

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Красноярский государственный медицинский университет
имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого» Министерства
здравоохранения Российской Федерации

Окислительно- восстановительные методы

к.п.н. Агафонова И.П.

Окислительно-восстановительное титрование -

группа титриметрических методов анализа, основанных на использовании окислительно-восстановительных реакций.



Метод - фармакопейный, включен во все известные Фармакопеи


Окислительно-восстановительное титрование

оксидиметрическое

титрант - ОКИСЛИТЕЛЬ

редуктометрическое

титрант - ВОССТАНОВИТЕЛЬ

- 
- вещества, используемые в качестве титрантов в окислительно-восстановительном титровании должны быть сильными окислителями и восстановителями,
 - титрант должен реагировать только с определяемым веществом, и реакция между ними должна протекать стехиометрично;
 - реакция, используемая в прямом титровании, должна протекать с приемлемой скоростью;
 - должен существовать способ обнаружения конечной точки титрования.

Окислительно-
восстановительное
титрование

перманганатометрия

броматометрия

нитритометрия

дихроматометрия

иодометрия

ИНДИКАТОРЫ

Специфические

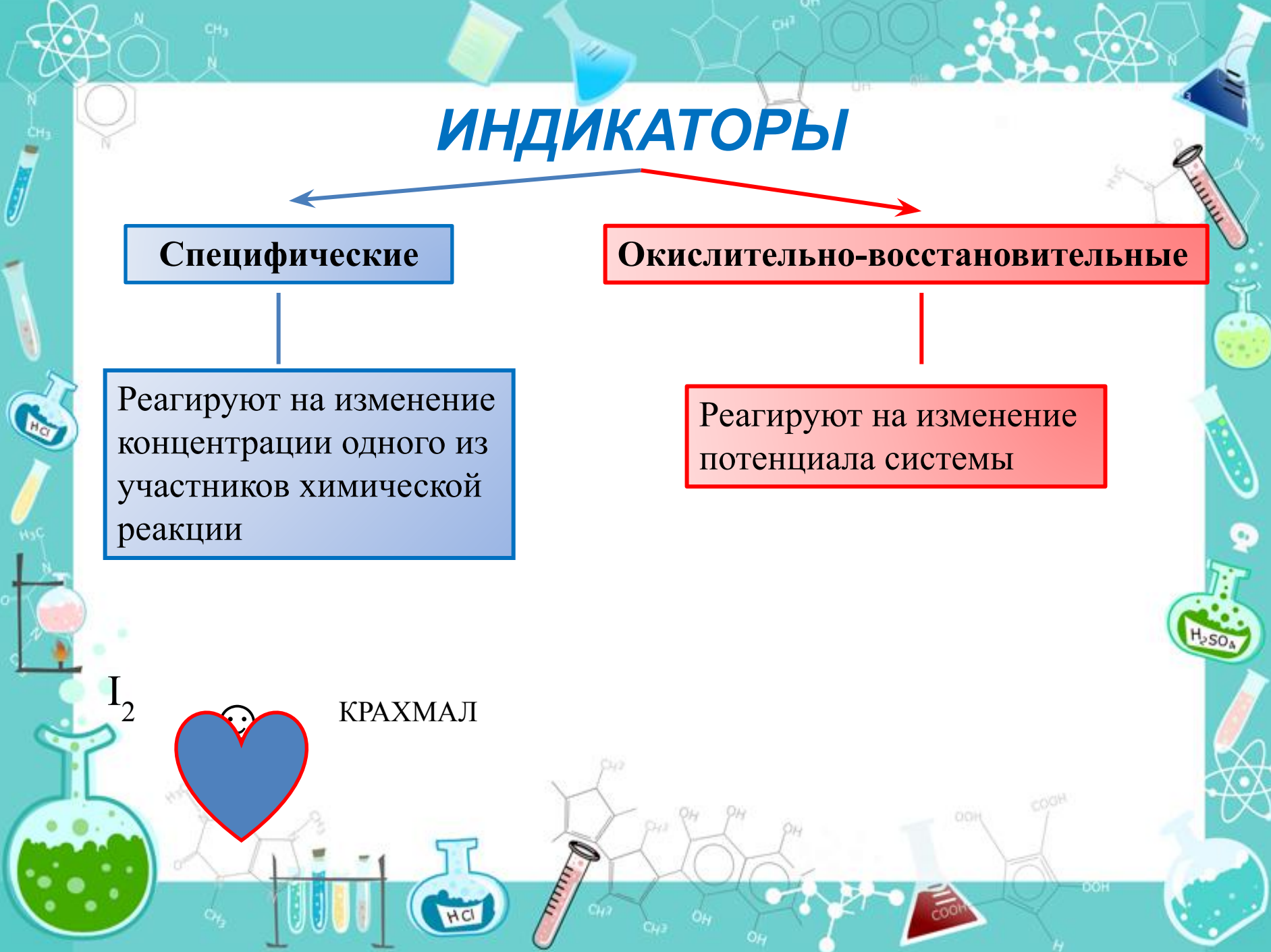
Реагируют на изменение концентрации одного из участников химической реакции

Окислительно-восстановительные

Реагируют на изменение потенциала системы

I_2

КРАХМАЛ



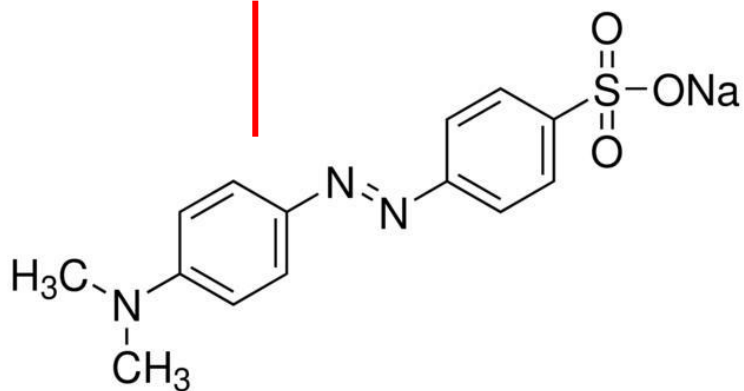
Окислительно-восстановительные индикаторы -

вещества, способные окисляться или восстанавливаться с изменением окраски в точке эквивалентности либо вблизи неё. Такие индикаторы реагируют не на изменение концентрации определённого вещества, а на изменение потенциала системы.

