку к колбе для титрования, в которую нужно перенести заданный объем раствора;
- открывают верхний конец пипетки, чтобы раствор свободно переливался в колбу. Когда из пипетки в колбу перельется *требуемый объем раствора*, вновь зажимают пипетку сверху указательным пальцем и оставшийся раствор в пипетке (если он остался) выливают в другую колбу.

Раствор, подлежащий титрованию, должен содержать индикатор и часто компоненты, которые создают определенную среду для протекания реакции или реагируют с определенным веществом, переводя его в форму, необходимую для титрования. Растворы этих компонентов так же отмеривают в колбу для титрования.

4.Проведение титрования:

- Бюретку укрепляют вертикально.
- Коническую колбу с исследуемым раствором, приготовленным для титрования, помещают на листе белой бумаги на основание штатива с бюреткой (кончик носика бюретки должен находиться на уровне горлышка колбы).
- Оттягивая *большим* и *указательным* пальцами *левой* руки резиновый шланг от шарика бюретки, добавляют титрант в колбу *небольшими порциями* (нельзя сжимать шланг ниже носика бюретки, так как после этого в носик попадает воздух).
- Одновременно с добавлением титранта *правой* рукой осторожно перемешивают *круговыми движениями* титруемый раствор в колбе.
- Вблизи точки эквивалентности раствор в месте попадания капли титранта на короткое время приобретает окраску, характерную для точки эквивалентности. Это служит признаком приближающегося конца титрования. Тогда титрант начинают добавлять по *одной* капле, хорошо перемешивая раствор в колбе.
- Как только зафиксируется стойкое (30 секунд) изменение окраски титруемого раствора, титрование прекращают и записывают показания бюретки (первое титрование служит для ориентировочного установления объема и его результат при расчетах не используют).
- Проводят титрование еще не менее *трех* раз. При этом каждый раз отмеривают из бюретки объем раствора, лишь немного *меньший результата* первого титрования. После этого точно дотитровывают раствор по каплям.
- Получив результаты нескольких титрований, определяют среднее арифметическое, которое и используют в дальнейших расчетах.

Реакции с переносом электронов в количественном анализе.

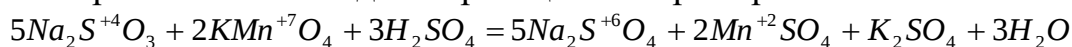
Оксидиметрия. Перманганатометрия.

Медико-биологическое значение: Окислительно-восстановительные реакции широко распространены в природе. Большинство химических реакций, лежащих в основе процессов жизнедеятельности, являются окислительно-восстановительными. По окислительно-восстановительному механизму работают многочисленные ферменты - цитохромы, каталаза, пероксидаза и др. В биохимическом и клиническом анализе, медицинских и санитарно-гигиенических исследованиях широко применяются аналитические методы, основанные на окислительно-восстановительных реакциях.

Методы количественного анализа в основе которых лежат окислительно-восстановительные реакции называются оксидиметрией.

В качестве рабочих растворов в оксидиметрии применяют растворы окислителей: KMnO_4 , I_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др., восстановителей: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, SnCl_2 , NaAsO_2 и др.

Молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей в оксидиметрии равны молярной массе вещества деленной на число $\bar{e}$, которые оно принимает или отдает в реакции. Например:



$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158}{5} = 31,6;$$

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{M}{2} = \frac{126}{2} = 63.$$

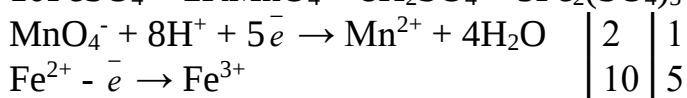
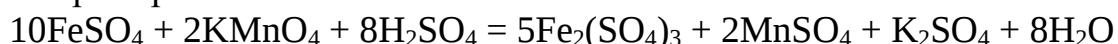
Методы оксидиметрии классифицируют в зависимости от окислителя или восстановителя, применяемого в рабочем растворе. Методы определения, связанные с применением в качестве рабочего раствора перманганата калия называется – перманганатометрией, йода – йодометрией, бихромата калия – хроматометрией. Методы оксидиметрии широко применяются в биологической химии и клиническом анализе.

Перманганатометрией называют метод объемного анализа, при котором рабочим раствором служит раствор перманганата калия KMnO_4 .

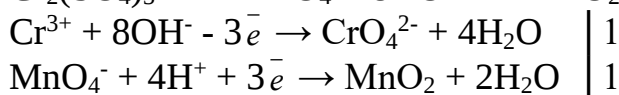
В процессе титрования анализируемого раствора малиново-фиолетовая окраска раствора перманганата обесцвечивается. Однако после достижения точки эквивалентности первая же избыточная капля раствора KMnO_4 окрашивает титруемую жидкость в бледно-малиновый цвет. Индикатором в данном случае является сам перманганат калия. Поэтому при перманганатометрических определениях посторонние индикаторы не добавляют.

Перманганат калия проявляет окислительные свойства и в кислой, и в щелочной (или нейтральной) среде. При титровании кислых растворов Mn^{+7} , входящий в состав KMnO_4 , восстанавливается до бесцветных катионов Mn^{2+} .

Например:



При титровании в щелочной или нейтральной среде Mn^{+7} восстанавливается только до Mn^{+4} , например, до диоксида марганца:



Образующийся MnO_2 представляет собой бурый осадок, присутствие которого в растворе затрудняет определение точки эквивалентности. Кроме того, окислительная активность перманганата калия в кислой среде гораздо выше, чем в щелочной. По этим соображениям титрование перманганатом калия чаще всего производят в кислых растворах.

