

# **ЛЕКЦИЯ 8**

**Методы окислительно-восстановительного и комплексометрического титрования**

# План

**8.1 Методы оксидиметрии  
и их классификация**

**8.1.1 Теоретические  
основы**

**перманганатометрии**

**8.1.2 Метод иодометрии**

## **8.2 Комплексонометрическое титрование, его виды**

### **8.2.1 Комплексоны и их особенности**

### **8.2.2 Индикаторы комплексонометрии**

## **8.3 Применение методов оксидиметрии и комплексонометрии в медицине**

# 8.1

**Окислительно-восстановительное титрование**  
основано на использовании  
**окислительно-восстановительных** реакций:



При его проведении титруемое  
вещество вступает в ОВР с  
титрантом.

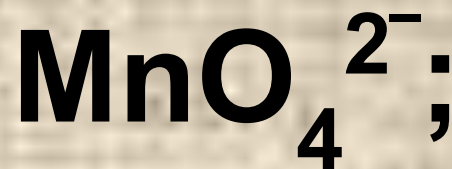


**Например, в кислой среде**

**$\text{MnO}_4^-$  присоединяет 5  $\bar{e}$  и  
восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$ ;**

**в щелочной среде – 1  $\bar{e}$  и**

**восстанавливается до**



**в нейтральной – 3  $\bar{e}$  и**

**восстанавливается до  $\text{MnO}_2$**

Поэтому, **в кислой среде**

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 158 / 5 = 31,6 \text{ г/моль};$$

**в щелочной**  $M_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ г/моль};$

**в нейтральной** –  $M_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 158 / 3 = 52,67 \text{ г/моль}.$

**Используется  
несколько видов ОВ  
титрования:**

**прямое,**

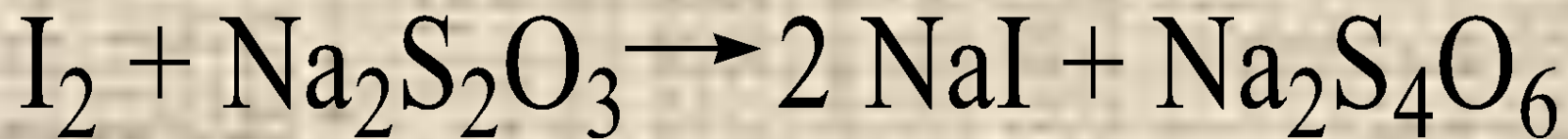
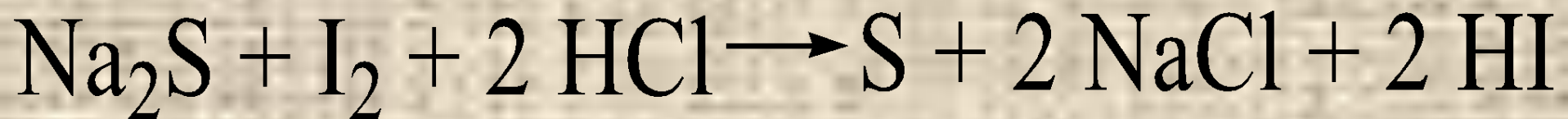
**обратное,**

**заместительное.**

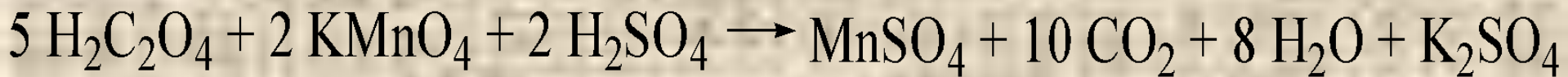
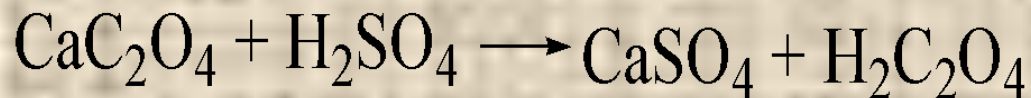
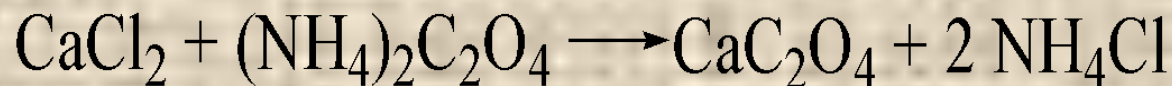
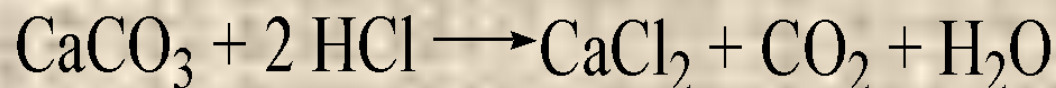
**Прямое** титрование  
проводят при ЭДС  $\geq 0,4$  В,  
что обеспечивает  
необходимую полноту и  
скорость протекания  
реакции. **Прямым**  
титрованием определяют  
йод, Fe(II).



**Обратное** титрование  
используется при медленно  
протекающих ОВ реакциях. При  
этом к титруемой смеси  
добавляют избыток **титранта I**  
и выдерживают определенное  
время. Затем избыток титранта  
I оттитровывают другим  
**титрантом II.**



**Заместительное** титрование  
проводят, определяя  
заместитель – выделяющийся  
в эквивалентном количестве  
продукт реакции  
определяемого вещества с  
реагентом. Так анализируются  
вещества, не вступающие в  
ОВР.