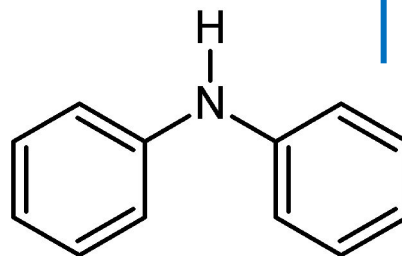
Окислительно-восстановительные индикаторы

обратимые

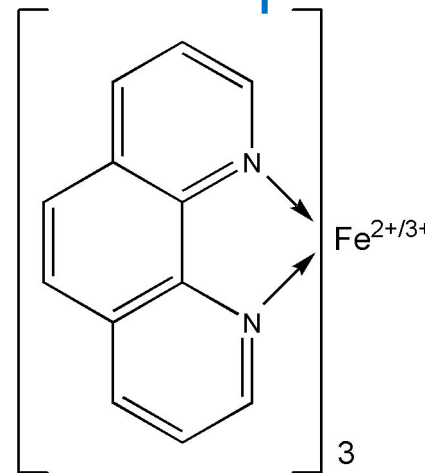
необратимые



Метилоранжевый

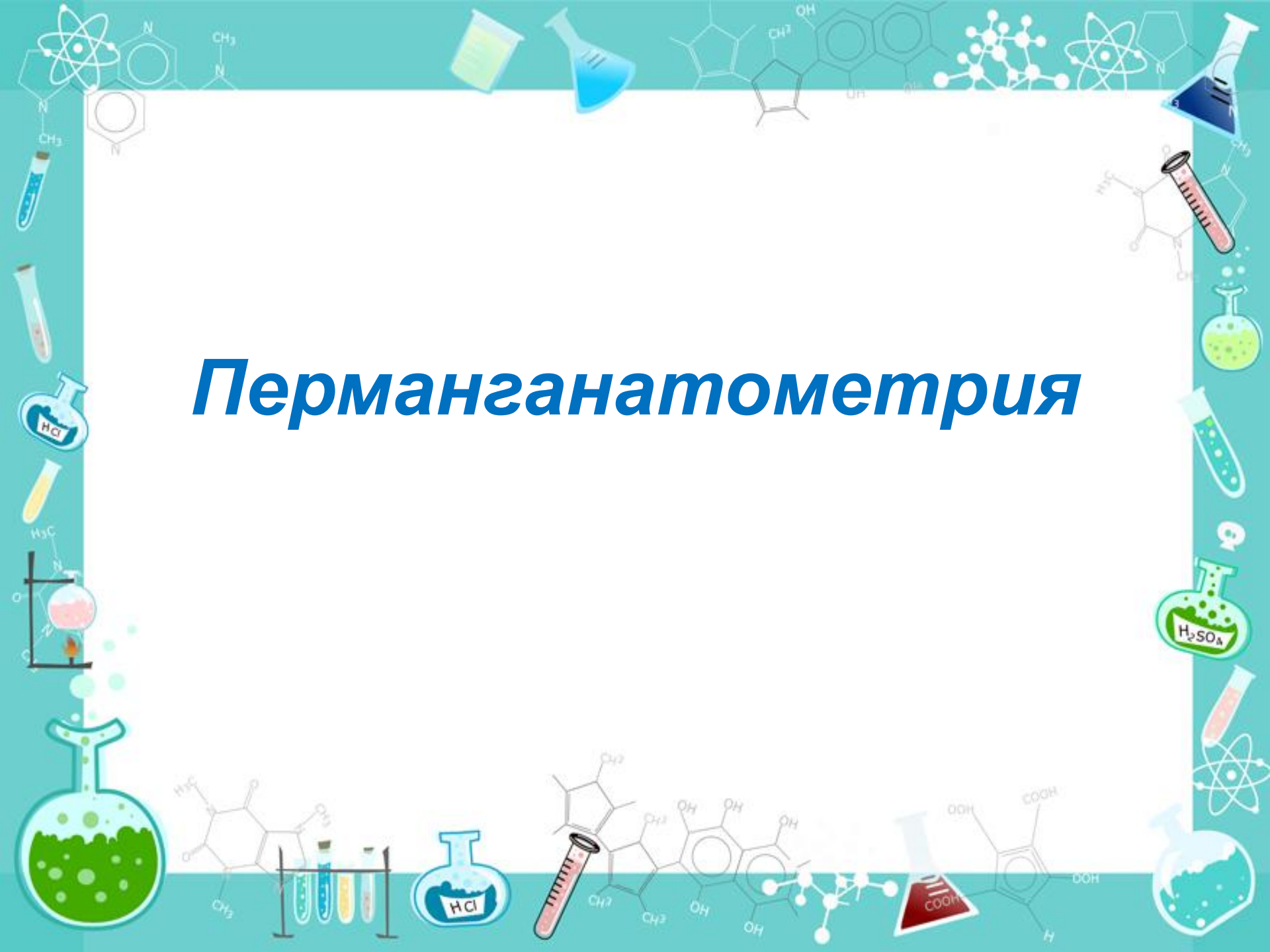


дифеналмин



ферроин

Перманганатометрия



ТИТРАНТ

перманганатометрического титрования

0,1 моль/л

KMnO_4

Вторичный стандартный раствор (раствор с установочным титром)