Перманганатометрию используют не только для количественного определения восстановителей, но и окислителей. Восстановители, за редкими

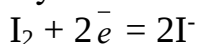
исключениями, определяют путем прямого титрования рабочим раствором KMnO_4 . Определяя окислители, пользуются способом обратного титрования, т.е. к анализируемому раствору окислителя приливают заведомый избыток вспомогательного раствора восстановителя с известным титром; затем остаток восстановителя оттитровывают раствором KMnO_4 и делают расчет.

Методом перманганатометрии определяют содержание мочевой кислоты в моче, Ca^{2+} в кровяной сыворотке, сахара в крови.

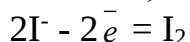
Оксидиметрия (продолжение). Йодометрия.

Медико-биологическое значение: Метод иодометрии - разновидность оксидиметрии, широко применяется в медицине и биологии. Лабораторная часть занятия закрепляет навыки объемно-аналитических определений, знакомит с новым методом оксидиметрии - иодометрией, который используется в биологических и санитарно-гигиенических исследованиях.

Сущность метода иодометрии. Атомы йода, как и других галогенов, обладают свойством отнимать электроны у веществ-восстановителей. Поэтому элементарный йод обычно ведет себя в реакциях как окислитель:



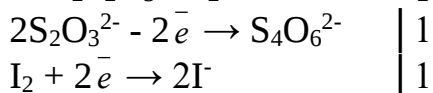
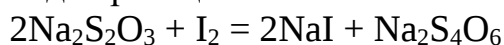
Анионы I^- , наоборот, легко отдают свои электроны веществам-окислителям и, следовательно, играют в реакциях роль восстановителей:



Эти свойства йода и его ионов I^- лежат в основе иодометрии.

Известно, что свободный йод окрашивает крахмал в синий цвет. Если к раствору какого-нибудь восстановителя прибавить крахмал и титровать йодом, то после достижения точки эквивалентности избыточная капля йода вызовет не исчезающую синюю окраску. Можно поступить и наоборот, т.е. к раствору йода в присутствии крахмала постепенно приливать восстановитель. В этом случае точку эквивалентности определяют по обесцвечиванию синей окраски.

Иодометрическое определение восстановителей широко применяют в объемном анализе. Например, при действии йодом на тиосульфат натрия происходит реакция

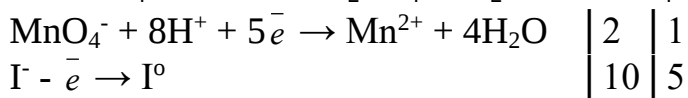
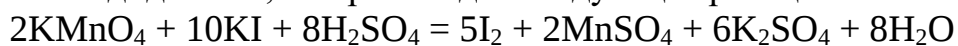


Молекула йода I_2 отнимает по одному электрону у двух ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и окисляет их до тетрагидрат-иона $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (аниона тетрагидратной кислоты $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$). Атомы йода восстанавливаются за счет этого до ионов I^- . Зная молярную концентрацию эквивалента раствора йода и затраченные на титрование объемы, вычисляют количество тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в анализируемой жидкости. С помощью рабочего раствора йода определяют также содержание других восстановителей: мышьяковистой, сернистой и сероводородной кислот, их солей, хлорида олова (II) SnCl_2 и др.

При иодометрическом определении окислителей поступают иначе. К исследуемому раствору прибавляют избыток иодида калия, из которого окислитель выделяет строго эквивалентное количество свободного йода.

Последний оттитровывают раствором восстановителя в присутствии крахмала и вычисляют содержание окислителя.

Если к подкисленному раствору перманганата калия, т.е. сильного окислителя, добавить иодид калия, то произойдет следующая реакция:



В ходе её перманганат окисляет ионы I^- до эквивалентного количества йода I_2 . Йод можно оттитровать таким восстановителем, как тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора KMnO_4 . Этот путь используют также и для определения других окислителей: «активного» хлора в хлорной извести, брома в природных водах, меди в её солях, рудах и сплавах, хрома в хроматах и дихроматах, марганца в его соединениях и т.п.

Таким образом, при иодометрических определениях применяют рабочий раствор йода I_2 для прямого титрования восстановителей и рабочий раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для определения окислителей (и для обратного титрования восстановителей).

Косвенный способ иодометрического определения окислителей и кислот называют *методом замещения*, так как при этом вещества, не взаимодействующие с рабочим раствором тиосульфата натрия, замещают эквивалентным количеством йода, который и титруют.

Преимущество иодометрических определений перед другими состоит в большей точности, которая обусловлена высокой чувствительностью используемого индикатора (крахмала). Однако иодометрия имеет и особенности, ограничивающие её применение.

Известно, что при повышении температуры йод улетучивается, синяя окраска крахмала, обусловленная присутствием молекул I_2 , исчезает при нагревании раствора. Поэтому иодометрические определения выполняют только на холоду. Горячие растворы непригодны для этих целей.

Недопустимо титрование йодом и сильнощелочных растворов. Взаимодействуя со щелочами (и карбонатами щелочных металлов), он образует соединения, не действующие на крахмал:



Кроме того, крахмал адсорбирует значительные количества йода и очень медленно отдает их в раствор. Поэтому, чтобы избежать ошибки при титровании йода тиосульфатом, крахмал прибавляют в самом конце, когда йода в растворе остается мало и бурая жидкость становится бледно-желтой.

Метод иодометрии используют при определении фермента пероксидазы, активного хлора в хлорной извести и анализе многих органических и неорганических лекарственных веществ: формалина, витамина С, калия перманганата и др.