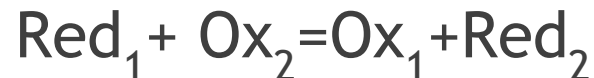


# Окислительно- восстановительное титрование

# Сущность метода

- ▶ Методы окислительно-восстановительного титрования, или редокс-методы, основаны на использовании реакций с переносом электронов — окислительно-восстановительных (ОВ) реакций. Другими словами, окислительно-восстановительное титрование, или редоксметрия, — это титрование, сопровождаемое переходом одного или большего числа электронов от иона-донора или молекулы (восстановителя)  $\text{Red}_1$  к акцептору (окислителю)  $\text{Ox}_2$ :



# Общая характеристика методов редоксиметрии.

ОВ-реакции лежат в основе ряда методов титриметрического анализа, которые объединяются под общим названием оксидиметрия (редоксиметрия или окислительно-восстановительные методы). В качестве рабочих растворов (титрантов) в оксидиметрии применяют растворы окислителей и восстановителей.

Все методы оксидиметрии классифицируют в зависимости от окислителя или восстановителя, применяемого в рабочем растворе, на следующие виды:

1. перманганатометрия: основным титрантом служит раствор  $\text{KMnO}_4$ ; наряду с ним обычно используются растворы сульфата железа (II)  $\text{FeSO}_4$  или щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;
2. йодометрия: титранты - растворы йода и тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;
3. хроматометрия: основной титрант - раствор дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;
4. броматометрия: титрант - раствор бромата калия  $\text{KBrO}_3$ ;
5. нитритометрия: титрант - раствор нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$  и т.д.

Методы оксидиметрии позволяют с помощью рабочих растворов окислителей количественно определять в растворах или смесях разнообразные восстановители: соединения железа (II), олова (II), сульфиты, сульфиды, арсениты, оксалаты, пероксид водорода и др. С помощью рабочих растворов восстановителей можно определить различные окислители: дихроматы, хлор, гипохлориты, хлориты, бром, броматы, йод, йодаты, пероксид водорода и др.

**К реакциям, используемым в оксидиметрии, предъявляются требования:**

1. реакция при титровании должна протекать быстро и необратимо с образованием продуктов строго определенного состава,
2. не должна сопровождаться побочными взаимодействиями
3. должен существовать способ фиксирования конца реакции.

# 1. Перманганатометрия

Перманганатометрией называется метод объёмного анализа, в котором в качестве рабочего раствора применяют перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ . Перманганат калия является сильным окислителем, особенно в кислой среде. В зависимости от среды при восстановлении  $\text{KMnO}_4$  получаются различные конечные продукты. В кислой среде ионы  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливаются до бесцветных ионов  $\text{Mn}^{2+}$



В слабокислой, нейтральной и щелочной среде ионы  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливаются до соединений марганца (IV), образуя тёмно-коричневый осадок диоксида марганца  $\text{MnO}_2$ :



Образование темного осадка затрудняет определение конца реакции, поэтому титрование проводят в кислой среде, прибавляя большой избыток кислоты. Кроме того, окислительная активность перманганата в кислой среде гораздо выше, чем в щелочной или нейтральной. Для подкисления применяют только серную кислоту.

Ионы  $MnO$  придают раствору  $KMnO_4$  малиновую окраску, в процессе титрования раствор обесцвечивается. В момент, когда в растворе не останется восстановителя, от прибавления одной капли  $KMnO_4$  титруемая смесь приобретает розовую окраску. Таким образом, точка эквивалентности фиксируется при помощи самого же рабочего раствора и индикатор в этом методе не применяется.

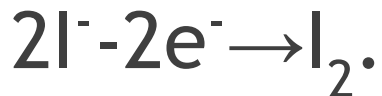


Перманганатометрию чаще всего применяют для анализа солей железа (II), кальция (в виде оксалата), щавелевой кислоты, меди (I), пероксида водорода.

Метод перманганатометрии можно применить и для определения окислителей. В этом случае применяют обратное титрование, прибавляя к определяемому веществу заведомо избыточное, точно отмеренное количество раствора восстановителя. Затем избыток восстановителя титруют раствором перманганата калия.