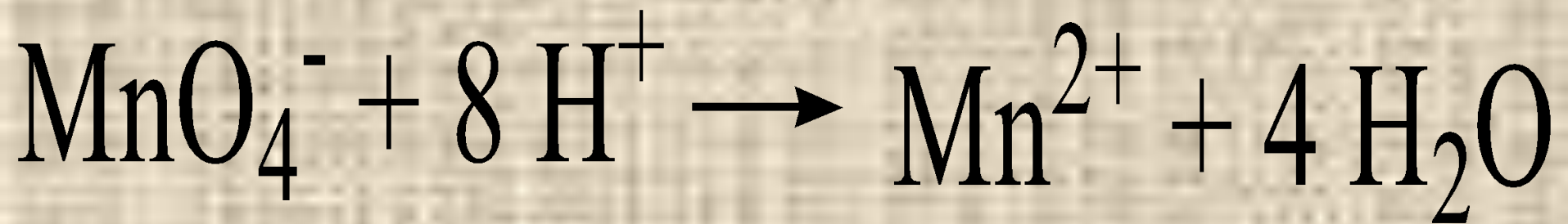


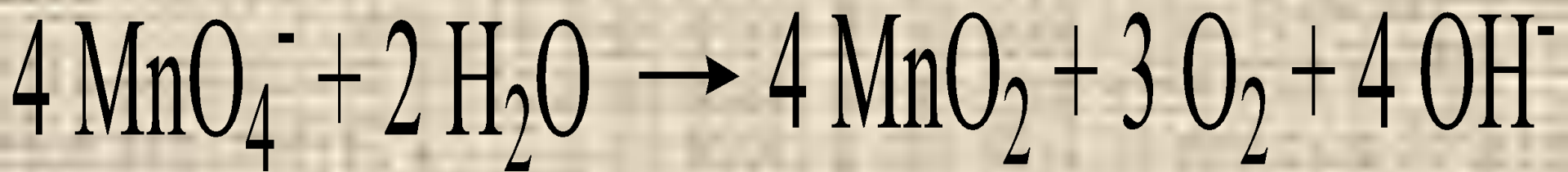
# 8.1.1

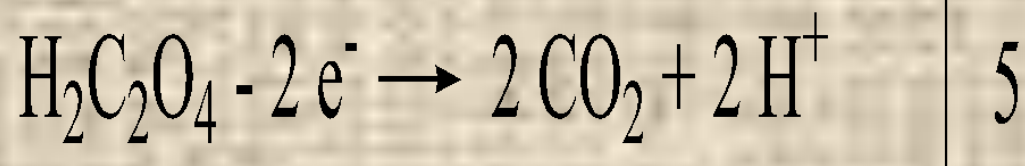
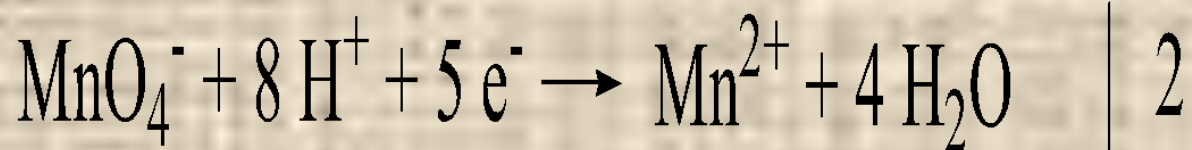
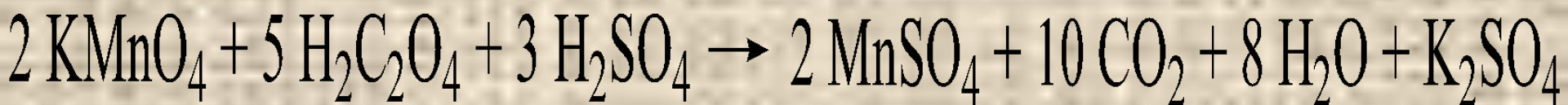
## Метод перманганатометрии

основан на реакциях окисления различных веществ калия перманганатом. Процесс осуществляют в сильно кислой среде, т.к.  $\text{MnO}_4^-$  проявляет в этом случае наиболее сильные окислительные свойства.

$$\varphi^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = +1,51B$$





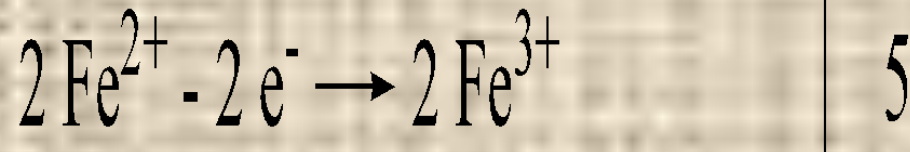
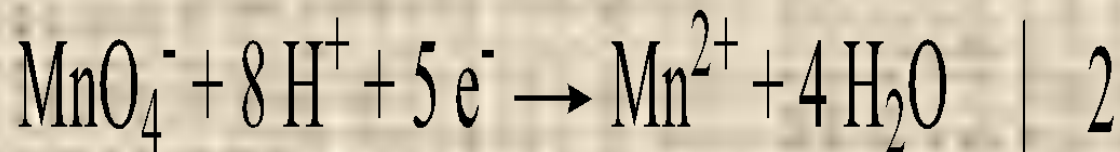


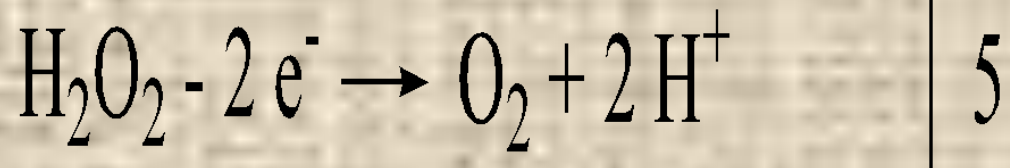
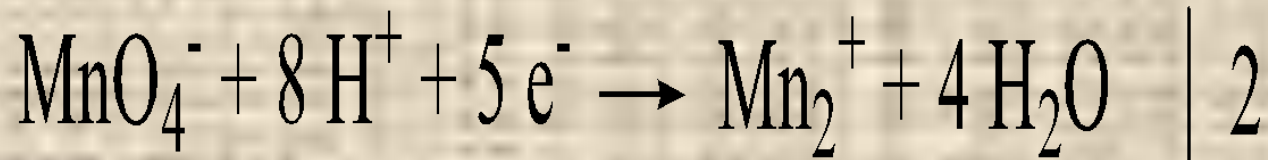
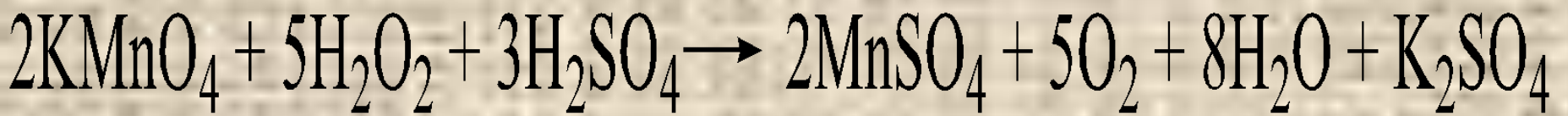


Реакция  $\text{KMnO}_4$  с  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  –  
**автокаталитическая**, т.е.

