Метод окислительно-восстановительного титрования

- Методы окислительно-восстановительного титрования

Окислительно-восстановительное титрование

– использует реакции, протекающие с изменением степени окисления реагирующих веществ.

- **Классификация методов Red-Ox-метрии и способы титрования**
- Окислительно-восстановительное титрование или редоксиметрия (от латинского oxydatio – окисление и reductio – восстановление) основано на реакциях окисления-восстановления. Если титрант – окислитель, то титрование называют окислительным (оксидиметрия). Если титрант – восстановитель, то титрование восстановительное (редуктометрия)

Методы окислительно-восстановительного титрования

- Перманганатометрия

  $KMnO_4$ (безиндикаторный);

- Иодометрия

  I_2 , $Na_2S_2O_3$ (индикатор - крахмал);

- Хроматометрия

  $K_2Cr_2O_7$ (индикатор - дифениламин);

- Броматометрия $KBrO_3$ (индикаторы - метиловый оранжевый, метиловый красный).

Схемы основных реакций, используемых в Red-Ox-метрии

$$I_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow NaI + Na_2S_4O_6$$

$$2S_2O_3^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow S_4O_6^{2-}$$

$$Na_2C_2O_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + CO_2 + K_2SO_4 + Na\ SO_4 + H_2O$$

$$C_2O_4^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow 2CO_2$$

$$K_2Cr_2O_7 + KI + HCl \rightarrow CrCl_3 + I_2 + KCl + H_2O$$

$$KI + H_2SO_4 + KMnO_4 \rightarrow I_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$Na_2AsO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_3AsO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$SO_2 + I_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HI$$

$$CuSO_4 + KI \rightarrow CuI + I_2 + K_2SO_4$$

$$KClO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow KCl + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$$K_2CrO_4 + \underset{\text{Соль Мора}}{(NH_4)_2Fe(SO_4)_2} + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + \ldots$$

$$Na_2SeO_3 + KBrO_3 \rightarrow KBr + Na_2SeO_4$$

$$KBrO_3 + NaAsO_2 \rightarrow KBr + NaAsO_3$$

$$H_2O_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$MnO_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

$$Cl_2 + KI \rightarrow KCl + I_2$$

$$H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + O_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$K_2SeO_3 + KBrO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + K_2SeO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$As_2O_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + HCl$$

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$Na_2S + I_2 \rightarrow NaI + S$$

$$H_2S + I_2 \rightarrow HI + S$$

- Каждую окислительно-восстановительную реакцию можно представить как сумму двух полуреакций. Одна реакция отражает превращение окислителя, а вторая – восстановителя:
- $Ox_1 + ne^- = Red_1$
  $Red_2 - ne^- = Ox_2$
- Молярная масса эквивалента окислителя или восстановителя в реакции зависит от числа принятых или отданных одной молекулой окислителя (восстановителя) электронов. Молярная масса эквивалента окислителя (восстановителя) равна произведению фактора эквивалентности данного вещества на его молярную массу:

- $M(f_{экв}(B)B) = f_{экв}(B)\,M(B)$,

  где $M(f_{экв}(B)B)$ – молярная масса эквивалента вещества B

  M (B) – молярная масса вещества B

  $f_{экв}(B)$ – фактор эквивалентности вещества.

  $f_{экв}(B) = 1/n$,

  n – число электронов, принятых или отданных одной молекулой окислителя (восстановителя) в данной реакции.

- **Требования к реакциям в Red-Ox-метрии**
- К реакциям, применяемым в окислительно-восстановительном титровании, предъявляются следующие требования:

  а) Реакции должны протекать до конца, являться необратимыми, не сопровождаться побочными процессами.

  б) В ходе реакции должны образовываться продукты определенного известного состава.

  в) Реакции должны протекать быстро.

  г) Должна быть возможность фиксировать точку эквивалентности.

- К недостатком окислительно-восстановительных реакций в большинстве случаев относится их невысокая скорость, что затрудняет процесс титрования.
- Для ускорения реакций применяют нагревание. Если нагревание использовать нельзя (вещество разлагается или улетучивается), то увеличивают концентрацию вещества или используют катализаторы.

- Редокс-титрование может быть выполнено различными способами: прямое титрование, обратное титрование и заместительное титрование.
- **Окислительно-восстановительные индикаторы**
- Для определения точки эквивалентности в Red-Ox-метрии используют различные индикаторы:
- 1) Окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы), изменяющие цвет при изменении окислительно-восстановительного потенциала сис темы.

