Федеральное агентство по образованию

Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

**“РОСТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ”**

**химический факультет**

кафедра аналитической химии

**КУРСОВАЯ РАБОТА**

**«Определение фенола методом броматометрического титрования»**

Выполнил студент II курса 4 гр.

Мельниченко Д.В.

Научный руководитель

доцент Садименко Л.П.

Ростов-на-Дону

2006

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение……………………………………………………………...3
2. Теория броматометрического метода анализа…………………….4
3. Техника титрования…………………………………………………5
4. Достоинства и недостатки броматометрического метода………..6
5. Фенолы……………………………………………………………….7
6. Определение фенола………………………………………………...8
7. Список литературы…………………………………………………10

**Введение.**

Титриметрический метод анализа основан на изменении количества реагента строго определённой концентрации и известного состава в момент установления точки эквивалентности. Стремясь не пропустить точку эквивалентности, реактив прибавляют постепенно, по каплям. Примером может служить определение количества кислоты титрованием ее щелочью в присутствии индикатора, который способен изменять окраску, если после точки эквивалентности появился даже ничтожный избыток щелочи. Титриметрические методы отличаются высокой точностью и быстротой определения. В отличие от гравиметрических методов, они позволяют последовательно определять несколько компонентов.

Химические реакции, используемые в методах титриметрии, разнообразны. Все они, однако, относительно быстрые. Реактивы, используемые для титрования, должны быть устойчивы при хранении, к действию света и т.д. Реакцию можно использовать для титрования, если конечная точка титрования без особого труда обнаруживается химическими (с помощью индикатора – вещества способного менять цвет в этой точке) или физическими методами (измеряя силу тока, электродный потенциал и т.д.).

Довольно часто применяют, например, реакции, продуктом которых является малорастворимое соединение, - осадительное титрование. В качестве индикаторов помимо давно известных могут служить некоторые реагенты, первоначально предложенные для фотометрического определения соответствующих элементов. Так, для определения бария и сульфат-ионов путем осаждения сульфата бария успешно используют реагент нитхромазо, который был синтезирован сначала как фотометрический реагент.

Более важны для аналитической практики окислительно-восстановительные реакции. Кроме широко применяемых классических окислительно-восстановительных методов – перманганатометрии, броматометрии, цериметрии – предлагаются новые приемы. Методы окислительно-восстановительного титрования получили широкое развитие. Предложен, в частности, новый прием – ванадатометрия*,* основанный на использовании ванадата аммония в качестве окислителя, индикатором служит фенилантраниловая кислота. Разработан метод меркуроредуктометрии; исследованы окислительно-восстановительные индикаторы, главным образом различные аналоги фенилантраниловой кислоты.

Быстро развиваются комплексометрические методы титрования, в основу которых положены реакции комплексообразования. Известны они не один десяток лет, но особое значение методы эти получили в послевоенные годы. В 30-40-е годы швейцарский химик Г. Шварценбах показал, что этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) образует с ионами многих металлов устойчивые комплексы  постоянного состава,  причем реакции идут быстро. Под названием «комплексоны» ЭДТА и особенно ее натриевая соль были предложены как реагенты для маскирования ионов металлов и для комплексометрического титрования. Были подобраны индикаторы, в числе первых был описан мурексид и эриохром черный Т.

В подавляющем большинстве случаев для титрования используют водные растворы. Однако неводное титрование в органических или неводных неорганических растворителях сулит подчас большие возможности. Одна из главных причин – дифференциация свойств различных веществ в таких растворителях. Если, например, две кислоты в воде полностью диссоциированы и титруются одновременно, то в правильно подобранном неводном растворителе их можно титровать раздельно. Общая теория неводного титрования с позиций теории растворов была разработана Н.А.Измайловым. Неводному титрованию посвящено немало работ, особого внимания заслуживает монография А.П. Крешкова «Кислотно-основное титрование в неводных растворах».

Титриметрические методы просты и доступны. Пипетки, бюретки, мерные колбы, конические колбы для титрования – вот почти весь немудреный набор оборудования. Однако разработано и разрабатываются много инструментальных методов. Прежде всего это касается фиксации конечной точки титрования: физико-химические и физические методы позволяют делать это объективно. Обычный прием едва ли не в любой лаборатории – потенциометрическое титрование. Развиты и применяются методы амперометрического титрования. Есть и другие способы определения конечной точки, включая самые современные – с использованием ионоселективных электродов. Несколько особый случай – титрование с использованием радиоизотопов (радиометрическое титрование). Инструментализация имеет и другую цель: автоматизировать операции. Не слишком сложный титратор позволяет проводить массовые определения с большой производительностью.