вначале протекает  
медленно, поэтому раствор  
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  нагревают до  
 $70-80^\circ\text{C}$ , а после появления  
в смеси катализатора  $\text{Mn}^{2+}$   
реакция ускоряется.

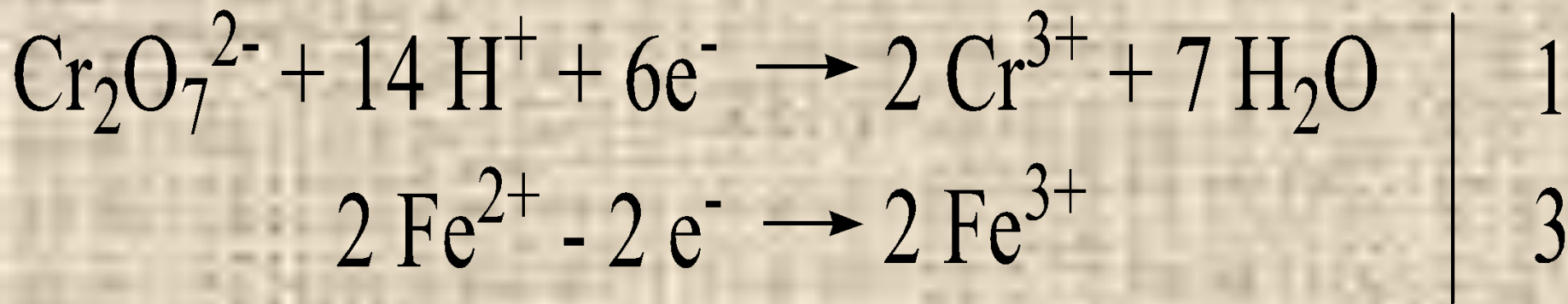
Для определения  
**восстановителей**  
используют **прямое**  
**титрование:**





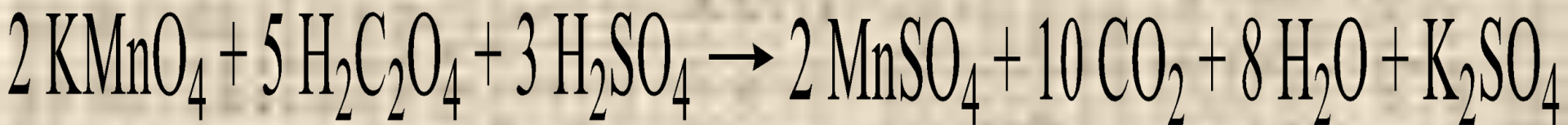
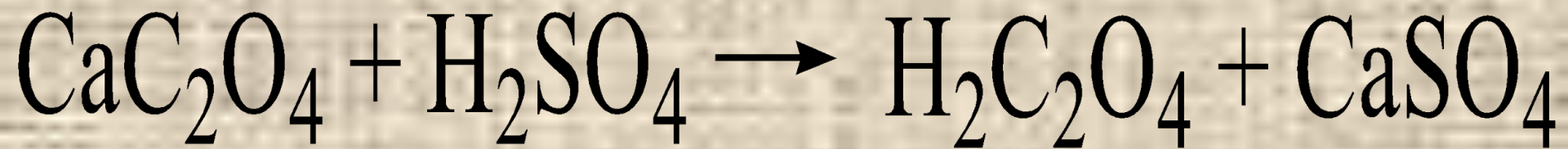


Для определения **окислителей**  
используют **обратное титрование**





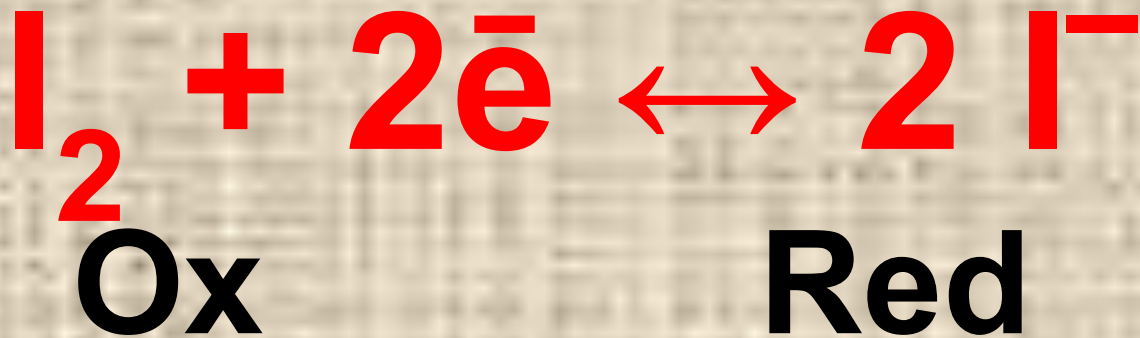
При использовании **косвенного** титрования анализируемый раствор, содержащий  $\text{Ca}^{2+}$ , обрабатывают растворимым оксалатом, чтобы полностью осадить  $\text{Ca}^{2+}$  в виде твердого  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Осадок отфильтровывают и растворяют в серной кислоте