- 2) Специфические индикаторы, изменяющие свой цвет при появлении избытка титранта или исчезновении определяемого вещества. Специфические индикаторы применяют в некоторых случаях.
- Так крахмал – индикатор на присутствие свободного йода, вернее трииодид-ионов I^-_3. В присутствии I^-_3 крахмал при комнатной температуре синеет.

- Редокс-индикаторы делятся на: обратимые и необратимые.
- Обратимые индикаторы – обратимо изменяют свой цвет при изменении потенциала системы. Необратимые индикаторы – подвергаются необратимому окислению или восстановлению, в результате чего цвет индикатора изменяется необратимо.
- Редокс-индикаторы существуют в двух формах окисленной ($Ind_{окисл.}$) и восстановленной ($Ind_{восст.}$), причем цвет одной формы отличается от цвета другой.

- **Перманганатометрия**
- В сильнокислой среде перманганат-ионы обладают высоким окислительно-восстановительным потенциалом, восстанавливаясь при этом до Mn(II).
- Поэтому перманганат калия применяют для определения многих восстановителей.
- Окисление восстановителей можно проводить в различных средах.
- Перманганат калия в кислой среде восстанавливается до ионов Mn^{2+}, в нейтральной – до марганца(IV) или диоксида марганца MnO_2, в щелочной среде – до марганца(VI) или манганата калия K_2MnO_4.

- В методе перманганатометрии титрование чаще проводят в кислой среде:
  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
  $E^0 = 1{,}51$ В; $M(1/5\ KMnO_4) = 31{,}608$ г/моль

- Поскольку в данной полуреакции участвуют 5 электронов, то фактор эквивалентности перманганат-иона равен $1/z=1/5$.

- Реже используют титрование в нейтральной среде:
  $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$
  $E^0 = 0{,}60$ В; М (1/3 $KMnO_4$) = 52,68 г/моль
- Перманганат-ион восстанавливается до диоксида марганца MnO_2 . Фактор эквивалентности MnO_4^- равен 1/z=1/3.
- При титровании перманганатом не применяют индикаторы, так как титрант сам окрашен и является чувствительным индикатором: 0,1 мл 0,01 М раствора $KMnO_4$ окрашивает 100 мл воды в бледно-розовый цвет.

- В то время как при титровании в кислой среде образуются бесцветные ионы Mn2+, в щелочной или нейтральной среде выпадает темно-бурый осадок, затрудняющий фиксирование точки эквивалентности по окраске небольшого избытка перманганата.
- В качестве рабочего раствора в методе перманганатометрии применяют 0,02 н – 0,05 н растворы KMnO4.
- Использование перманганата калия дает возможность фиксировать точку эквивалентности без применения индикатора, т. к. добавление лишь одной капли избытка стандартного раствора KMnO4 окрашивает титруемый раствор в розовый цвет.

- Рабочий раствор $KMnO_4$ нельзя готовить путем взятия точной навески и растворения ее в определенном объеме воды. Обычно берут приблизительную навеску $KMnO_4$ и приготовленный раствор стандартизируют.
- Для стандартизации раствора перманганата калия применяют $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, $Na_2C_2O_4$, As_2O_3, $K_4[Fe(CN)_6]$, металлическое железо и некоторые другие вещества. Наиболее удобны как установочные вещества щавелевая кислота и ее соли, т. к. они могут быть легко очищены от примесей перекристаллизацией из водных растворов.

- Методом перманганатометрии можно определять:
- Восстановители (методом прямого титрования): низкозарядные ионы, способные давать соединения высших степеней окисления (Fe2+, Sn2+, Ti3++, Cr2+ и др.);
- отрицательно заряженные ионы неметаллов (S2-, I-, Br-); комплексные анионы-восстановители (SCN - , CN -, SO3 2-, S2O32-, NO2-, C2O42- и др.).
- Окислители (методом обратного титрования):NO3- , C2O82-, Cr2O72-, MnO2,PbO2 и др.
- Вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами (методом косвенного титрования) : Ca2+-, Bi3+-, Zn2+-ионы и др.

