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.

$$Red1+Ox2=Ox1+Red2$$

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

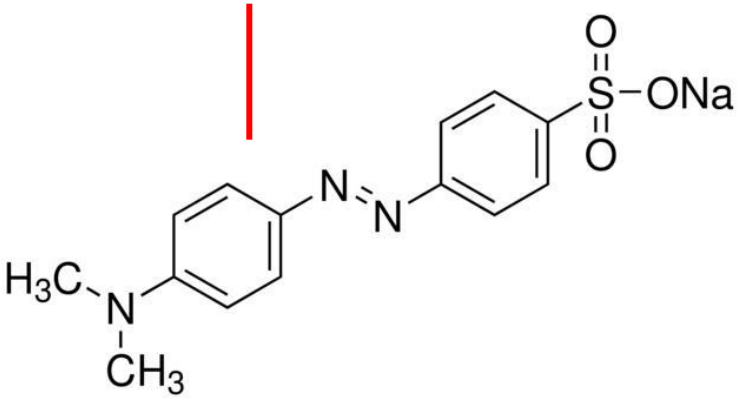
Окислительно-восстановительные индикаторы -

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.

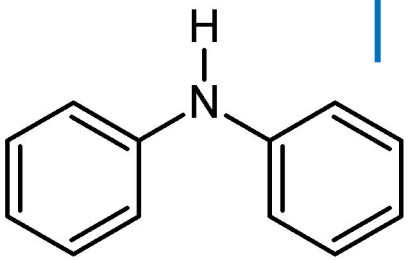
Окислительно-восстановительные индикаторы

обратимые

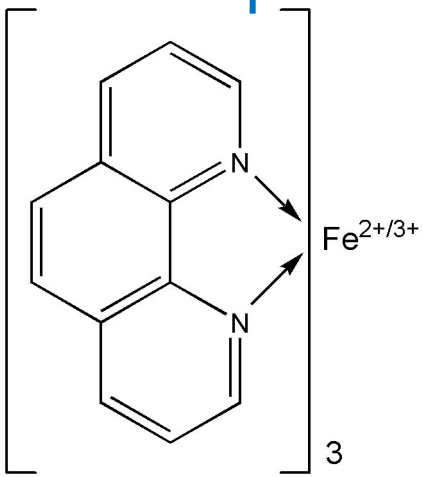
необратимые



Метиловый оранжевый



дифеналмин



ферроин

Перманганатометрия

ТИТРАНТ перманганатометрического титрования

0,1 моль/л **$KMnO_4$**

Вторичный стандартный раствор (раствор с установочным титром)

Для стандартизации раствора $KMnO_4$

$H_2C_2O_4$ $2H_2O$ 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

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}_{б/цв}:$$

$$MnO_4^- + 5\bar{e} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

В слабокислой и нейтральной среде

$$MnO_4^- \rightarrow MnO_2:$$

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2\downarrow + 4OH^-$$

темно-коричневый

Основное уравнение:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Условия проведения

Сернокислая среда

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

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Точка эквивалентности

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

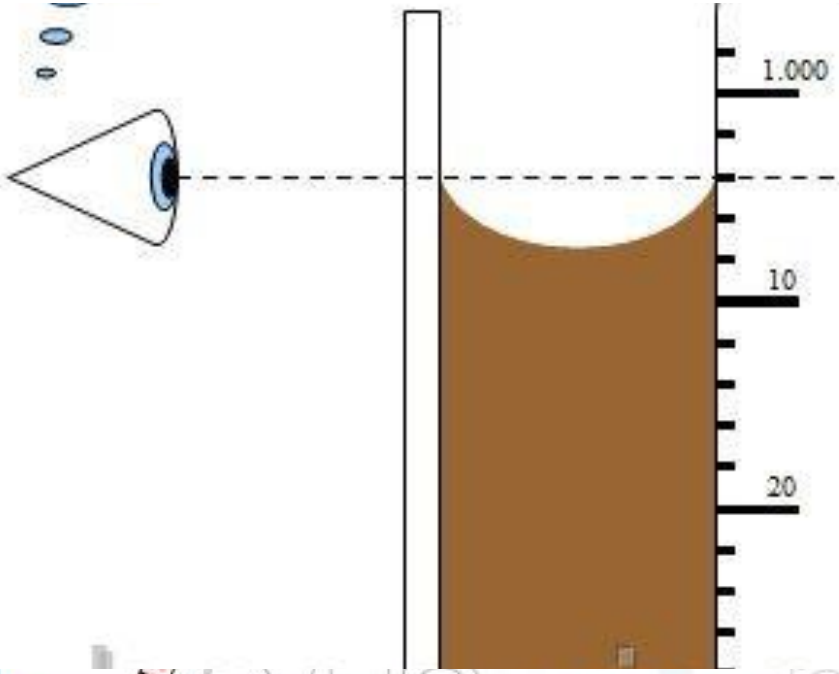
~~ИНДИКАТОР~~

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 ПЕРМНГАНАТА КАЛИЯ

Первичный стандартный раствор- щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