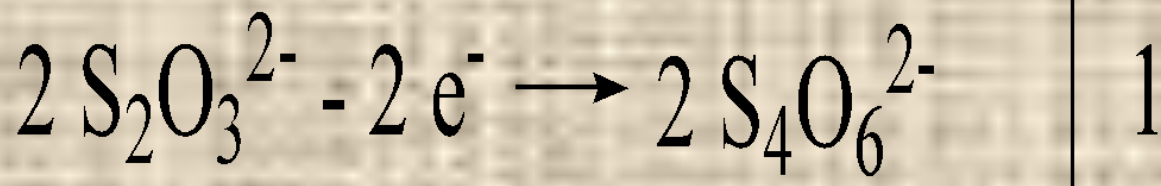
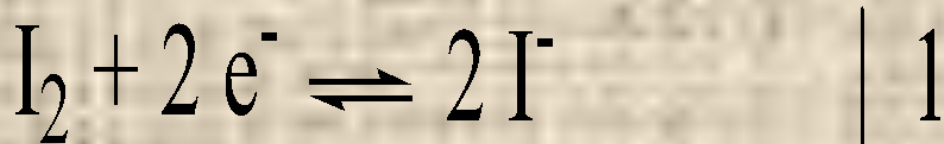
## 8.1.2

# Метод иодометрии

основан на ОВ реакциях,  
связанных с превращением  
 $I_2$  в  $I^-$  и обратно:



$$\varphi_{I_2 / 2I^-}^0 = 0,54 \text{ B}$$



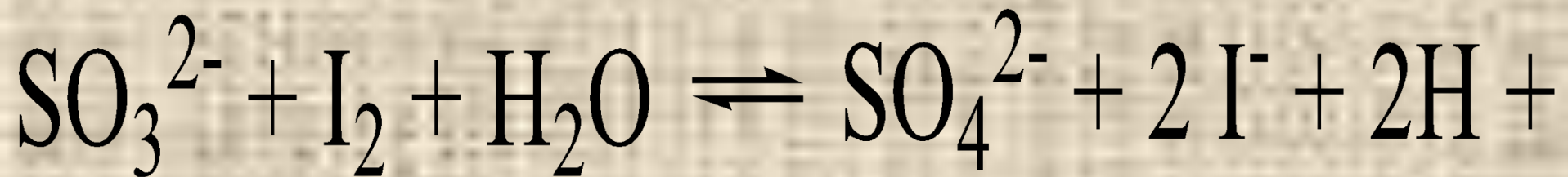


**Йодометрию необходимо  
проводить:**

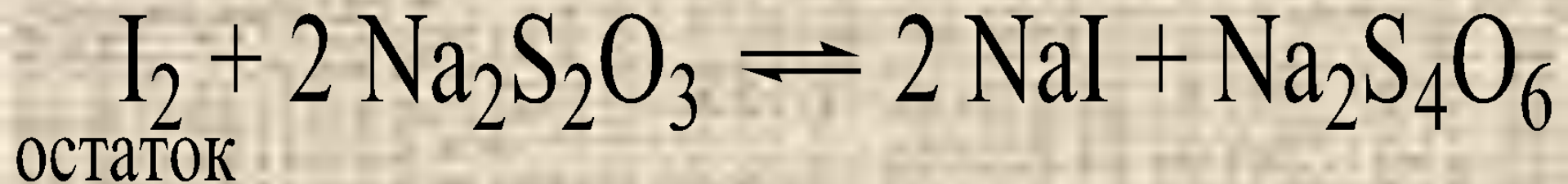
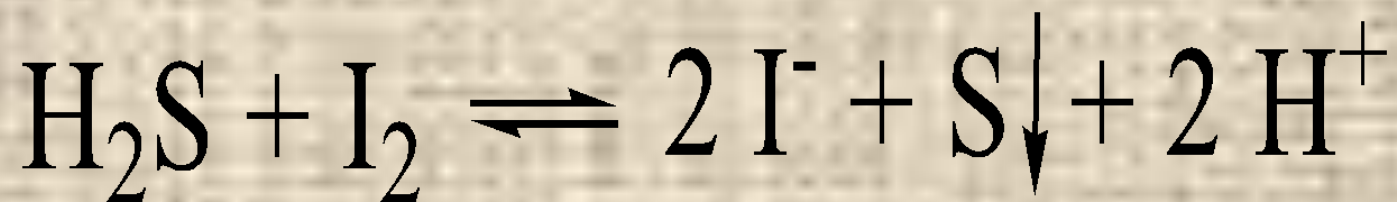
- 1) на холоде** (т.к.  $I_2$  – летучее соединение, и при нагревании чувствительность крахмала к йоду уменьшается);
- 2) pH не должен превышать 9**, т.к. в щелочной среде возможна реакция:



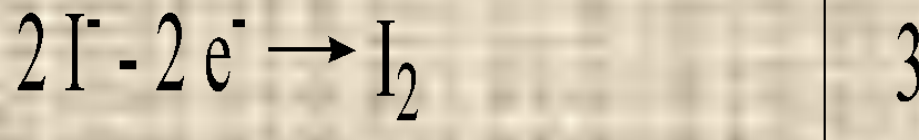
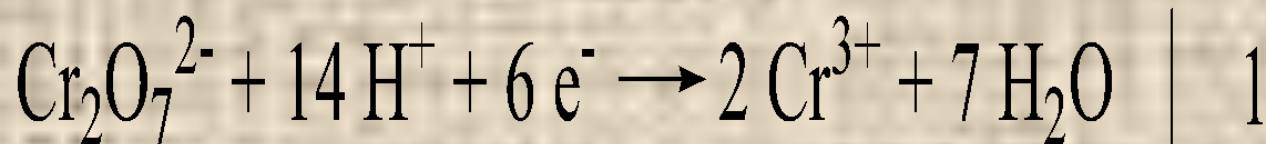
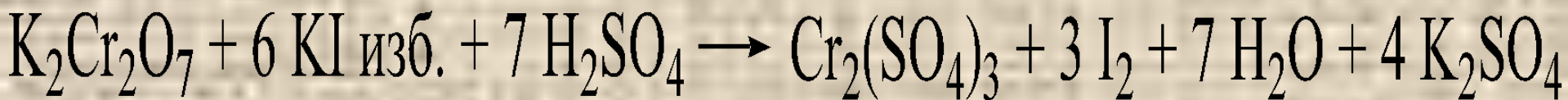
**Прямое титрование** рабочим раствором  $I_2$  – определение соединений  $As(III)$ ,  $Sb(III)$ ,  $Sn(II)$ , сульфидов, сульфитов, аскорбиновой кислоты:



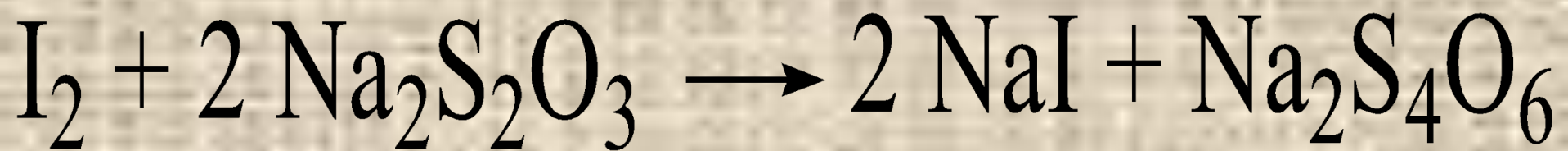
**Например,**



Этим методом определяют  $\text{Cl}_2$ ,  
 $\text{Br}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{CaOCl}_2$ ,  
нитриты,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  
 $\text{As(V)}$ .