- **Приготовление 0,1 н. (0,05 н.) раствора перманганата калия**
- Титрованный раствор перманганата калия по точной навеске кристаллического $KMnO_4$ приготовить нельзя, так как в нем всегда содержится некоторое количество MnO_2 и других продуктов разложения. Поэтому раствор перманганата калия относится к вторичным стандартным растворам. Первоначально готовят раствор $KMnO_4$, концентрация которого приблизительно равна необходимой концентрации.

- Навеску берут на технохимических весах несколько больше расчетной величины. Так как $KMnO_4$ является сильным окислителем и изменяет свою концентрацию в присутствии различных восстановителей, то приготовленный раствор перманганата калия выдерживают 7–10 дней в темном месте для того, чтобы прошли все окислительно-восстановительные процессы с примесями, содержащимися в воде. Затем раствор фильтруют.
- Только после этого концентрация раствора становится постоянной и его можно стандартизировать по щавелевой кислоте или по оксалату аммония.

- Растворы $KMnO_4$ следует хранить в бутылях из темного стекла. Приготовленный таким способом раствор перманганата калия с молярной концен трацией эквивалента 0,05 моль/л и выше не изменяет свой титр довольно продолжительное время.

- **Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте или оксалату аммония (натрия)**
- Способ определения основан на окислении щавелевой кислоты перманганат-ионами в кислой среде:
  $5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$
- При этом полуреакции окисления и восстановления имеют вид:
  $H_2C_2O_4 - 2e^- = 2CO_2 + 2H^+$
  $MnO_2^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$
  Тогда $f_{экв}$ $(H_2C_2O_4) = 1/2$; $f_{экв}$ $(KMnO_4) = 1/5$

- При комнатной температуре эта реакция протекает медленно. И даже при повышенной температуре скорость ее невелика, если она не катализирована ионами марганца(II).
- Нагревать кислоту выше 70-80 °С нельзя, так как при этом часть кислоты окисляется кислородом воздуха:

$$H_2C_2O_4 + O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O_2$$
$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

- Реакция взаимодействия перманганата калия со щавелевой кислотой относится к автокаталитическим реакциям. Реакция окисления щавелевой кислоты протекает в несколько стадий. Первые капли перманганата калия даже в горячем растворе обесцвечиваются очень медленно. Для ее начала необходимо присутствие в растворе хотя бы следов Mn^{2+}:

1. $MnO_4^- + MnC^+O_4 \rightarrow MnO_4^{2-} + MnC_2O_4^+$

- Образовавшийся манганат-ион MnO_4^{2-} в кислом растворе быстро диспропорционирует:
- 2. Mn (VI) + Mn (II) = 2 Mn (IV)
- 3. Mn (IV) + Mn(II) = 2Mn (III)
- Марганец (III) образует оксалатные комплексы состава $[Mn(C_2O_4)_n]^{(3-2n)+}$, где n = 1,2,3; эти комплексы медленно разлагаются с образованием Mn^{2+} и CO_2

- Таким образом, пока в растворе не накопится в достаточных концентрациях марганец (II), реакция между MnO_4^- и $C_2O_4^{2-}$ протекает медленно. Когда концентрация марганца(II) достигает определенной величины, реакция начинает протекать с большой скоростью.

Интенсивная окраска раствора перманганата калия осложняет измерение объемов титранта в бюретке. На практике удобно за уровень отсчета принимать по верхность жидкости, а не нижнюю часть мениска.

- Для установки концентрации (титра или молярной концентрации эквивалентов) стандартного раствора перманганата калия рассчитывают навеску щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ или оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$, необходимую для приготовления раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л (или 0,05 н.). Рассчитанное количество кислоты (или соли) взвешивают на аналитических весах.
- Взвешенную массу кислоты (или соли) растворяют в воде в мерной колбе, раствор тщательно перемешивают. Затем титруют раствор $KMnO_4$.

- Расчет концентрации перманганата калия во всех случаях проводят на основании закона эквивалентов:
  $N\ (1/2\ H_2C_2O_4) = n\ (1/5\ KMnO_4)$
  Тогда $C\ (1/2\ H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V\ (H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = C\ (1/5\ KMnO_4) \cdot V\ (KMnO_4)$
- Поскольку ион MnO^-_4 является сильным окислителем (особенно в кислой среде), то метод перманганатометрии применяется для определения различных восстановителей таких как: H_2O_2, Fe^{2+}, NO^-_2, некоторых органических веществ.