

Метод окислительно- восстановительного титрования

- **Методы окислительно-восстановительного титрования**

Окислительно-восстановительное титрование

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

- **Классификация методов Red-Ох-метрии и способы титрования**
- Окислительно-восстановительное титрование или редоксиметрия (от латинского *oxidatio* – 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**

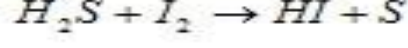
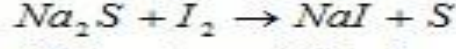
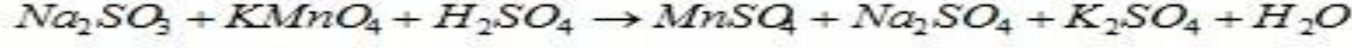
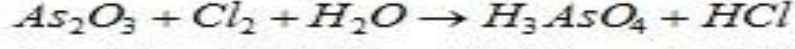
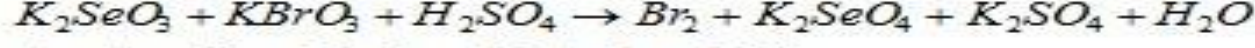
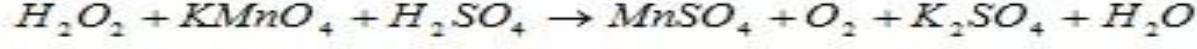
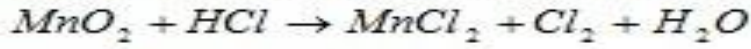
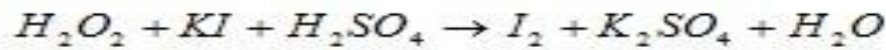
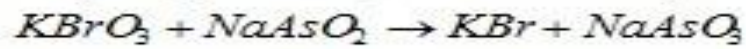
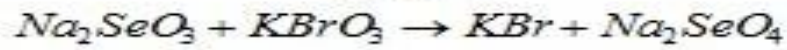
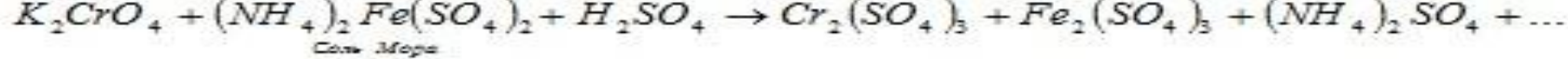
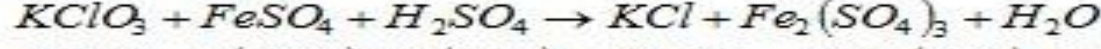
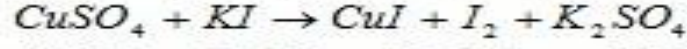
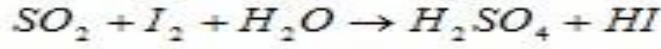
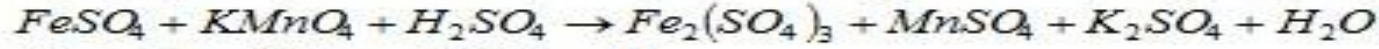
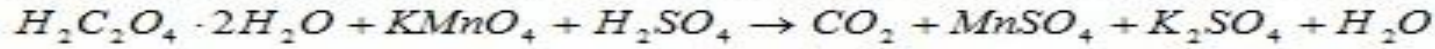
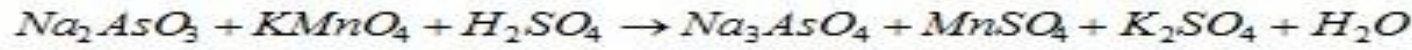
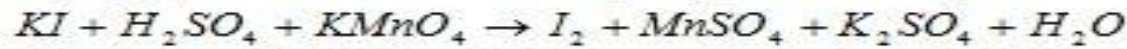
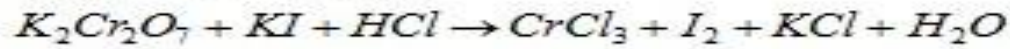
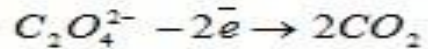
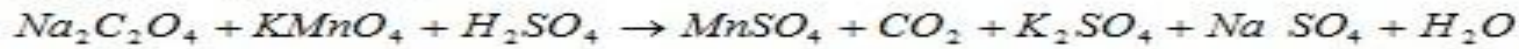
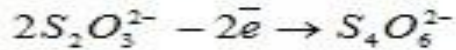
I_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (индикатор - крахмал);

- **Хроматометрия**

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (индикатор - дифениламин);

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

Схемы основных реакций, используемых в Red-Ox-метрии



- Каждую окислительно-восстановительную реакцию можно представить как сумму двух полуреакций. Одна реакция отражает превращение окислителя, а вторая – восстановителя:
- $$\text{Ox}_1 + ne^- = \text{Red}_1$$
$$\text{Red}_2 - ne^- = \text{Ox}_2$$
- 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:

• $M(f_{\text{ЭКВ}}(B)B) = f_{\text{ЭКВ}}(B) M(B),$

где $M(f_{\text{ЭКВ}}(B)B)$ – молярная масса эквивалента вещества B

$M(B)$ – молярная масса вещества B

$f_{\text{ЭКВ}}(B)$ – фактор эквивалентности вещества.

$$f_{\text{ЭКВ}}(B) = 1/n,$$

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 системы.