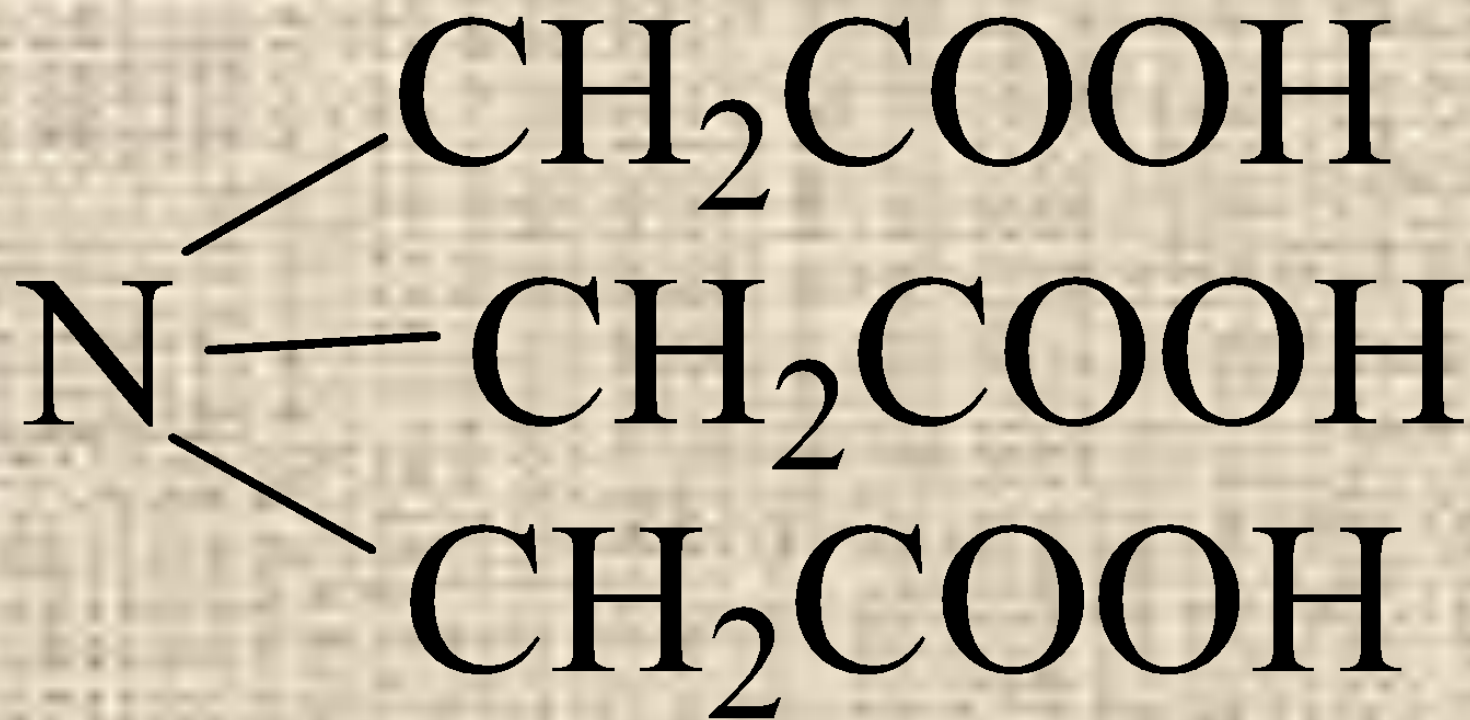


$$v_{\text{ЭКВ}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = v_{\text{ЭКВ}}(\text{I}_2) = v_{\text{ЭКВ}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

## 8.2.1

Широкое применение получили аналитические органические реагенты, предложенные в 1944 г. **Г. Шварценбахом**. Он отнес к ним группу **аминополиуксусных кислот**, содержащих иминодиацетатные фрагменты –  $N(CH_2COOH)_2$ , связанные с определенными алифатическими и ароматическими радикалами.

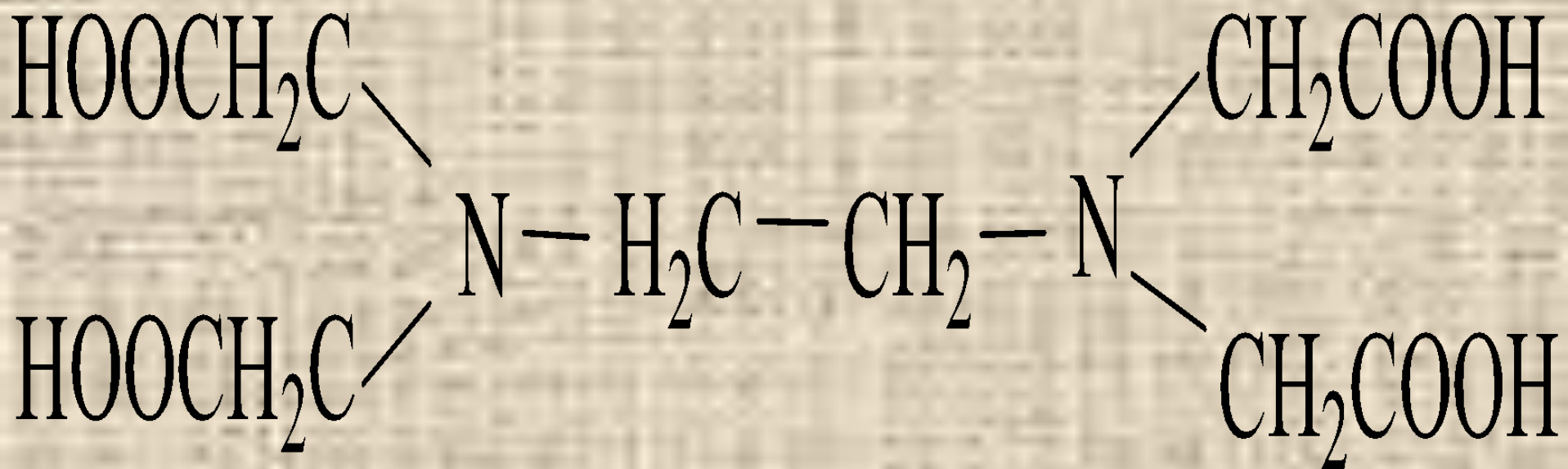
1) **комплексон I** –  
*нитрилотриуксусная кислота*