Для стандартизации
раствора KMnO_4

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1 моль/л

Первичные стандартные растворы перманганатометрического титрования

Перманганат калия
 KMnO_4
 Mn^{+7} , фиолетовый

В кислой среде

+5e

Mn^{2+} ,
бесцветная соль

В нейтральной
среде

+3e

MnO_2 , Mn^{+4} ,
коричневый осадок

В щелочной
среде

+1e

K_2MnO_4 , Mn^{+6} ,
зеленый

В зависимости от среды KMnO_4 восстанавливается до различных конечных продуктов

! В кислой среде ионы

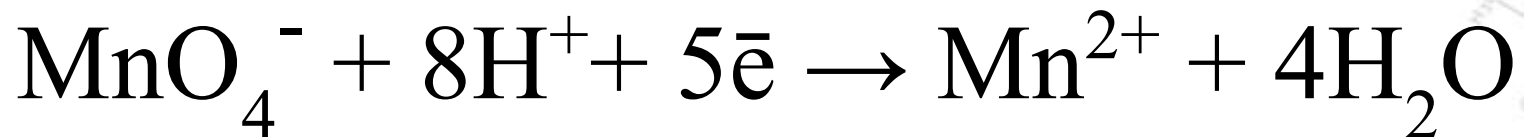


В слабокислой и нейтральной среде



темно-коричневый

Основное уравнение:



Условия проведения

Сернокислая среда



ионы MnO_4^- восстанавливаются до
бесцветных ионов Mn^{2+}



Точка эквивалентности



В момент, когда в растворе не останется восстановителя, от прибавления одной капли KMnO_4 титруемая смесь приобретает розовую окраску.