## 2. Йодометрия.

Йодометрией называют метод объёмного анализа, в основе которого лежат реакции:



Методом йодометрии можно определять как окислители (они окисляют  $I^-$  до  $I_2$ ), так и восстановители (они восстанавливают йод до  $I^-$ ).

## Определение окислителей.

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

Окислитель реагирует с избытком йодида калия  $KI$  в кислой среде. При этом выделяется количество йода, эквивалентное количеству окислителя. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия точно известной нормальности. Таким образом, можно рассчитать количество определяемого окислителя, которое будет эквивалентно количеству тиосульфата, пошедшего на титрование йода. Следовательно, рабочим раствором в этом методе будет раствор тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$ . Исходным веществом для установки титра  $Na_2S_2O_3$  служит бихромат калия  $K_2Cr_2O_7$ .

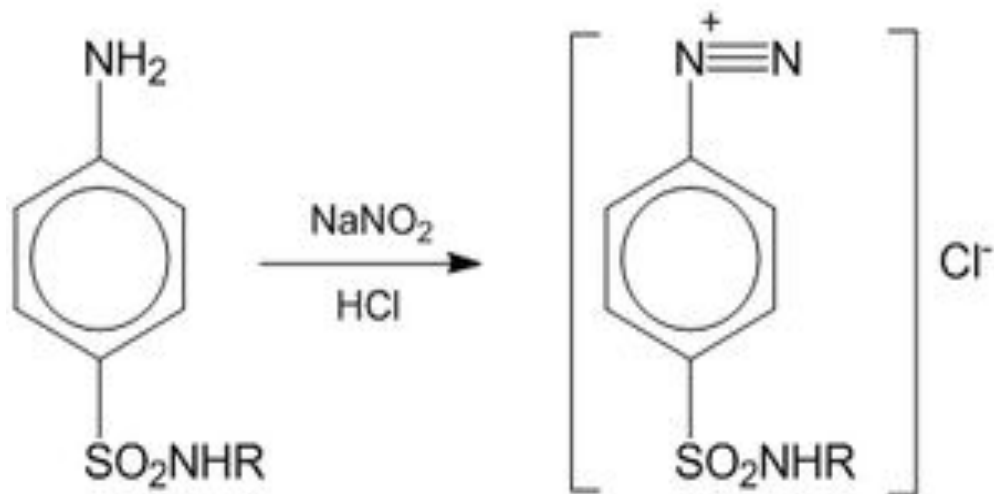
Индикатором в методе йодометрии служит раствор крахмала. Это чувствительный и специфический индикатор, образующий с йодом адсорбционное соединение синего цвета. Однако употребление этого индикатора имеет некоторые особенности. Во-первых, **раствор крахмала необходимо прибавлять в самом конце титрования**, когда йода останется очень мало, и титруемый раствор будет иметь светло-жёлтую окраску. Если прибавить крахмал раньше, когда йода в растворе ещё много, то образующееся соединение йода с крахмалом очень медленно реагирует с тиосульфатом и раствор легко перетитровать. Вторая особенность обусловлена тем, что в данном случае мы титруем не до появления окраски (как это обычно бывает), а до исчезновения окраски. Поэтому вблизи точки конца титрования необходимо прибавлять раствор не более чем по одной капле, после каждой капли тщательно перемешивать раствор и ждать 3-5 с. Если не соблюдать это условие, раствор очень легко перетитровать.

## Все йодометрические определения проводят при следующих условиях:

1. Реакция должна протекать практически до конца; многие йодометрические реакции обратимы и протекают до конца только при создании надлежащих условий;
2. Титрование ведут на холоде, так как при нагревании йод может частично улетучиваться, а также потому, что с повышением температуры понижается чувствительность крахмала как индикатора;
3. Титрование нельзя проводить в сильнощелочной среде, так как йод реагирует со щелочами; необходимо следить за тем, чтобы pH раствора не превышал 9,0;
4. При определении окислителя необходимо применять значительный избыток йодида калия. Растворимость йода в воде мала, а избыток KI способствует растворению выделившегося при реакции йода. Кроме того, избыток KI способствует ускорению реакции между ионами  $I^-$  и окислителем.
5. Скорость реакции между йодидом калия и окислителем недостаточно велика, поэтому к титрованию выделившегося йода. Приступают не сразу, а по истечении некоторого времени после прибавления окислителя;
6. При стоянии, перед началом титрования реакционную смесь необходимо сохранять в затемнённом месте, так как на свету ускоряется окисление  $I^-$  в  $I_2$  кислородом воздуха.

