

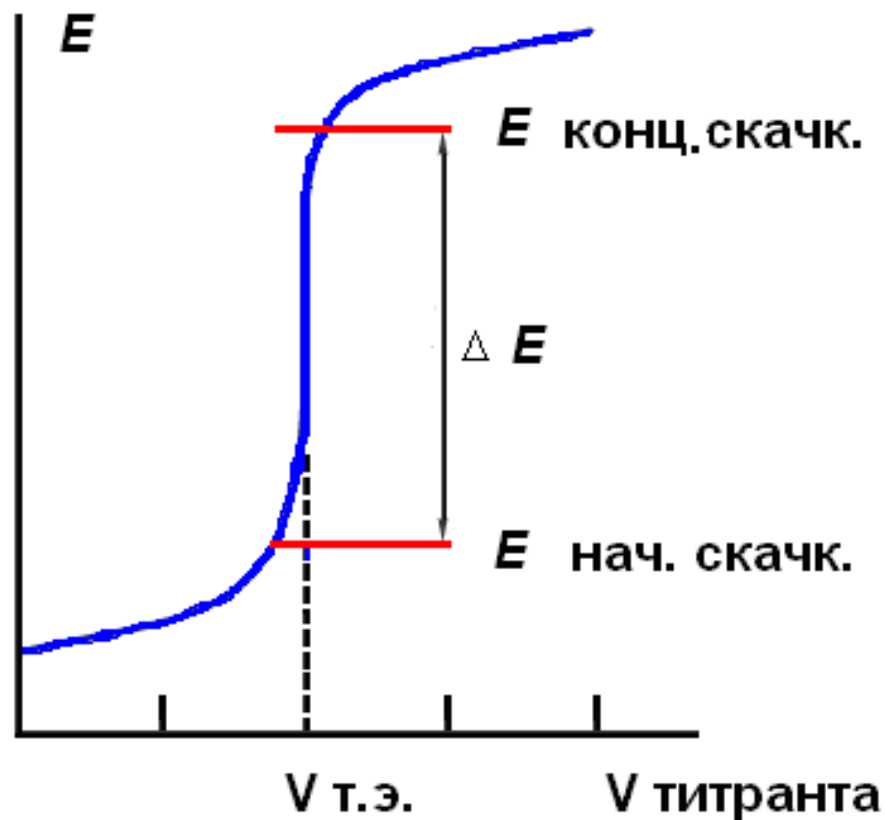
Лекция 4

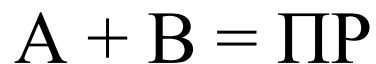
(часть 2)

Теоретические основы ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Кривые титрования метода окислительно-восстановительного титрования

Графическое изображение изменения *потенциала* системы от *объема* титранта





A – определяемое вещество

B – титрант

ПР - продукты

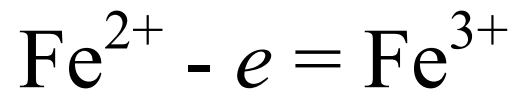
до начала титрования	до т.э.	т.э.	после т.э.
A	A + ПР	ПР	B + ПР
$n(A)$	$n(A) > n(B)$	$n(A) = n(B)$	$n(A) < n(B)$
$n(A)$	$n(A)$ изб	$n(\text{ПР})$	$n(B)$ изб

- Кривые имеют *S-образную* форму.
- Имеются области *плавного* изменения E
- Имеется область *резкого* изменения E - скачек титрования
- E нач. скачк. – *недотитровано* на 0.1% определяемого вещества
- E конц. скачк. – *перетитровано* на 0.1% титранта
- *До точки эквивалентности* E раствора рассчитывают по уравнению Нернста для окислительнь-восстановительной пары определяемого вещества
- *После точки эквивалентности* E раствора рассчитывают по уравнению Нернста для окислительнь-восстановительной пары титранта

Построение кривых титрования



0.1 Н 0.1 Н 10 мл



$$E^\circ_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В}$$

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}$$

1. Расчет потенциала до точки эквивалентности

Потенциал системы рассчитываем для пары Fe^{3+}/Fe^{2+}

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

При этом $[Fe^{2+}] = \frac{C_H(FeSO_4) \cdot V_{FeSO_4} - C_H[KMnO_4] \cdot V_{KMnO_4}}{V_{FeSO_4} + V_{KMnO_4}}$,

$$[Fe^{3+}] = \frac{C_H[KMnO_4] \cdot V_{KMnO_4}}{V_{FeSO_4} + V_{KMnO_4}} .$$

- При добавлении **0.1 мл** 0.1 Н раствора $KMnO_4$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{0.1 \cdot 0.1}{0.1 \cdot 10 - 0.1 \cdot 0.1} = 0.71 \text{ В}$$