~~ИНДИКАТОР~~

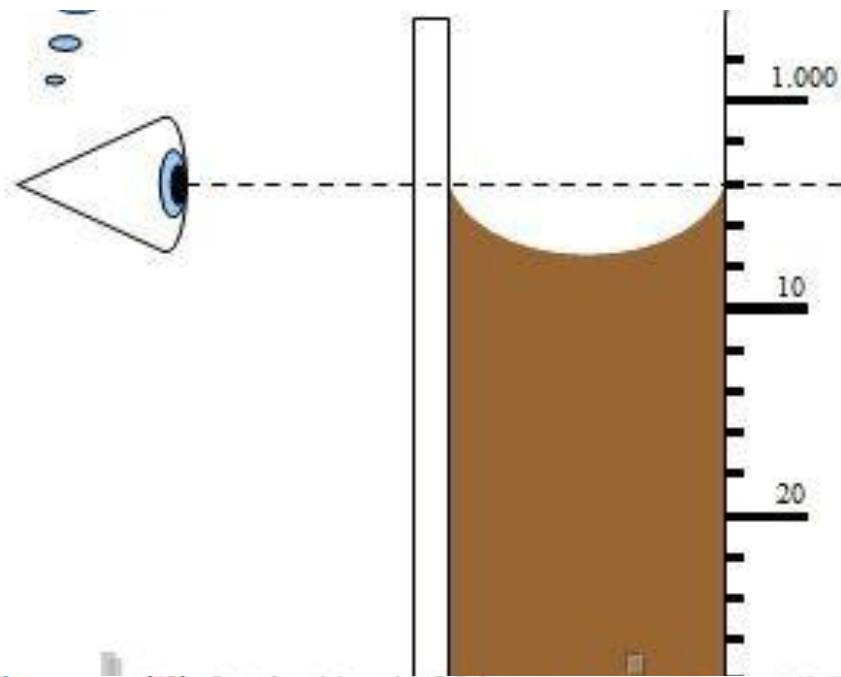
Условия проведения

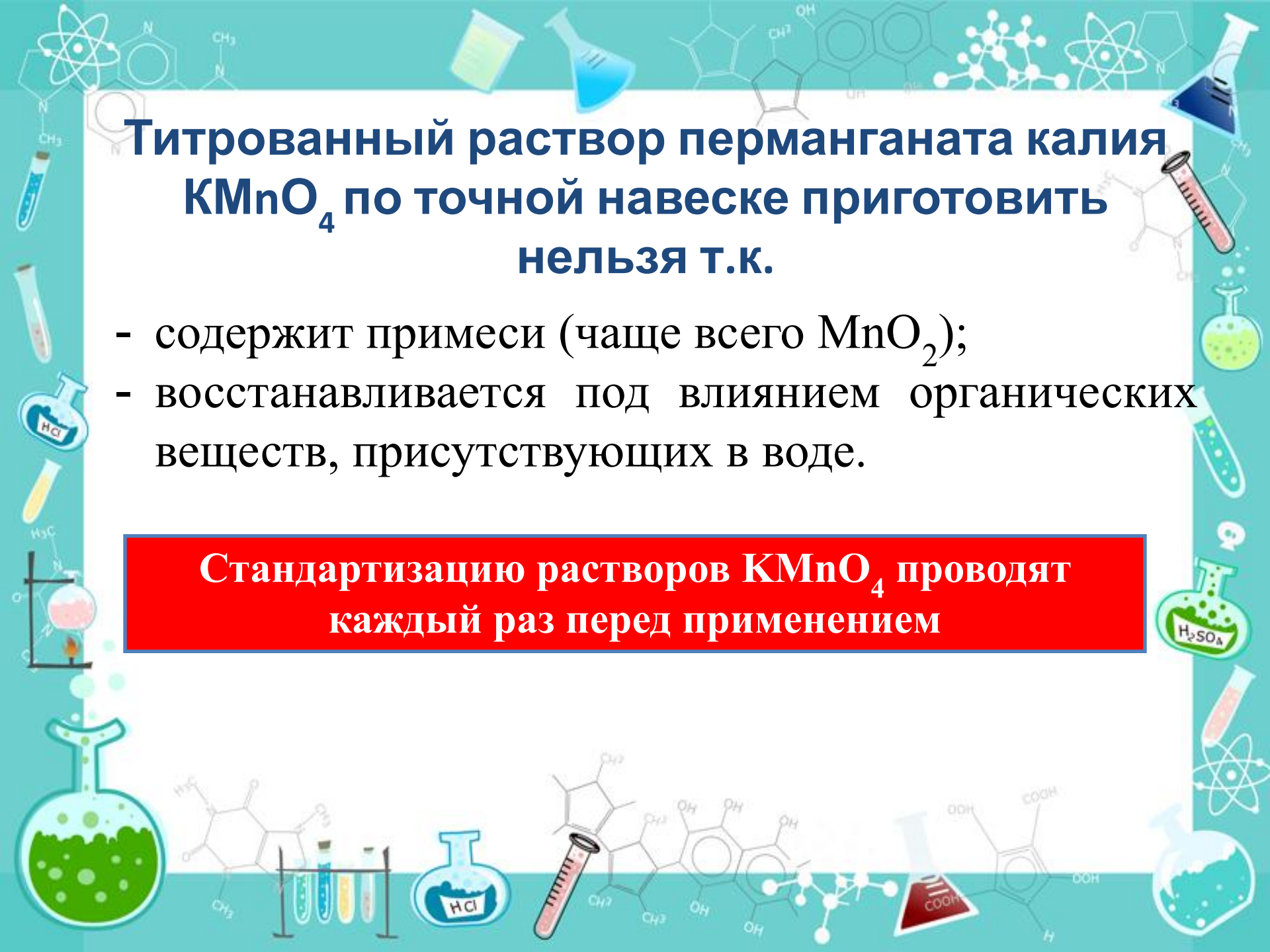
Влияние температуры - чаще всего при комнатной температуре, **исключение** реакция перманганат-иона с щавелевой кислотой (нагревание).



Реакция ускоряется и за счет действия катализатора, роль которого выполняют ионы Mn^{2+} (так называемый **автокатализ**).

Используемые в работе растворы KMnO_4 интенсивно окрашены, поэтому отсчёты показаний по шкале бюретки делают по верхнему мениску жидкости.





Титрованный раствор перманганата калия KMnO_4 по точной навеске приготовить нельзя т.к.

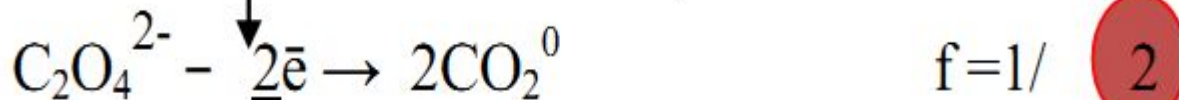
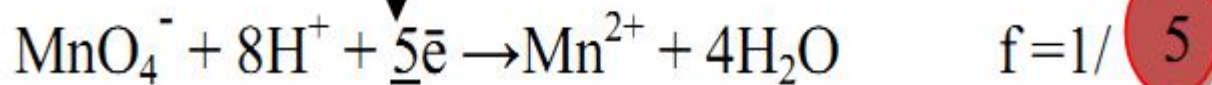
- содержит примеси (чаще всего MnO_2);
- восстанавливается под влиянием органических веществ, присутствующих в воде.