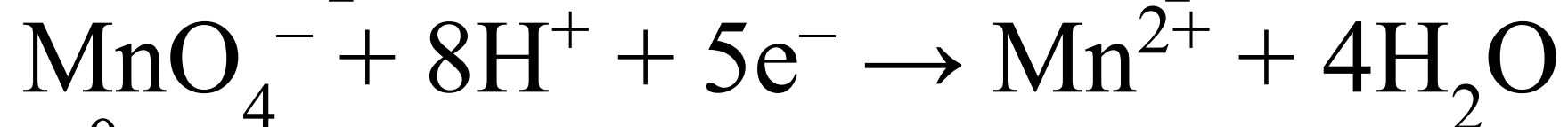
- 2) Специфические индикаторы, изменяющие свой цвет при появлении избытка титранта или исчезновении определяемого вещества. Специфические индикаторы применяют в некоторых случаях.
- Так крахмал – индикатор на присутствие свободного йода, вернее трийодид-ионов I_3^- . В присутствии I_3^- крахмал при комнатной температуре синееет.

- 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 ($\text{Ind}_{\text{окисл}}$) и восстановленной ($\text{Ind}_{\text{восст.}}$), причем цвет одной формы отличается от цвета другой.

•Перманганатометрия

- В сильноокислой 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:



$$E^0 = 1,51 \text{ В}; M(1/5 \text{ KMnO}_4) = 31,608 \text{ г/моль}$$

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

- Реже используют титрование в нейтральной среде:
$$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$$
$$E^0 = 0,60 \text{ В}; M(1/3 \text{ KMnO}_4) = 52,68 \text{ г/моль}$$
- 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 Mn^{2+} , 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 $KMnO_4$.
- Использование перманганата калия дает возможность фиксировать точку эквивалентности без применения индикатора, т. к. добавление лишь одной капли избытка стандартного раствора $KMnO_4$ 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 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 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 (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{2+} и др.);
- отрицательно заряженные ионы неметаллов (S^{2-} , I^- , Br^-); комплексные анионы-восстановители (SCN^- , CN^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.).
- Окислители (методом обратного титрования): NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_2 , PbO_2 и др.
- Вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами (методом косвенного титрования) : Ca^{2+} , V^{3+} , Zn^{2+} -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 бутылках из темного стекла. Приготовленный таким способом раствор перманганата калия с молярной концентрацией 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:

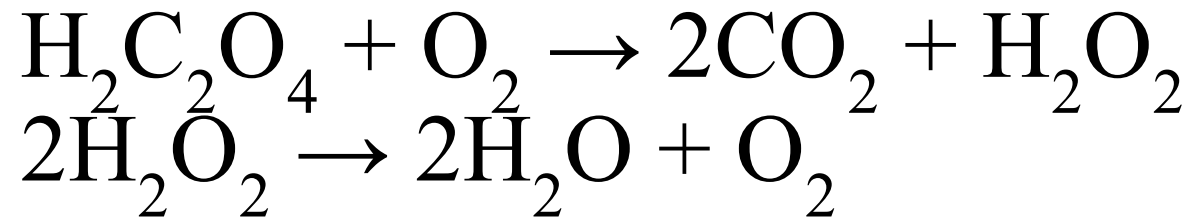
$$5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$$
- При этом полуреакции окисления и восстановления имеют вид:

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 2e^- = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$$

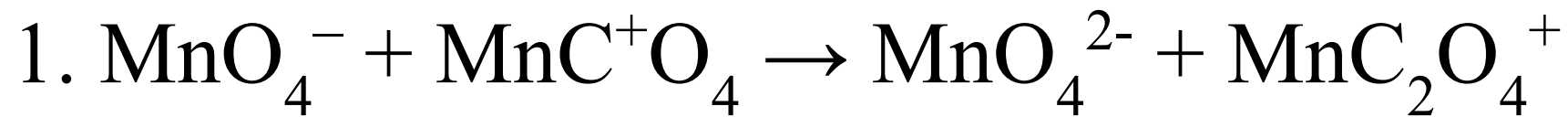
$$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$$

Тогда $f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2$; $f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$

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



• 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+} :



- Образовавшийся манганат-ион MnO_4^{2-} в кислом растворе быстро диспропорционирует:
- 2. $\text{Mn (VI)} + \text{Mn (II)} = 2 \text{Mn (IV)}$
- 3. $\text{Mn (IV)} + \text{Mn(II)} = 2\text{Mn (III)}$
- Марганец (III) образует оксалатные комплексы состава $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{(3-2n)+}$, 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 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 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 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 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:

$$N \left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \right) = n \left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4 \right)$$
Тогда $C \left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \right) \cdot V \left(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \right) = C \left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4 \right) \cdot V \left(\text{KMnO}_4 \right)$
- 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.