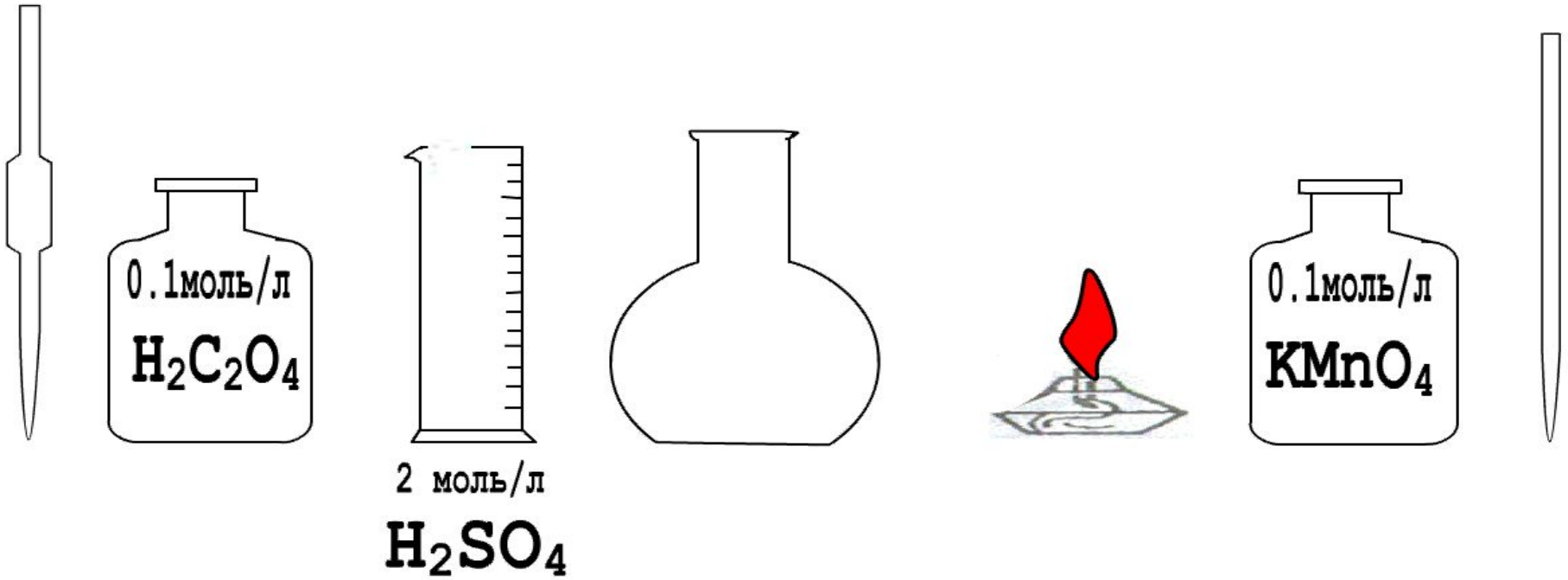
При титровании протекает следующая реакция:

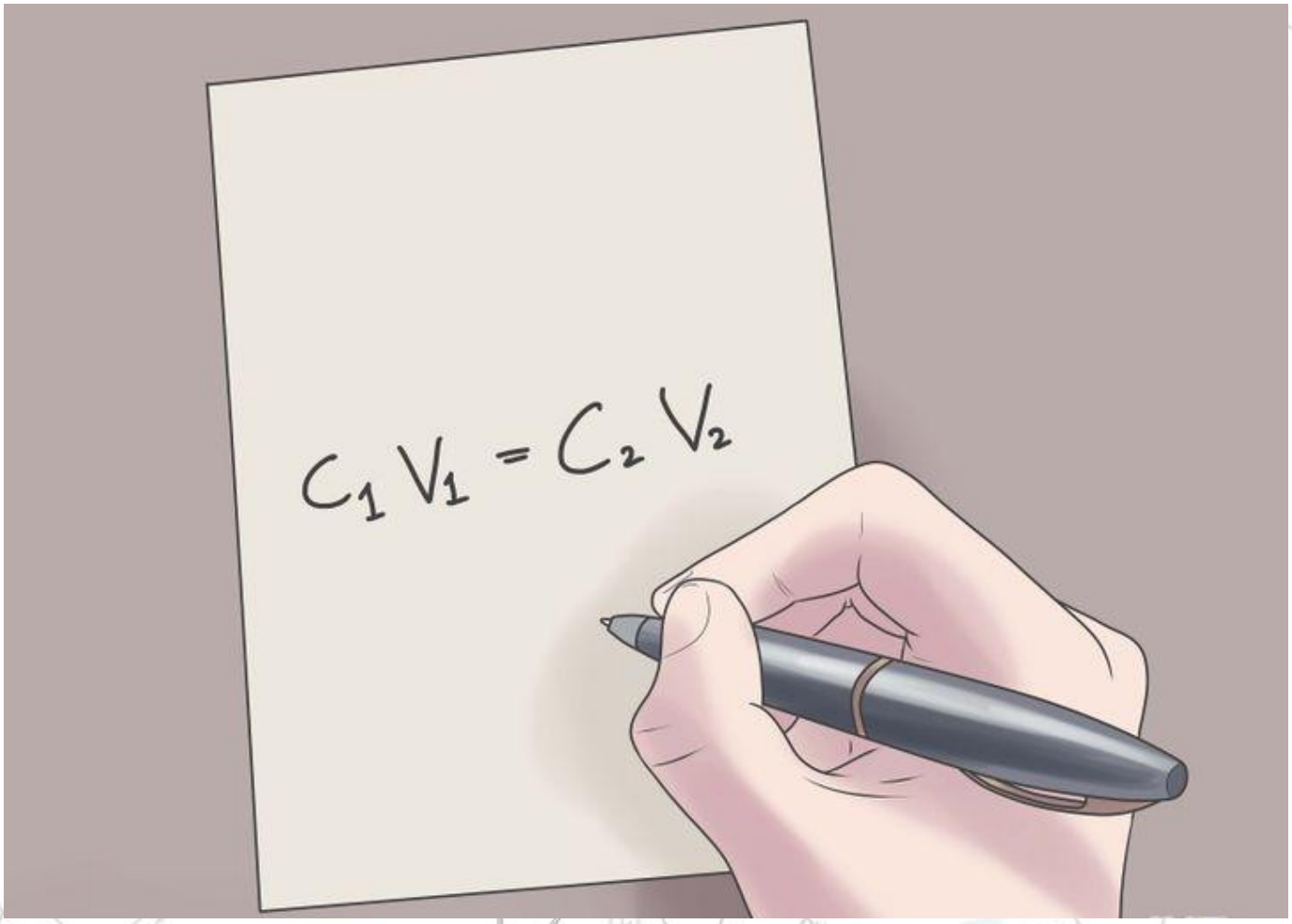
$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + \underline{5}\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad f = 1/5$$

$$C_2O_4^{2-} - \underline{2}\bar{e} \rightarrow 2CO_2^0 \qquad f = 1/2$$

СТАНДАРТИЗАЦИЯ ПЕРМНГАНАТА 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

$$2I^- - 2e \rightarrow I_2^0$$

$$I_2^0 + 2e \rightarrow 2I^-$$

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

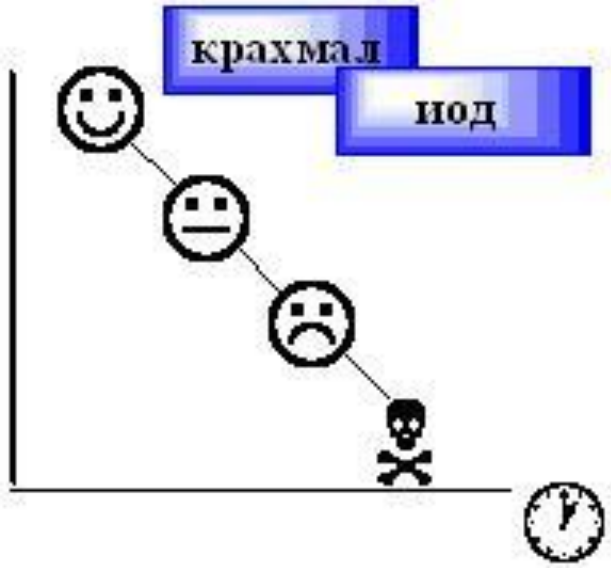
Для стандартизации раствора $Na_2S_2O_3$ — $K_2Cr_2O_7$ 0,1 моль/л

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 сильнокислых 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 $Na_2S_2O_3$ по точной навеске приготовить нельзя т.к.