- **Начало скачка**, добавлено **9.99 мл** 0.1 Н раствора $KMnO_4$ (0.1% от 10 мл составляет 0.01 мл)

$$E_{H.C.} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{0.1 \cdot 9.99}{0.1 \cdot 10 - 0.1 \cdot 9.99} = 0.95 \text{ В.}$$

2. Расчет потенциала в точке эквивалентности

В точке эквивалентности к 10.0 мл 0.1 Н раствора $FeSO_4$ прибавлено 10.0 мл 0.1 Н раствора $KMnO_4$, при учете $[H^+] = 1$ Н

$$E_{T.Э.} = \frac{z_1 \cdot E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 + z_2 \cdot E_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^0}{z_1 + z_2} = \frac{5 \cdot 1.51 + 1 \cdot 0.77}{5 + 1} = 1.38 \text{ В}$$

3. Расчет потенциала после точки эквивалентности

Потенциал системы рассчитываем для пары MnO_4^-/Mn^{2+} , при учете $[H^+] = 1 \text{ Н}$

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1.51 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

При этом $[MnO_4^-] = \frac{C_H(KMnO_4) \cdot V_{KMnO_4} - C_H(FeSO_4) \cdot V_{FeSO_4}}{V_{FeSO_4} + V_{KMnO_4}}$

$$[Mn^{2+}] = \frac{C_H(FeSO_4) \cdot V_{FeSO_4}}{V_{FeSO_4} + V_{KMnO_4}}$$

- **Конец скачка**, добавлено **10.01 мл** 0.1 Н раствора $KMnO_4$ (0.1% от 10 мл составляет 0.01 мл)

$$E_{K.C.} = E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1.51 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{0.1 \cdot 10.01 - 0.1 \cdot 10}{0.1 \cdot 10} = 1.48 \text{ В}$$

- При добавлении **10.1 мл** 0.1 Н раствора $KMnO_4$

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1.51 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{0.1 \cdot 10.1 - 0.1 \cdot 10}{0.1 \cdot 10} = 1.49 \text{ В}$$

!!! Если концентрация $[H^+]$ не равна 1 Н, то ее необходимо **учитывать** при расчете E системы.

Например:

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1.51 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Индикаторы метода окислительно-восстановительного титрования

1. Безындикаторное титрование

Фиксирование точки эквивалентности проводится по изменению окраски титруемого раствора, вызываемой избытком окрашенного титранта

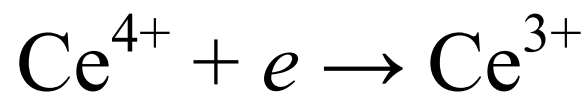
Пример.

При окислении различных восстановителей окраска исчезает в результате восстановления этого иона до бесцветного. Когда же весь восстановитель оттитрован, одна лишняя капля титранта окрашивает раствор



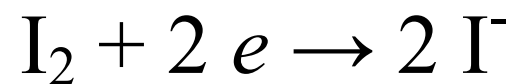
малиновая

бесцветная



желтая

бесцветная



бурая

бесцветная

2. Редокс-индикаторы

- **Представляют** собой органические соединения, *окисленная* и *восстановленная* формы которых имеют **различную** окраску.
- **Изменяют** свою окраску в связи с **достижением** титруемым раствором **определенного** значения окислительно-восстановительного потенциала.
- Являются **обратимыми**: при избытке окислителя окрашиваются, а при избытке восстановителя обесцвечиваются и наоборот. При окислении или восстановлении **молекула** индикатора **не разрушается**, а лишь **меняет** строение.

- Они имеют **определенную** окраску в пределах **определенных** значений окислительно-восстановительного потенциала.
- Интервал перехода редокс-индикаторов (pT) описывается уравнением

$$pT = E^{\circ} \pm \frac{0,059}{z}$$

Чтобы **окраска** редокс-индикатора **изменялась** при титровании резко и индикаторная **ошибка** титрования была **незначительной**, интервал перехода индикатора должен **находиться в пределах** скачка потенциалов на кривой титрования.

Редокс-индикаторы:

- дифениламин,
- *N*-фенилантраниловая кислота,
- ферроин,
- метиловый синий и др.

Пример.

Дифениламин для которого $E^\circ = + 0,76 \text{ В}$, а $z=2$, интервал перехода лежит в пределах

$$\text{от } E_1 = 0,76 - \frac{0,059}{2} \approx 0,73 \text{ В} \quad \text{до } E_2 = 0,76 + \frac{0,059}{2} \approx 0,79 \text{ В}.$$

3. Специфические индикаторы

Вступают в **специфическую реакцию** с окислителем или восстановителем.

Пример.

Крахмал образует с молекулярным йодом адсорбционные комплексные соединения интенсивно синего цвета.