**3. Нитритометрия** — метод количественного анализа ароматических аминов, основанный на их титровании нитритом.

Метод основан на реакции первичных аминов с азотистой кислотой с образованием диазосоединений:



Титрантом является раствор нитрита натрия, готовят с титром установленным, исходное вещество — сульфаниловая кислота, предварительно высушенная до постоянной массы. Также как установочное вещество применяют н-аминоэтилбензоат, сернокислый гидразин, сульфаминовую кислоту, перманганат калия.

Катализатором служит раствор бромида калия, облегчающий процесс диазотирования.

Для титрования обычно используют 0,1М раствор нитрита натрия. Навеску препарата (например, лекарственного средства класса сульфаниламидов) растворяют в 10 мл воды, прибавляют 10 мл 8,3%-го раствора соляной кислоты, 1 г КВr. Титрование ведут при температуре 15-20°C или 0-5°C до изменения цвета индикатора. Одновременно проводится контрольный опыт.



# Применение

Нитритометрия используется для количественного анализа соединений с первичной или вторичной ароматической аминогруппой, гидразидов и ароматических нитросоединений после восстановления их нитрогруппы до аминогруппы. Методом нитритометрии определяют также препараты, содержащие нитрогруппу, которую переводят в аминогруппу путем восстановления.

Этот метод используется в анализе лекарственных препаратов стрептоцида, норсульфазола, сульфадимезина, левомицетина, фолиевой кислоты, дикаина, фтивзида, изониазида, новокаина и др.

**4.Броматометрия** — метод окислительно-восстановительного титрования, основанный на реакции восстановления бромат-иона.

Методы бромирования применяются для количественного определения ароматических соединений, особенно аминов и фенолов.

Раствор брома неустойчив, быстро меняет концентрацию, поэтому нельзя применять его в качестве титранта.

Для титрования неорганических и органических соединений используют бром и бромат калия. Бромат является более сильным окислителем по сравнению с бромом, поэтому в качестве титранта преимущественно применяют раствор бромата. Титрование стандартным раствором бромата основано на окислении восстановителей — олова(II), мышьяка(III), сурьмы(III), селена(IV), гидроксиламина, производных гидразина и т. п. в кислой среде

При использовании метода бромирования в качестве титрованного раствора применяется раствор бромата калия. Этот раствор можно готовить по точной навеске и он не меняет свой титр в течение длительного времени (около 6 месяцев).

Бромат калия, являясь окислителем, в кислой среде восстанавливается до бромида:



## Техника титрования.

Титрование проводят в кислой среде в присутствии хлористоводородной или серной кислоты, способствующих мгновенному выделению брома. Во многих случаях для улучшения растворимости анализируемого продукта наряду с водой применяют и неводные растворители (безводную уксусную кислоту, спирты и др.). Во избежание улетучивания свободного брома титрование, как правило, проводят при комнатной температуре, а иногда и при  $0^{\circ}\text{C}$ . В особых случаях медленно протекающих реакций окисления — восстановления прибегают к нагреванию титруемого раствора до  $40 - 70^{\circ}\text{C}$ . Для предотвращения потерь брома титрование проводят в конических колбах, снабженных стеклянными притертыми пробками. Для ускорения реакций в титруемый раствор добавляют катализаторы: сульфат марганца или ртути (II), молибдат натрия и др.