Стандартизацию растворов KMnO_4 проводят каждый раз перед применением

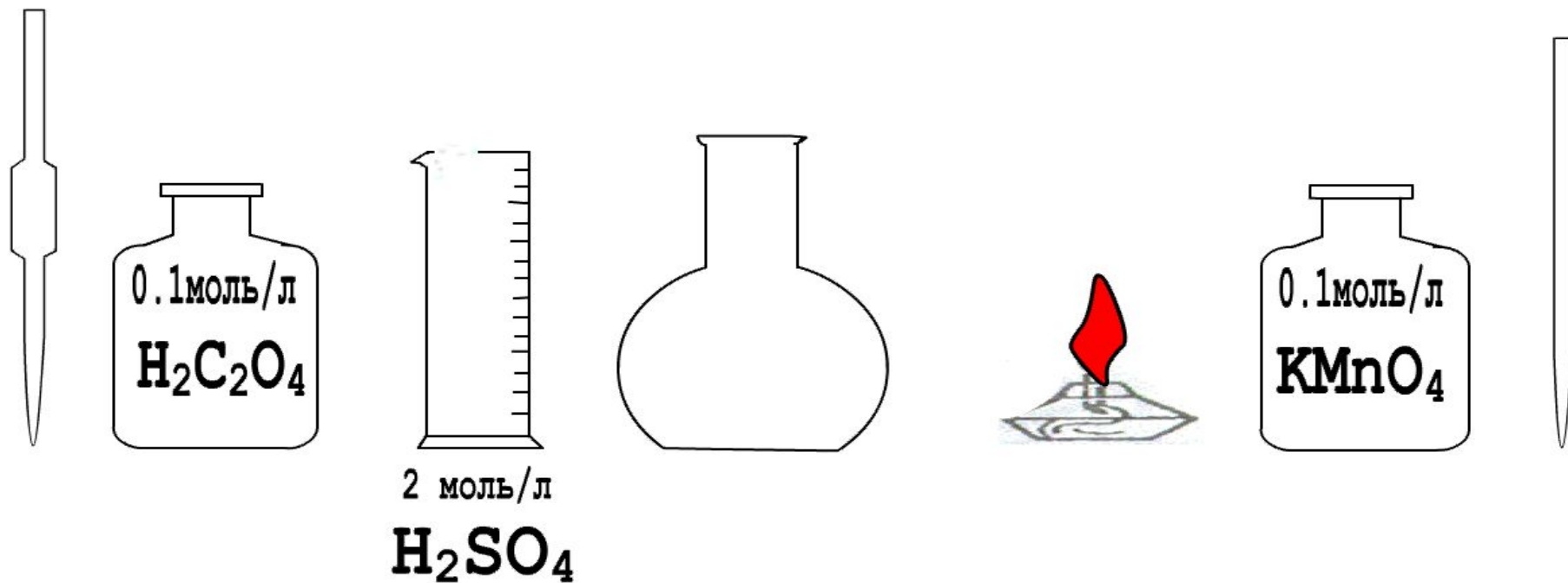
СТАНДАРТИЗАЦИЯ ПЕРМАНГАТА КАЛИЯ

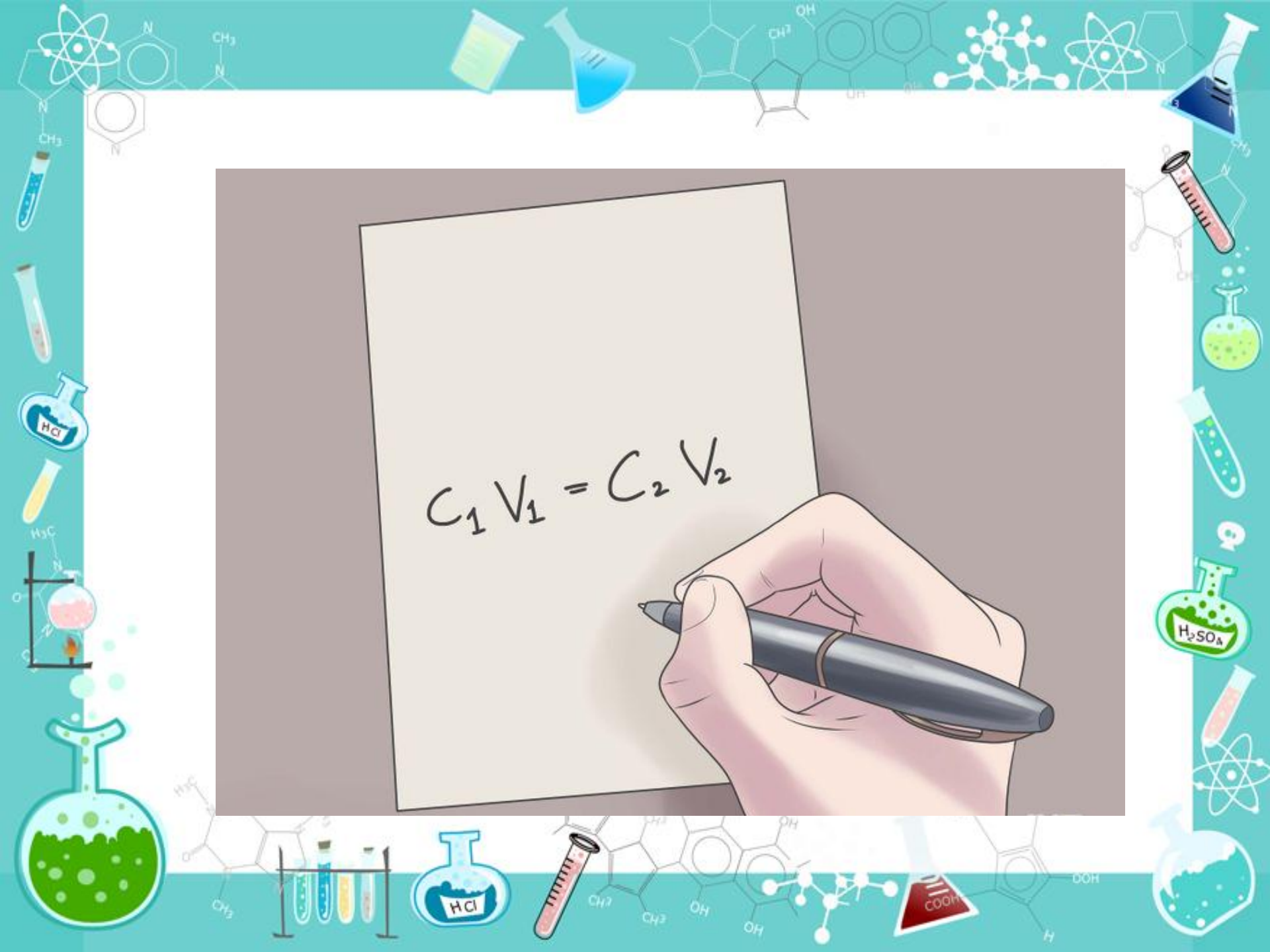
Первичный стандартный раствор-
щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

При титровании протекает следующая
реакция:



СТАНДАРТИЗАЦИЯ ПЕРМАНГАТА КАЛИЯ



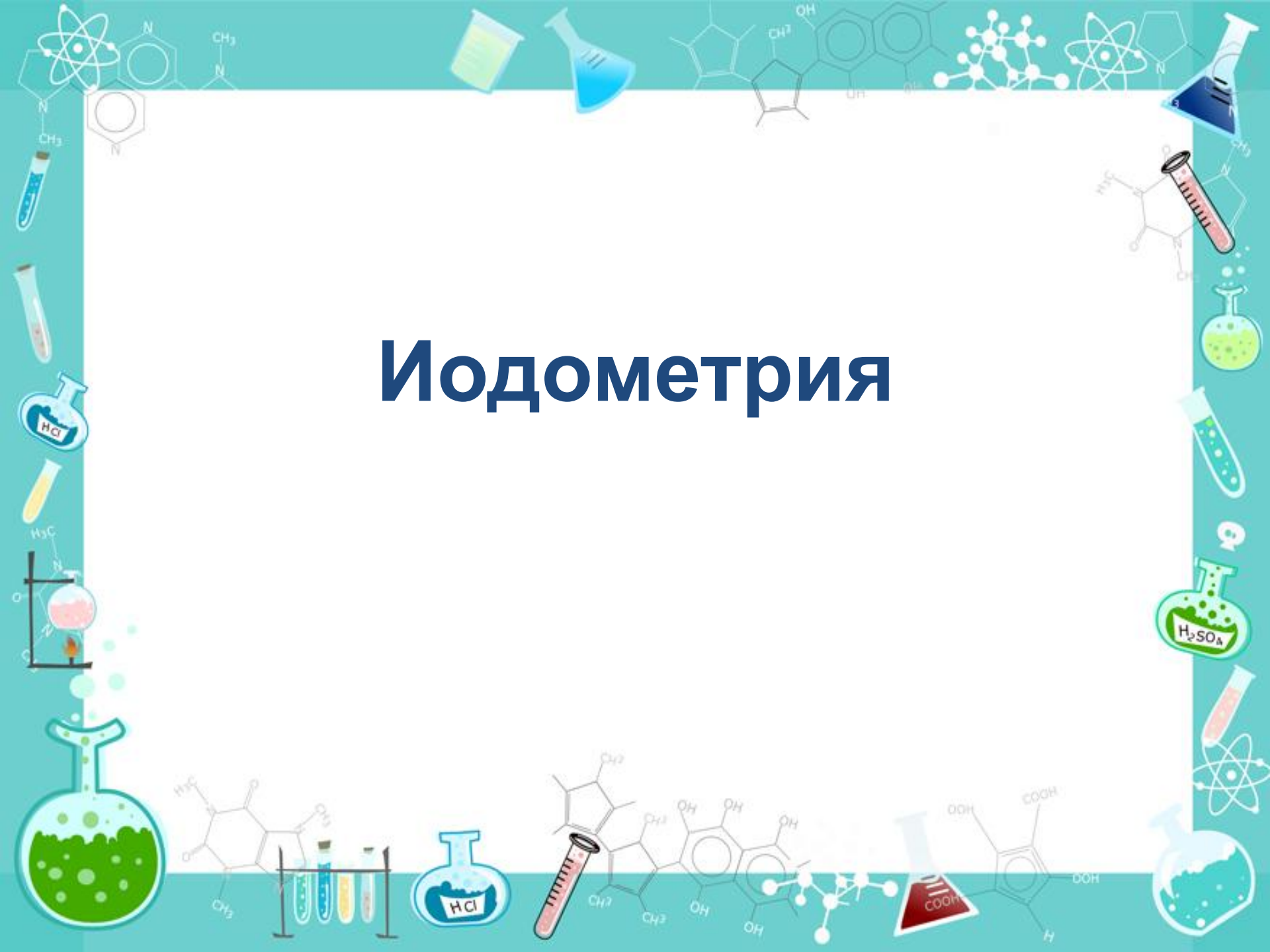

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

Применение:

для определения веществ, играющих по отношению к перманганат-иону роль восстановителей (H_2O_2 , MgO_2 , металлическое железо и некоторые другие металлы, карбоновые кислоты и др.)



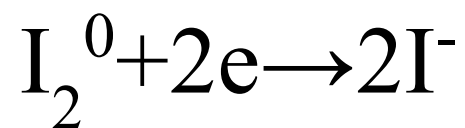
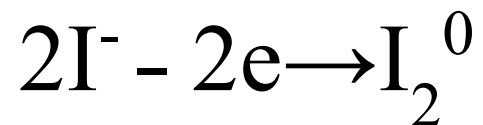
Иодометрия



Иодометрическое титрование -

титриметрический метод анализа, основанный на определении количества иода, затраченного для реакции с веществом, обладающим восстановительными свойствами, или выделившегося в результате реакции KI с веществом, обладающим окислительными свойствами.

В основе метода лежит реакция



Иодометрическое титрование

ОКИСЛИТЕЛЬ

ВОССТАНОВИТЕЛЬ

Иодометрическое титрование

Прямое
титрование

восстановители
быстро
реагируют с
иодом

Обратное
титрование

восстановители
медленно реагируют
с иодом или при
определенных
условиях

Титрование иода,
полученного при
окислении иодид-
ионов

окислители

Титрант

I_2 0,1 моль/л

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 0,1 моль/л

Кристаллический йод малорастворим в воде. Поэтому обычно применяют раствор йода в KI, в котором йод связан в комплексное соединение: $I_2 + I^- \rightarrow [I_3]^-$

ТИТРАНТЫ

иодометрического титрования

I_2 0,1 моль/л

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 0,1 моль/л

Вторичный стандартный раствор (раствор с установочным титром)