**Теория броматометрического метода анализа.**

Для титрования неорганических и органических соединений в прак­тике аналитической химии используют бром и бромат калия. Бромат является более сильным окислителем по сравнению с бромом

()



поэтому в качестве титранта преимущественно применяют раствор бромата.

Титрование стандартным раствором бромата основано на окислении восстановителей — олова(II), мышьяка(III), сурьмы(III), селена(IV), гидроксиламина, производных гидразина и т. п. в кислой среде



и может быть осуществлено прямым и обратным методами. Наряду с реакциями окисления — восстановления в присутствии бромидов наблюдаются также реакции присоединения брома и замеще­ние бромом, который образуется в процессе взаимодействия бромата с бромидом в кислой среде:



Поэтому очень часто титрование производят раствором смеси бромата и бромида калия в отношении 1:5.

В методе прямого титрования определение точки эквивалентности осуществляют визуально по изменению окраски титруемого раствора, индикаторным методом (органические азокрасители) и инструменталь­ными методами. В методе обратного титрования конечную точку титрования опреде­ляют, как правило, индикацией конца титрования избытка брома в при­сутствии индикатора — крахмал-иодид.

**Техника титрования.**

Титрование проводят в кислой среде в присут­ствии хлористоводородной или серной кислоты, способствующих мгно­венному выделению брома. Во многих случаях для улучшения растворимости анализируемого продукта наряду с водой применяют и неводные растворители (безвод­ную уксусную кислоту, спирты и др.). Во избежание улетучивания сво­бодного брома титрование, как правило, проводят при комнатной температуре, а иногда и при 0°С. В особых случаях медленно протекающих реакций окисления — восстановления прибегают к нагреванию титруе­мого раствора до 40 — 70 °С. Для предотвращения потерь брома титрова­ние проводят в конических колбах, снабженных стеклянными притер­тыми пробками. Для ускорения реакций в титруемый раствор добавляют катализаторы: сульфат марганца или ртути (II), молибдат натрия и др.

В методах обратного титрования очень часто прибегают к поста­новке холостого опыта для того, чтобы уточнить, какое количество стан­дартного раствора титранта расходуется на титрование определенного объема реагента.

При титровании избытка брома добавляют иодид калия, реагирую­щий с бромом с выделением йода, который оттитровывают стандартным раствором тиосульфата в присутствии индикатора — крахмала.

Рабочий раствор броматометрии — бромат калия — обычно готовят по точной навеске его кристаллической соли. Препарат КВrО3 получается достаточно чистым после перекристаллизации из воды и высушивания при 150...180°С. Титр раствора бромата иногдапроверяют йодометрическим методом, добавляя KI к от­меренному объему бромата и титруя выделившийся йод тиосуль­фатом натрия. Водные растворы бромата калия устойчивы не­определенно долго. В практике используют также бромат-бро-мидные нейтральные растворы, содержащие бромат калияточно известной концентрации и примерно пятикратный избыток бро­мида калия. При подкислении такой раствор выделяет свобод­ный бром в количестве, эквивалентном взятому количеству бро­мата.

Кроме того, броматометрию применяют для определения многих других неорганических и органических соединений: фенолов и их произ­водных, аминов, аскорбиновой кислоты, 8-оксихинолина (и осаждаемых этими соединениями ионов: Мg2+, А13+, В13+, Fе3+, In3+ и др.), тиомочевины, меркаптанов и т. п.

Широкое применение в броматометрических определениях получила способность свободного брома вступать в реакцию замещения, присоединения и окисления-восстановления с некоторыми органическими соединениями по точному стехиометрическому уравнению без образования каких-либо побочныхпродуктов. Та­ким образом можно отметить два основных типа броматометрических определений. В реакциях первого типа непосредственно используется реакция броматас определяемым восстановителем, а в реакциях второго типа участвует свободный бром, выделяю­щийся при взаимодействии бромата с бромидом. В реакциях первого типа также не исключается образование сво­бодного брома как промежуточного продукта реакции,- однако в таких реакциях бромид калия вреагирующую систему не вводят.



C6H5OH + 3Br2  3HBr + C6H2Br3OH



H2C=CH2 + Br2  H2CBr-CBrH2



Индикаторами броматометрии являются азокрасители, такие, как метиловый оранжевый или метиловый красный. В точке экви­валентности происходит необратимое окисление индикатора с об­разованием бесцветных продуктов. Азокрасители могут окислять­ся непосредственно броматом, поэтому перед точкой эквивалент­ности обычно вновь добавляют несколько капель индикатора, который обесцвечивается в точке эквивалентности. Обратимо изменяют свою окраску при проведении броматометрических определений *n*-этоксихризоидин, -нафтофлавон, хинолиновый желтый и др.