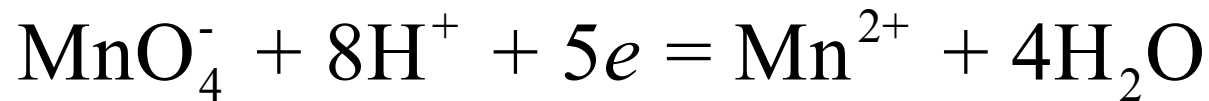
Роданид калия обеспечивает кроваво-красную окраску раствора в присутствии ионов Fe (III).

Особенности метода перманганатометрии

Основан на реакциях окисления восстановителей ионом перманганата.

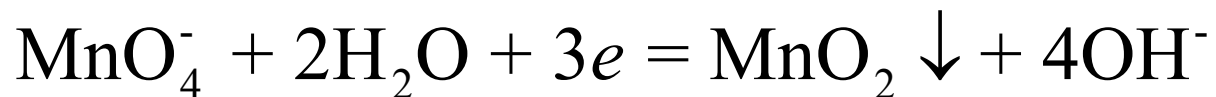
1. Природа среды

В *кислой* среде:



$$E^\circ_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}} = +1.51 \text{ В}$$

В *слабощелочной* или *нейтральной* среде:



$$E^\circ_{\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} / \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-} = +0.59 \text{ В}$$

- **Окислительная** способность перманганата в *кислой* среде **выше**, чем в *слабощелочной (нейтральной)*.
- В *кислой* среде образуются **бесцветные ионы** Mn^{2+} , в *слабощелочной* или *нейтральной* среде выпадает **темно-бурый осадок**, затрудняющий фиксирование точки эквивалентности по окраске небольшого избытка перманганата.

2. Стандартизация $KMnO_4$

Рабочий раствор *нельзя готовить* путем взятия точной навески и растворения ее в определенном объеме воды.

Обычно берут *приблизительную* навеску $KMnO_4$ и приготовленный раствор *стандартизируют*.

Стандартные вещества:

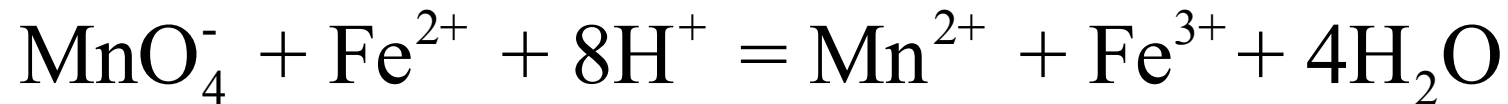
- $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$,
- $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$,
- $Na_2C_2O_4$, As_2O_3 ,
- $K_4[Fe(CN)_6]$,
- Железо металлическое



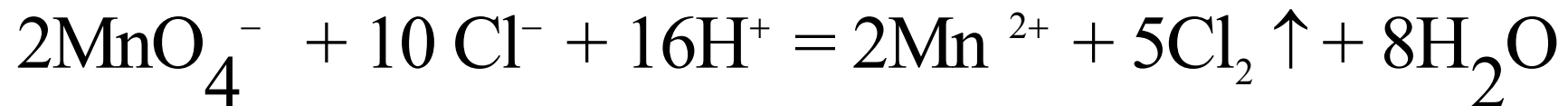
2 Н H_2SO_4 нагревают на электроплитке почти до кипения. В нагретый раствор H_2SO_4 вносят стандартный раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и титруют KMnO_4 .

3. Сопряженная реакция

Основная реакция



Индукцирует (вызывает) не протекающую в разбавленных растворах побочную реакцию



Это вызывает повышенный расход раствора KMnO_4 и результат анализа становится неправильным.

4. Автокатализ

Реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом протекает очень медленно.

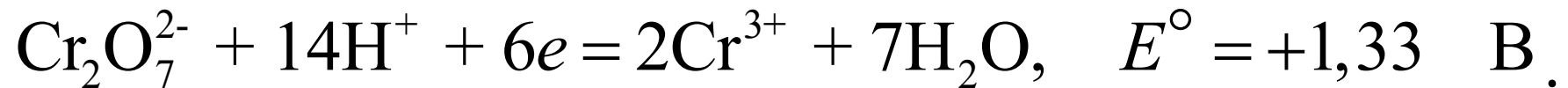
Первые капли $KMnO_4$ обесцвечиваются *медленно*, но как только *образуется немного Mn^{2+}* , дальнейшее обесцвечивание $KMnO_4$ происходит *быстро*.

Таким образом, ионы Mn^{2+} играют роль *автокатализатора* в данной реакции.

Нужно уловить момент, когда одна лишняя капля $KMnO_4$ окрасит титруемый раствор в бледно-розовый цвет, *не исчезающий* в течение 30 с.