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

Установочным веществом

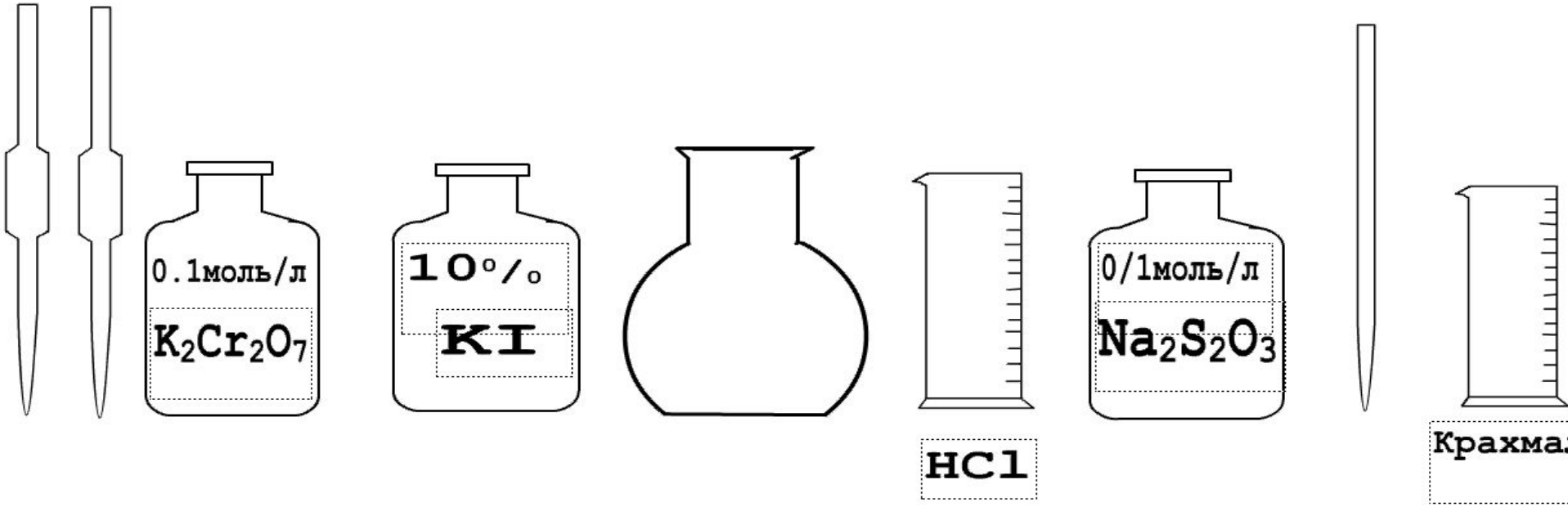
служит дихромат калия

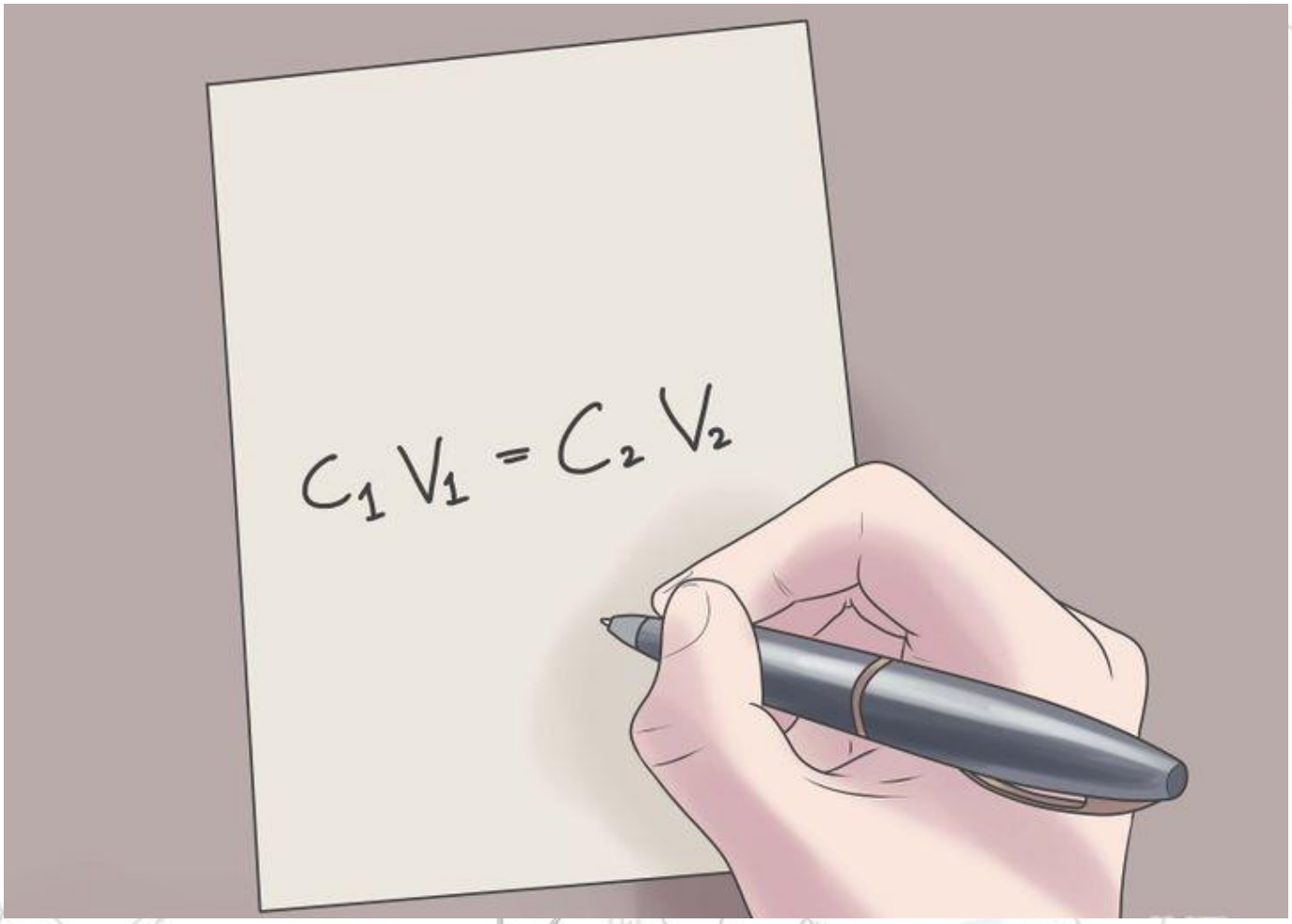
$K_2Cr_2O_7$ 0,1моль/л