Для стандартизации
раствора I_2

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 0,1 моль/л

Для стандартизации
раствора $Na_2S_2O_3$

$K_2Cr_2O_7$ 0,1 моль/л

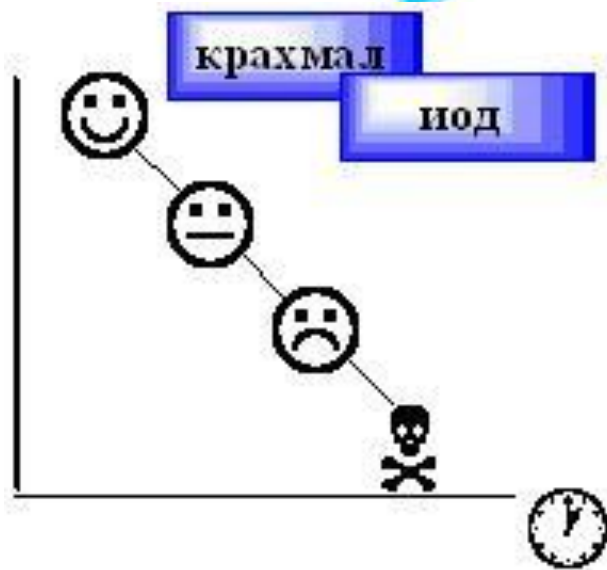
Первичные стандартные растворы

Индикатор

свежеприготовленный 1% раствор крахмала



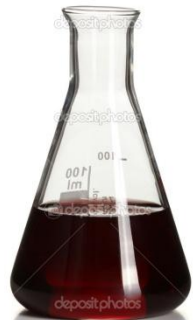
Чувствительность реакции иода с крахмалом уменьшается при нагревании раствора. Вследствие гидролиза крахмал нельзя применять для обнаружения иода в сильноокислых растворах



Крахмал следует добавлять к титруемому раствору с таким расчётом, чтобы время контакта его с иодом было минимальным, поскольку это может привести к нежелательным последствиям: окислению крахмала иодом, коагуляции крахмала в присутствии иода, выпадению осадка иодкрахмального комплекса.

Обнаружение конечной точки титрования

если в титруемом растворе содержится иод то крахмал следует добавлять незадолго до достижения конечной точки титрования, когда окраска раствора станет бледно-жёлтой («соломенно-жёлтой»). Титрование в данном случае заканчивают при исчезновении синей окраски иодкрахмального комплекса.



Обнаружение конечной точки титрования

В случае прямого титрования раствором иода крахмал добавляют в начале титрования. О наступлении конечной точки титрования свидетельствует появление синей окраски соединения крахмала с иодом.



Условия проведения:

1) Чтобы реакция между окислителем и иодидом калия протекала практически до конца, ее нужно проводить в кислой среде.

Условия проведения:

2) Титрование ведут на холоду, так как при нагревании йод может частично улетучиться, а также потому, что с повышением температуры понижается чувствительность крахмала как индикатора.

Условия проведения:

3) При определении окислителя необходимо применять значительный избыток иодида калия. Растворимость иода в воде мала, а избыток KI способствует растворению выделившегося при реакции иода. Кроме того, избыток KI способствует ускорению реакции между ионами I^- и окислителем.

Условия проведения:

4) Скорость реакции между иодидом калия и окислителем недостаточно велика, поэтому к титрованию выделившегося иода приступают не сразу, а по истечению некоторого времени после прибавления окислителя.

Условия проведения:

5) При стоянии перед началом титрования реакционную смесь необходимо сохранять в затемненном месте, так как на свету ускоряется окисление I^- в I_2 кислородом воздуха

Титрованный раствор тиосульфата натрия

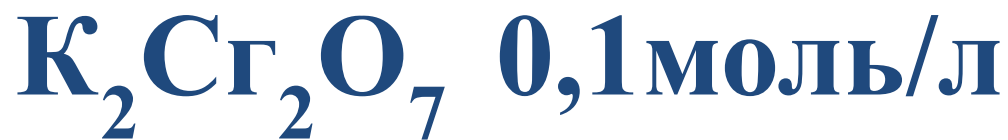


по точной навеске приготовить нельзя т.к.

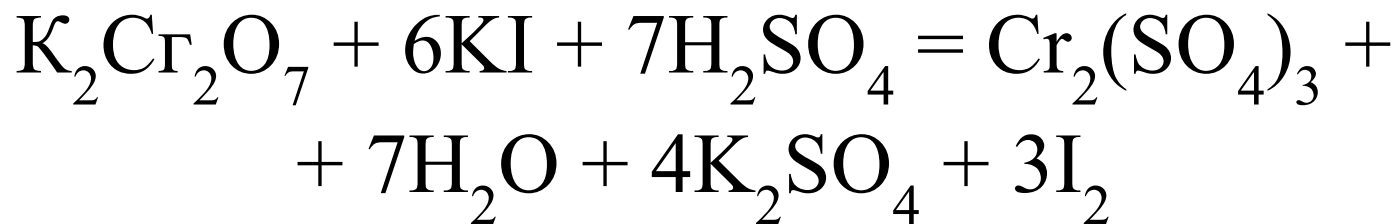
- разлагается под действием микроорганизмов;
- реагирует с оксидом углерода (IV), содержащимся в воде.