# Броматометрический метод отличается рядом достоинств по сравнению с другими методами.

1. Бромат-бромидные растворы можно применять не только для определения восстановителей и окислителей, но и для анализа органических ненасыщенных, ароматических и гетероциклических соединений, а также для косвенного определения разнообразных ионов, осаждаемых в виде нерастворимых в воде соединений, например в виде оксихинолятов.
2. В отличие от стандартных растворов йода или брома, применяемых для анализа тех же соединений, растворы бромата калия устойчивы и не меняют своего титра в течение продолжительного времени. Поэтому при пользовании броматом получаются более надежные результаты анализа.
3. При введении в бромат-бромидную смесь ионов ртути (II) увеличивается потенциал системы бром – бромид благодаря образованию устойчивых комплексных ионов  $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ ;

При этом происходит окисление таких ионов и соединений, которые в отсутствие ионов ртути не окисляются бромат-бромидной смесью. Например, хром (III) легко окисляется до хрома (VI) в присутствии ионов ртути (II).

## Броматометрический метод имеет также ряд недостатков.

1. Вода, присутствующая в растворе или образующаяся в процессе титрования неводных растворов, мешает определению многих органических соединений.
2. Окисление некоторых органических соединений сопровождается нежелательными побочными реакциями гидролиза, замещения и присоединения, вызываемыми действием ионов воды и брома.
3. В ряде случаев реакции бромата калия с органическими веществами протекают не в строго стехиометрических отношениях, что приводит к искажению конечных результатов анализа.

# 5. Дихроматометрия

**Хроматометрия (дихроматометрия)** — метод окислительно-восстановительного титрования, основанный на реакциях окисления раствором дихромата калия в кислой среде.

**Дихроматометрическое титрование, или дихроматометрия** — метод определения веществ, основанный на реакции их окисления дихромат-ионами.

Метод—фармакопейный.

Сущность метода.

В основе метода лежит полуреакция



# Титрант метода

Титрантом метода является водный раствор дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$ , чаще всего с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Титрант готовят по точной навеске дихромата калия высокой степени чистоты, предварительно дважды перекристаллизованного из воды и затем высушенного при  $\sim 150—200$  °С. При хранении в закрытой емкости в темном месте раствор дихромата калия стабилен и не изменяет свой титр в течение длительного времени.



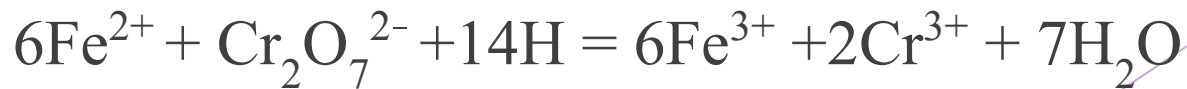
# Определение конечной точки титрования

Водные растворы дихромата калия имеют оранжевую окраску, однако ее интенсивность недостаточна для надежного определения изменения цвета титруемого раствора в ТЭ. К тому же в ТЭ присутствуют катионы  $\text{Cr}^{3+}$ , образовавшиеся при восстановлении дихромат-иона и обладающие зеленой окраской, что также затрудняет определение изменения цвета титруемого раствора в ТЭ.

Поэтому дихроматометрическое титрование обычно проводят в присутствии редокс-индикаторов — дифениламина, дифениламинсульфоновой кислоты, N-фенилантраниловой кислоты.

# Применение

Прямым дихроматометрическим титрованием можно определять ряд восстановителей, таких, как железо(II) (включая определение ферроцианидов, содержащих ферроцианид-ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ), сульфиты, иодиды, арсениты, аскорбиновую кислоту, метанол, суммы окисляющихся веществ в воде и почве и т.д. Методом обратного титрования определяют некоторые окислители. Так, определение железа(II) ведут прямым титрованием аликвоты анализируемого раствора стандартным раствором дихромата калия в кислой среде на основе реакции



# Общая оценка метода

Дихроматометрия в сравнении с перманганатометрией обладает как некоторыми преимуществами, так и недостатками.

К преимуществам можно отнести то, что стандартный раствор титранта готовится по точной навеске и не требует последующей стандартизации; титрант стабилен даже при длительном хранении; титрование можно проводить в соляно-кислой среде.

Недостатки: несколько меньший по сравнению с перманганат-ионом стандартный ОВ потенциал редокс-пары и в связи с этим более ограниченная возможность определения восстановителей; менее удобная фиксация КТТ, необходимость использования редокс-индикаторов.

# Спасибо за внимание