При титровании протекает следующая реакция:

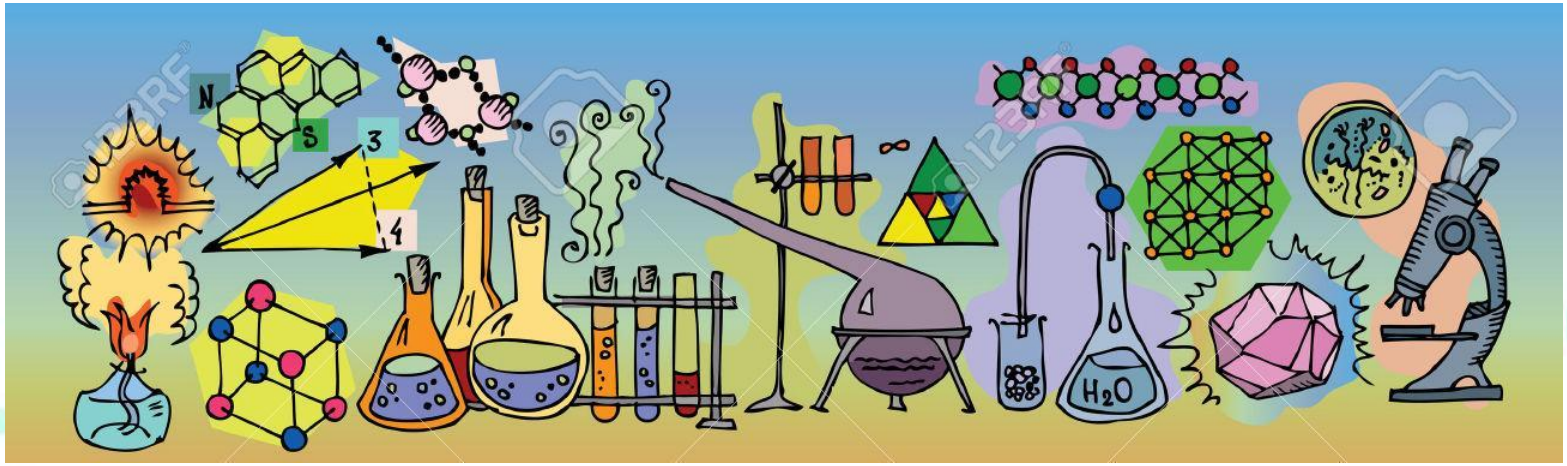
$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 4K_2SO_4 + 3I_2$$

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!