Установочным веществом

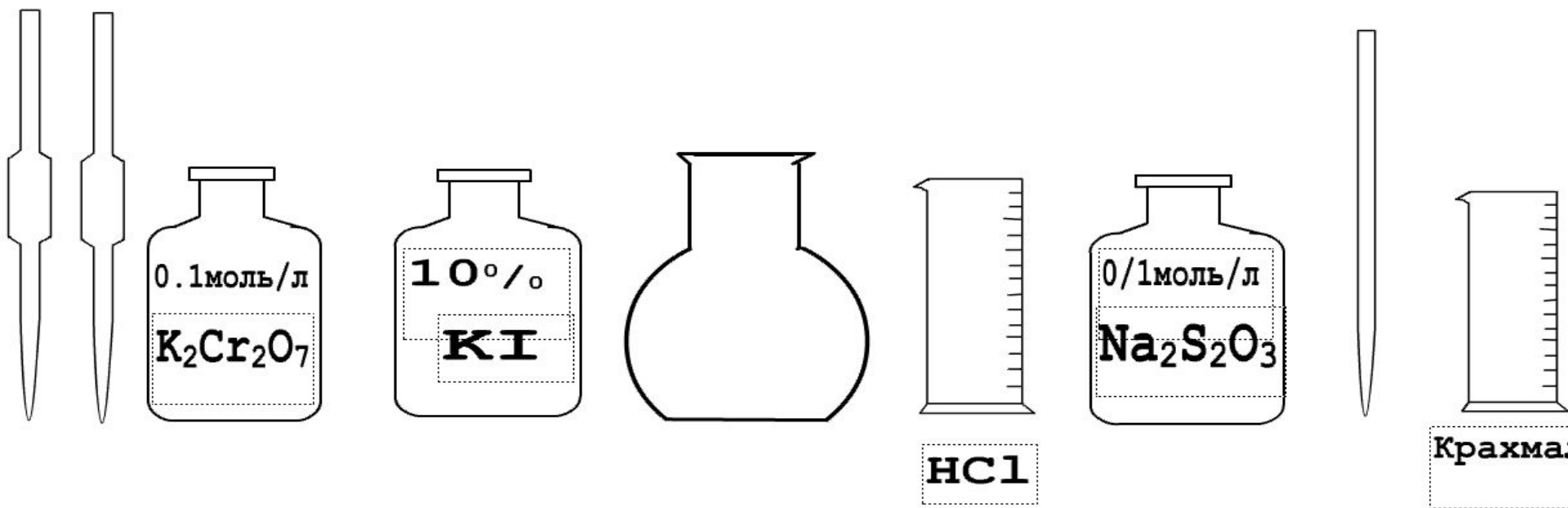
служит дихромат калия

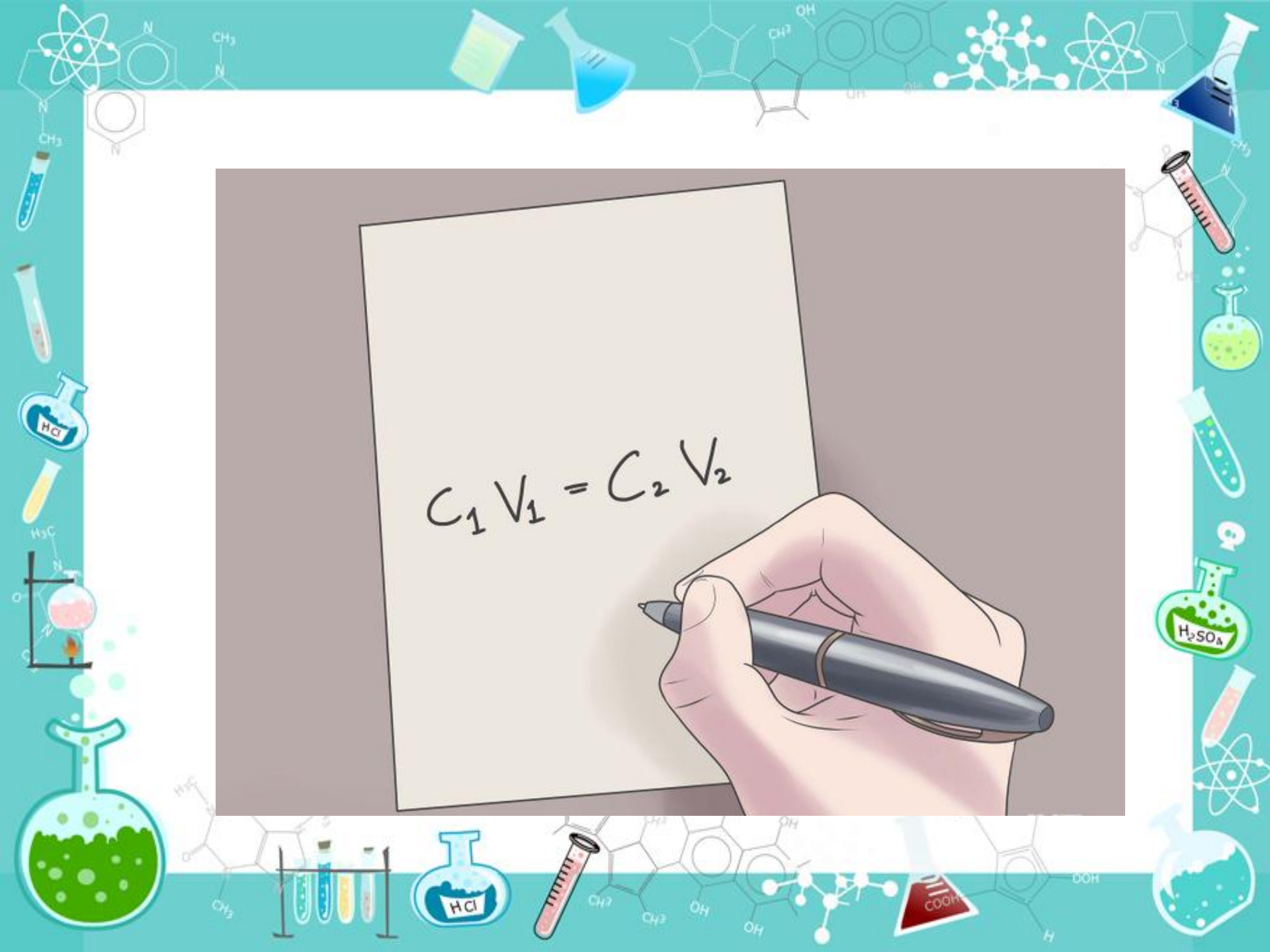


При титровании протекает следующая реакция:



Стандартизация тиосульфата натрия (титрование заместителя)




$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

Применение

Методом йодометри можно определять те окислители, которые количественно окисляют I^- в свободный I_2 . Чаще всего определяю перманганаты, дихроматы, соли меди (II), соли железа (III), свободные галогены и др.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