**(H<sub>3</sub>Y)**



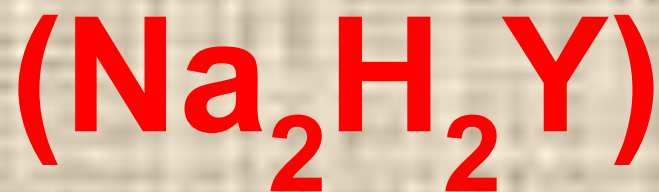
**2) комплексон II –  
этилендиаминтетрауксус-  
ная кислота (ЭДТУК)**



**(H<sub>4</sub>Y)**

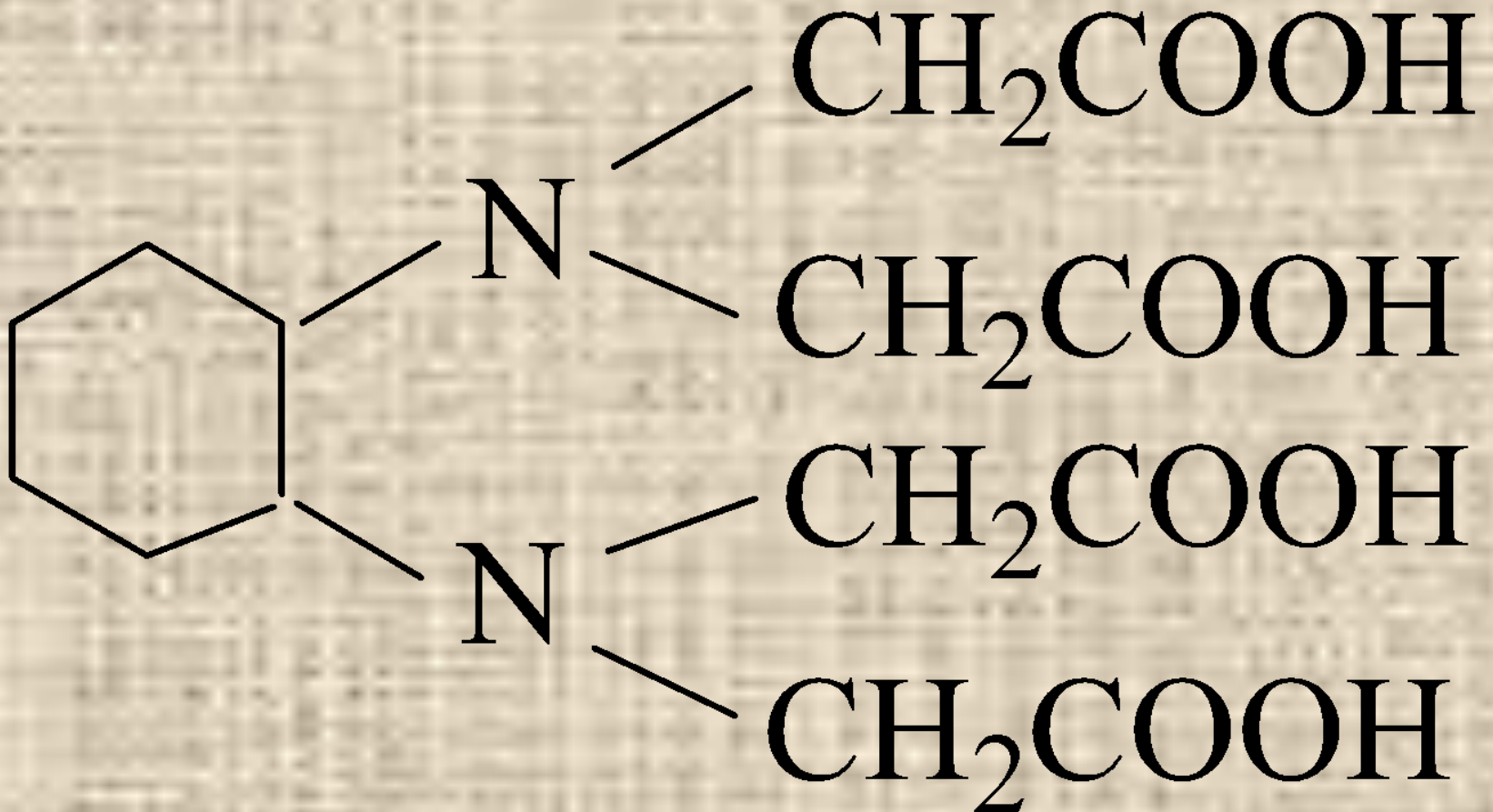


**3) комплексон III –**  
***динатриевая соль ЭДТУК –***  
**ЭДТА (Трилон Б)**



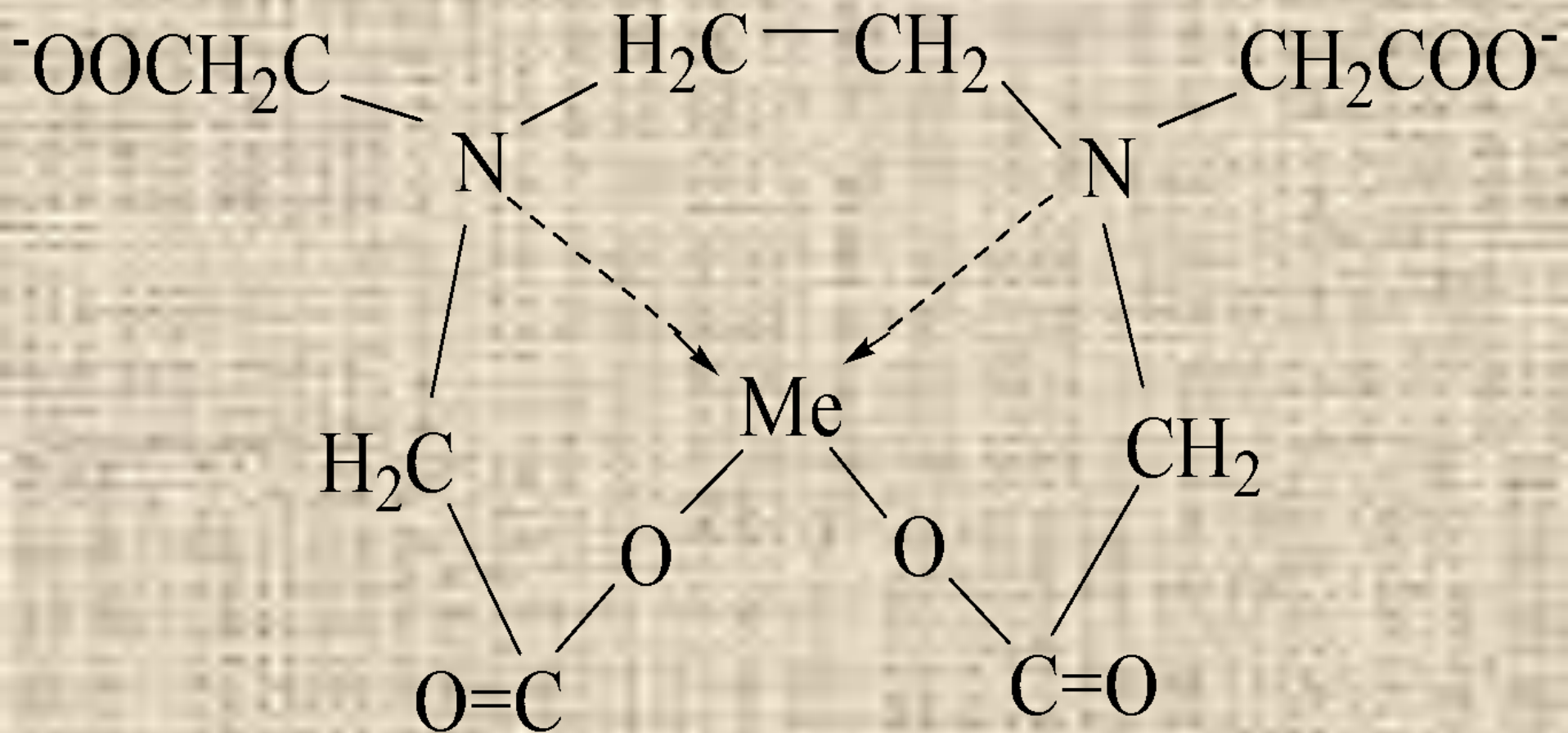
#### 4) **комплексон IV** –

*диаминциклогексантетрауксусная кислота*



**С катионами Me ЭДТА  
образует комплексные  
соединения в  
соотношении 1:1**







**ЭДТУК** ( $\text{H}_4\text{Y}$ ) – белое кристаллическое вещество мало растворимое в воде.

**Растворимость**  $\text{H}_4\text{Y}$  минимальна при **pH 1,6-1,8**.

При повышении и понижении концентрации ионов водорода **растворимость растёт**.

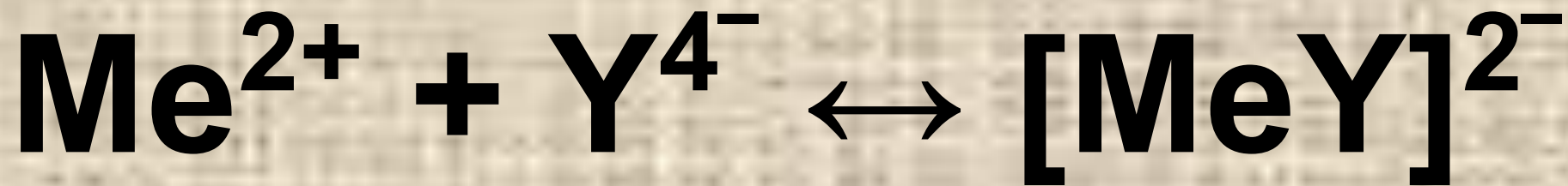
**Высокая  
растворимость в  
минеральных кислотах  
объясняется  
образованием  
протонированных  
форм  $\text{H}_5\text{Y}^+$  и  $\text{H}_6\text{Y}^{2+}$**

**ЭДТУК** – четырехпротонная кислота, которая ионизирует по 4-м ступеням, причем по первым двум в значительной степени ( $pK_1 = 2,07$ ;  $pK_2 = 2,75$ ), по третьей и четвертой – гораздо меньше ( $pK_3 = 6,24$ ;  $pK_4 = 10,34$ )

Поэтому ЭДТА в **кислой среде**  
( $\text{pH} = 4,5$ ) частично  
протонируется и находится в  
виде  $[\text{H}_2\text{Y}]^{2-}$ , в **слабо щелочной**  