**Достоинства и недостатки броматометрического метода.**

Броматометрический метод отличается рядом достоинств по сравнению с дру­гими методами.

1. Бромат-бромидные растворы можно применять не только для определения восстановителей и окислителей, но и для анализа органиче­ских ненасыщенных, ароматических и гетероциклических соединений, а также для косвенного определения разнообразных ионов, осаждаемых в виде нерастворимых в воде соединений, например в виде оксихинолятов.

2. В отличие от стандартных растворов йода или брома, применяе­мых для анализа тех же соединений, растворы бромата калия устойчивы и не меняют своего титра в течение продолжительного времени. Поэтому при пользовании броматом получаются более надежные результаты ана­лиза.

3. При введении в бромат-бромидную смесь ионов ртути (II) увели­чивается потенциал системы бром — бромид благодаря образованию устойчивых комплексных ионов [HgBr4]2-; случае пре­вышает . При этом происходит окисление таких ионов и соединений, которые в отсутствие ионов ртути не окисляются бромат-бромидной смесью. Например, хром (III) легко окисляется до хрома (VI) в присутствии ионов ртути (II).



Броматометрический метод имеет также ряд недостатков.

1. Вода, присутствующая в растворе или образующаяся в процессе титрования неводных растворов, мешает определению многих органиче­ских соединений.

2. Окисление некоторых органических соединений сопровождается нежелательными побочными реакциями гидролиза, замещения и присо­единения, вызываемыми действием ионов воды и брома.

3. В ряде случаев реакции бромата калия с органическими веще­ствами протекают не в строго стехиометрических отношениях, что при­водит к искажению конечных результатов анализа.

**Фенолы.**

Фенолы — производные бензола с одной или несколькими гид-роксильными группами. Их принято делить на две группы — летучие с паром фенолы (фенол, крезолы, ксиленолы, гваякол, тимол) и нелетучие фенолы (резорцин, пирокатехин, гидрохинон, пирогаллол и другие многоатомные фенолы).

Фенолы в естественных условиях образуются в процессах метаболизма водных организмов, при биохимическом распаде и трансформации органических веществ. Фенолы являются одним из наиболее распространенных за­грязнений, поступающих в поверхностные воды со стоками пред­приятий нефтеперерабатывающей, лесохимической, коксохими­ческой, и др. В сточных водах этих предприятий содержание фенолов может превосходить 10—20 г/л при весьма разнообразных сочетаниях.

В поверхностных водах фенолы могут нахо­диться в растворенном состоянии в виде фенолятов, фенолят-ионов и свободных фенолов. Фенолы в водах могут вступать в реак­ции конденсации и полимеризации, образуя сложные гумусоподобные и другие довольно устойчивые соединения

Хлорирование фенолсодержащих вод при водоочистке приводит к образованию хлорфенолов (фенола, о- и м-крезолов и др.), которые даже при концентрации 1 мкг/л при­дают воде неприятный запах и вкус. Спуск в водоемы и водотоки фенольных вод резко ухудшает их общее санитарное состояние, оказывая влияние на живые ор­ганизмы не только своей ядовитостью, но и значительным изме­нением режима биогенных элементов и растворенных газов (О2, С02).

В токсикологическом и органолептическом отношении фенолы неравноценны. Летучие с паром фенолы более токсичны и обла­дают более интенсивным запахом при хлорировании, чем неле­тучие фенолы. Наиболь­шей токсичностью отличается гидрохинон, затем по уменьшению токсичности следуют нафтепы, кспленолы, пирокатехин, крезолы, фенол, резорцин, пирогаллол, флороглюцин. Токсикологические пороговые концентрации фенолов состав­ляют несколько миллиграммов в литре, органолептические значи­тельно ниже и для различных фенолов отличаются более чем в 1000 раз. Поэтому большое практическое значение имеет суммарное содержание фенолов.