Особенности метода дихроматометрии

Основано на реакциях окисления восстановителей дихроматом калия:



В кислой среде является *сильным* окислителем.

С помощью дихромата калия *можно* титровать почти все вещества, которые титруют перманганатом калия.

По сравнению с перманганатометрией имеет некоторые *преимущества*:

- легко получить в химически чистом виде, 0,1 н раствор можно приготовить по точной навеске.
- раствор очень устойчив, не разлагается даже при кипячении в подкисленном растворе, поэтому титр его не изменяется при хранении.
- титрование может быть проведено как в сернокислом, так и в солянокислом растворе, т. к. дихромат на холоде не реагирует с хлорид-ионами.

Недостатки:

- при титровании *образуются* Cr^{3+} -ионы, придающие раствору *зеленую* окраску, *затрудняющую* фиксирование точки эквивалентности.

Индикаторы:

- дифениламин,
- дифениламинсульфоокислота или
- фенилантраниловая кислота

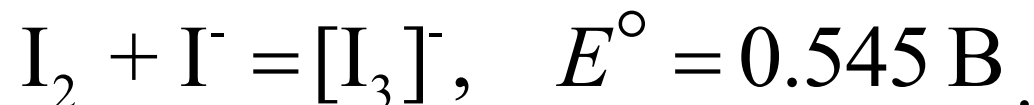
(окрашивание титруемого раствора в *сине-фиолетовый цвет* свидетельствует о достижении точки эквивалентности).

Особенности метода йодометрии

Основан на окислительно-восстановительных реакциях, связанных с восстановлением I_2 до ионов I^- и с окислением ионов I^- до I_2 :



Кристаллический йод малорастворим в воде. Поэтому обычно применяют раствор I_2 в KI , в котором йод связан в комплексное соединение:



Методом йодометрии *можно* определять как *окислители*, так и *восстановители*.

Метод прямого йодометрического титрования

Вещества, *легко окисляемые* элементарным йодом титруют *непосредственно* стандартными растворами йода.

В качестве *индикатора* – раствор крахмала, образующий с йодом соединение *интенсивно синего* цвета.

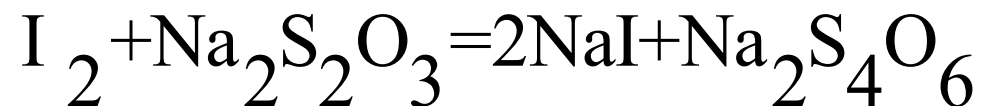
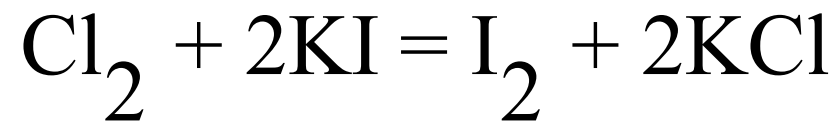
При титровании в *присутствии* крахмала *к т т* определяют по *появлению синей* окраски, вызываемой одной лишней каплей йода.

Определяют: сульфиды, сульфиты, тиосульфаты и другие сильные восстановители.

Метод косвенного йодометрического титрования

Определяют окислители.

Для этого к растворам окислителей добавляют избыток KI , а затем выделившийся в эквивалентном окислителю количестве элементарный I_2 оттитровывают стандартным раствором $Na_2S_2O_3$.



Определяют: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, Cl_2 , Br_2 , соли меди (II), нитриты, пероксид водорода и другие окислители.

Метод обратного йодометрического титрования

К раствору определяемого вещества *добавляют* избыточное количество стандартного раствора I_2 и *остаток* не вступившего в реакцию с восстановителем раствора I_2 *оттитровывают* рабочим раствором $Na_2S_2O_3$.

Конец реакции между I_2 и $Na_2S_2O_3$ *устанавливают* по изменению окраски раствора крахмала, который *добавляют* в титруемый раствор *в конце* титрования вблизи точки эквивалентности, поскольку *растворимость* йодкрахмального комплекса в воде *мала* и высокие концентрации йода разрушают крахмал.

Стандартизация

Стандартный раствор йода **МОЖНО** приготовить:

- из точной навески химически чистого кристаллического йода,
- пользуясь йодом, имеющимся в продаже. Тогда титр раствора устанавливают обычно по стандартному раствору тиосульфата натрия.

Стандартный раствор тиосульфата натрия по точной навеске приготовить **нельзя**:

- кристаллический $Na_2S_2O_3$ легко теряет кристаллизационную воду.

- тиосульфат является соединением очень неустойчивым.

Для стандартизации $Na_2S_2O_3$ используют

- йодат калия KIO_3 ,
- бромат калия $KBrO_3$,
- дихромат калия $K_2Cr_2O_7$,
- гидройодат калия $KH(IO_3)_2$ и др.