( $\text{pH} = 8-9$ ) под действием  $\text{OH}^-$   
частично депротонируется и  
переходит в  $[\text{HY}]^{3-}$ , в **сильно**  
**щелочной** ( $\text{pH} > 12$ ) полностью  
депротонируется и находится в  
виде  $\text{Y}^{4-}$



**Реакция  
комплексообразования  
проходит между полностью  
ионизированной формой  $Y^{4-}$   
и ионами  $Me$  и  
характеризуется общей  
константой образования  
(или устойчивости):**



$$\beta = \frac{[[\text{MeY}]^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}][\text{Me}^{2+}]}$$

**Устойчивость комплексов** Me с ЭДТА зависит от **заряда иона Me**, **электронной конфигурации**, и **меняется в зависимости от pH среды**. **Наиболее устойчивые комплексы ЭДТА с многозарядными ионами p- и d-элементов могут образовываться в кислой среде.**

К ним относятся комплексы  
с  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . **Менее**

**устойчивые** комплексы с

ЭДТА образуют ионы s-  
элементов:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

Их определение  
комплексометрическим  
титрованием проводят в  
**щелочной среде.**



## 8.2.2

При визуальном способе установлении конечной точки применяют **металлоиндикаторы**, изменяющие окраску в зависимости от концентрации иона металла. Обычно это органические соединения, которые с ионами титруемого металла образуют **окрашенные комплексы**.