**Определение фенола.**

Большое практическое применение имеет броматометрическое определение фенола. Определение фенола основано на том, что в анализируемый раствор вводится избыток бромат-бромидной смеси, которая в кислой среде выделяет свободный бром:



Образующийся бром реагирует с фенолом:

С6Н5ОН + ЗВг2 С6Н2Вг3ОН + 3HBr



При добавлении к этому раствору иодида калия избыточный, не прореагировавший бром окисляет иодид до йода, который титруют стандартным раствором тиосульфата натрия:

Br2 + 2I = 2Br + I2



I2 + 2S2O = 2I + S4O



Реактивы:

1. Тиосульфат натрия 0,02 М раствор (или стандартизированный)[[1]](#footnote-1)\*

2. Бромат-бромидная смесь.

3. Серная кислота 1М раствор

4. Крахмал, 0,5% раствор

5. Иодид калия, KI (к)

Посуда:

1. Колба мерная 500 мл
2. Колба коническая 250-300 мл
3. Мерный цилиндр 20 мл
4. Пипетки 20 и 25 мл
5. Бюретка 25 мл

Выполнение работы.

Бромат-бромидный раствор можно приготовить по навеске: 0,334 г KBrO3 и 1,2 KBr растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки в мерной колбе вместимостью 500 мл, в этом случае концентрация приблизительно равна 0,024 М. Для получения такой же концентрации раствор можно приготовить из фиксанала KBrO3 –KBr 0,1 Н но в этом случае содержимое запаянной ампулы нужно растворить в 4 л дистиллированной воды.

Для анализа отбирают аликвоту (10 мл) раствора, содержащего 0,02-0,4 г/л фенола[[2]](#footnote-2)\*\*, пипеткой в коническую колбу для титрования. Прибавляют 12 мл (пипеткой) бромат-бромидной смеси, 10 мл 1М раствора серной кислоты, закры­вают пробкой и оставляют на 30 мин. Затем прибавляют 1 г иодида калия, взвешенного на технических весах, и снова закрывают пробкой. Через 5 мин титруют выделившийся йод раствором тио­сульфата натрия, прибавляя в конце титрования, когда окраска раствора станет светло-желтой, 2—3 мл раствора крахмала. Тит­рование продолжают до исчезновения синей окраски раствора. Проводят три титрования и рассчитывают средний объем V1из сходящихся результатов.

Определение общей массы брома, выделяющейся из бромат-бромидного раствора, выполняют следующим образом.

В чистые конические колбы приливают дистиллированную воду в том же объеме, в каком был взят анализируемый раствор, прибавляют 25 мл (той же пипеткой) бромат-бромидный раствор, 10 мл 1М раствора серной кислоты, закрывают пробкой, выдерживают 30 мин, прибавляют 1 г иодида калия и также через 5 мин оттитровывают выделившийся иод тиосульфатом натрия. Титрование повторяют три раза, находят средний результат V2.

Рассчитывают концентрацию (мг/л) фенола:



где *m* (1/6С6Н5ОН) — молярная масса эквивалента фенола; Vпр — объем пробы, взятый для анализа.

Результаты эксперимента:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| V1, *мл* | 1,45 | 1,40 | 1,40 |
| V2, *мл* | 15,4 | 15,3 | 15,3 |

С1= *(мг/л)*



С2= *(мг/л)*



С3= *(мг/л)*



Математическая обработка результатов (*P=0,95 tp, n-1=4,30* *при n=3*)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| , *мг/л* |  |  |  |  | *мг/л* |
| 402,41 |  | 0,96 |  |  |  |
| 400,97 | 401,45 | 0,48 | 0,831 | 2,06 | 401,452,06 |
| 400,97 |  | 0,48 |  |  |  |

На основании данного эксперимента можно сделать вывод о том, что метод броматометрического определения фенола вполне точный, т.к. были получены результаты, удовлетворяющие исходному условию. Оценка данных эксперимента методом математической обработки показала, что погрешность, связанная с различными факторами, присутствует только в третьем знаке после запятой, что допустимо для данного определения.

Важно также отметить, что данный метод достаточно быстрый (~50 мин), простой и не требует больших расходов.

**Список литературы**

1. В.Н. Алексеев «Количественный анализ», изд. «Химия», 1972.

2. А.П. Крешков «Основы аналитической химии», том 2,

изд. Москва, 1976.

3. В.П. Васильев «Аналитическая химия. Гравиметрический и титриметри-

ческий анализ», изд. Москва «Высшая школа», 1989.

4. Статья А.В. Бугаевского «Титриметрические методы».

1. \* При проведении данного анализа использовался стандартизированный раствор тиосульфата натрия с C=0,0184 М [↑](#footnote-ref-1)
2. \*\* В условиях данного эксперимента анализировался раствор содержащий 0,4009 г/л фенола [↑](#footnote-ref-2)