1) индикаторы, которые сами **не имеют окраски**, но образуют с ионами  $Me$  окрашенные комплексы

Комплексы  $Fe(III)$  с салициловой кислотой (с молярным соотношением 1:1) окрашены в **красный цвет**, с тайроном – в **зеленый**. Тиомочевинные комплексы с  $Bi(III)$  окрашены в **желтый цвет**.

**2) органические соединения, содержащие в своих молекулах хромофорные группы и образующие с ионами Me внутрикомплексные соединения, по цвету отличающиеся от самих индикаторов.**

**Эти индикаторы называются металлохромные.**



**Рингбом** предложил делить индикаторы на 3 группы:

а) индикаторы, содержащие азогруппу



Например, **эриохромовый черный Т** (при pH 9-10 используется для определения  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) и **кислотный хромовый темно-синий** ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )



**б) индикаторы, относящиеся к классу трифенилметановых красителей. Например, ксиленоловый оранжевый (при pH 1,5-3:  $\text{V}i^{3+}$ ,  $\text{F}e^{3+}$ ; при pH 5-7:  $\text{C}d^{2+}$ ,  $\text{C}o^{2+}$ ,  $\text{C}u^{2+}$ ,  $\text{H}g^{2+}$ ,  $\text{Z}n^{2+}$ ); пирокатехиновый фиолетовый (при pH 2-4:  $\text{V}i^{3+}$ ,  $\text{T}i^{4+}$ ; pH 5-6:  $\text{C}u^{2+}$ ,  $\text{F}e^{3+}$ ,  $\text{P}b^{2+}$ )**

**в) прочие индикаторы**

**– мурексид**

**(при pH 8-9:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,**

**$\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), дитизон,**

**ализарин**

**К металлоиндикаторам**  
предъявляется ряд  
требований:

1) должны в выбранной  
области рН образовывать с  
ионами Me достаточно  
**устойчивые** комплексы с  
соотношением **Me:Ind = 1:1**

Условные константы  
устойчивости комплексов  
**MeInd** должны быть меньше  
условных констант  
устойчивости комплексов  
**Me с ЭДТА**, т.е.

$$10 < \beta'_{MeY} / \beta'_{MeInd} \leq 10^4$$



Достаточно большие значения констант устойчивости комплексов **MeInd** позволяют использовать **небольшие соотношения концентраций индикатора и Me**

$$c_{Ind} / c_{Me} < 0,01$$

2) комплекс иона **Me** с **Ind** должен быть кинетически лабильным и быстро разрушаться при добавлении ЭДТА. Считается, что в комплексонометрии можно применять металлоиндикаторы, для которых **период полуробмена** лигандами в комплексе **MeInd**

$$\tau_{1/2} \leq 10c$$

**3) изменение окраски раствора  
в конечной точке титрования  
должно быть **контрастным****

**Согласно учению о цвете,**

**предельные цвета, т.е.**

**исходные (окраска чистого**

**MeInd) и конечные (окраска**

**чистого Ind) должны быть по**

**ВОЗМОЖНОСТИ**

**ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ**



Чтобы достичь **максимального** цветового эффекта, используют **смешанные индикаторы**, т.е. к металлоиндикатору добавляют индифферентный краситель, создающий цветовой фон, вследствие чего предельные окраски до и после конечной точки титрования становятся **дополнительными**.



**Для титрования ионов  $\text{Ca}^{2+}$  предложена смесь мурексида и нафтолового зеленого В:**  
**переход окраски от оливково-зеленой через красновато-серую к чисто синей.**

**Молярную долю** любой формы индикатора вычисляют по уравнению:

$$a_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{c'_Y}$$

где  $C'_Y$  – **общая  
концентрация**

**незакомплексованной ЭДТА,  
которая равна сумме  
равновесных концентраций  
всех форм ЭДТА**

$$C'_Y = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + \\ + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] + [H_5Y^{+}] + [H_6Y^{2+}]$$

В большинстве случаев  
ионы металла и индикатора  
образуют лишь один  
комплекс в соотношении  
**1:1**, тогда

$$\beta'_{MeInd} = \frac{[MeInd]}{[Me]c_{Ind}}$$



$$[Me] = \frac{[MeInd]}{\beta'_{MeInd} c_{Ind}}$$

**Считают, что человеческий  
глаз ощущает переходный  
цвет в следующем  
интервале отношений  
концентраций:**

$$\frac{1}{10} < \frac{C_{Ind}}{[MeInd]} < \frac{10}{1}$$

## 8.3

### В фармации

комплексонометрическое титрование используют для определения **препаратов Са**: хлорида, глюконата, лактата; **препаратов Zn**: оксида и сульфата; сульфата магния, основного нитрата висмута и др.

**Применяют комплексонометрию при анализе воды для определения жесткости, а также при анализе различных сплавов и минералов.**

**Методами окислительно-восстановительного титрования в клинических и биохимических исследованиях определяют содержание ферментов каталазы, пероксидазы, аскорбиновой кислоты, сахара в крови, мочевой кислоты в моче, ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в сыворотке крови.**



**Перманганатометрию** и **иодометрию** используют для анализа ряда химических и лекарственных препаратов.

**Перманганатометрия** – один из лучших способов определения железа в различных объектах. Этим методом пользуются для определения общей окисляемости воды или почвы.

**Благодарим за  
внимание!**