

Лекция 24

Методы ОВ титрования

План

1. Сущность перманганатометрического метода, условия его проведения. Титрант метода.
2. Применение и общая оценка метода перманганатометрического титрования.
3. Дихроматометрия.
4. Иодометрия.
5. Иодиметрия.

1. Сущность перманганатометрического метода, условия его проведения. Титрант метода.

Перманганатометрическое титрование, или перманганометрия - метод количественного определения веществ (восстановителей, реже – окислителей и соединений, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами) с применением титранта – раствора перманганата калия KMnO_4 .

Метод –фармакопейный, включен во все известные Фармакопеи.

В зависимости от кислотности титруемого раствора окислительные свойства перманганат-иона проявляются по-разному.

В сильноокислой среде перманганат-ион восстанавливается до катионов марганца (II) Mn^{2+} , которые обладают очень слабой розоватой окраской (практически бесцветны):

при $pH < 7$



С ростом концентрации ионов водорода в растворе реальный потенциал рассматриваемой редокс-пары

$$E = E^0 + (0,059 / 5) \lg ([MnO_4^-][H^+]^5 / [Mn^{2+}])$$

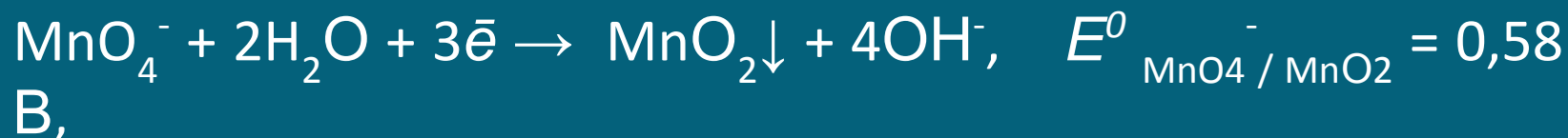
возрастает и эффективность перманганат-иона как окислителя повышается.

Поскольку в ОВ полуреакции участвуют 5 электронов, то молярная масса эквивалента перманганата калия как окислителя в кислой среде равна

$$M(1/5 KMnO_4) = M(KMnO_4) / 5 = 31,608 \text{ г/моль.}$$

В нейтральной среде перманганат-ион восстанавливается до диоксида марганца MnO_2 :

при $\text{pH} \geq 7$



Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ сравнительно невелик и при комнатной температуре равен $E^0 = 0,60 \text{ В}$, поэтому в нейтральной среде эффективность перманганата калия как окислителя значительно ниже, чем в сильноокислых растворах. Кроме того, образующийся в результате ОВ реакции бурый осадок диоксида марганца затрудняет фиксацию *КТТ*, обладает развитой поверхностью и может адсорбировать определяемое вещество, что увеличивает ошибку анализа.

Поэтому как титрант - окислитель перманганат калия в нейтральной среде практически не применяется.

В сильнощелочных средах перманганат-ион восстанавливается до манганат-иона MnO_4^{2-} :

при $\text{pH} > 7$



Образующийся манганат-ион обладает зеленой окраской умеренной интенсивности, что затрудняет обнаружение изменения окраски раствора и фиксацию КТТ.

Манганат-ион вступает в реакцию с водой:



с образованием бурого осадка диоксида марганца и перманганат-иона, что искажает результаты анализа.

Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ невелик и при комнатной t° равен $E^0 = 0,56 \text{ В}$, т.е. в щелочных средах KMnO_4 как окислитель менее эффективен, чем в кислых растворах.

Следовательно, KMnO_4 как титрант - окислитель в щелочных средах практически не применяется.

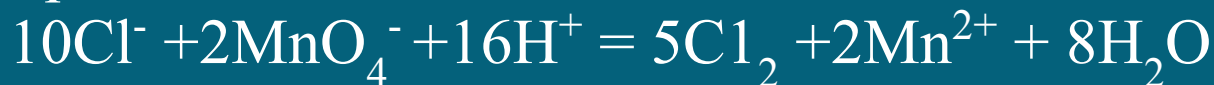
Вывод: перманганатометрическое титрование целесообразно проводить в сильноокислых средах.



Условия проведения перманганатометрического титрования.

1) *Влияние pH среды.* Перманганатометрическое титрование проводят в сильно кислой среде при концентрации ионов водорода $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1\text{-}2$ моль/л. Кислая среда создается введением серной кислоты. Азотную кислоту применять нельзя, так как она сама является сильным окислителем и может окислять определяемое вещество.

Хлороводородную кислоту в перманганатометрии также не используют, так как хлорид-ионы окисляются перманганат-ионами до хлора по схеме:



При этом часть титранта расходуется на окисление хлорид-ионов, что вызывает перерасход титранта и увеличивает ошибку анализа. В сернокислой среде указанные побочные процессы отсутствуют, поэтому *перманганатометрическое титрование ведут в сернокислой среде.*

2) **Влияние температуры.** Чаще всего перманганатометрическое определение проводят при комнатной температуре. Исключением является реакция перманганат-иона с щавелевой кислотой и оксалатами, которую проводят при нагревании титруемого раствора.

3) **Фиксация конечной точки титрования.** При перманганатометрическом титровании обычно не применяют посторонний индикатор, так как сам титрант - раствор перманганата калия - обладает интенсивной малиново-фиолетовой окраской. Прибавление одной избыточной капли титранта в ТЭ приводит к окрашиванию титруемого раствора в розовый цвет. Так, чтобы придать отчетливую окраску 100 мл воды достаточно прибавить всего 0,2 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Окраска раствора в КТТ неустойчива, раствор постепенно обесцвечивается. Это происходит вследствие того, что избыточные перманганат-ионы, придающие раствору розовую окраску, взаимодействуют с образовавшимися катионами марганца(II) Mn^{2+} :



4) Ход титрования.

Обычно в перманганатометрии к раствору определяемого вещества медленно, по каплям прибавляют раствор титранта, для того чтобы в растворе не было локального избытка окислителя перманганат-иона и не протекали бы побочные процессы.

Для титрования применяют бюретки со стеклянными кранами; использование резиновых трубок исключается, так как резина взаимодействует с перманганатом калия.

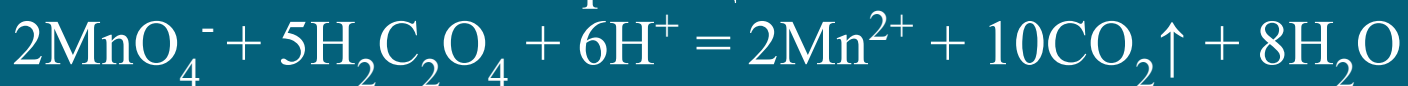
Титрант метода - водный раствор перманганата калия, чаще всего - с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Сам кристаллический перманганат калия обычно содержит примеси диоксида марганца. Водные растворы перманганата калия неустойчивы из-за склонности перманганат-ионов окислять воду по схеме:



Разложение перманганат-ионов ускоряется на свету, при нагревании, под действием кислот и оснований, в присутствии катионов марганца(II) Mn^{2+} , диоксида марганца MnO_2 , который осаждается на стенках сосуда, образуя темный налет.

В силу указанных обстоятельств стандартный раствор перманганата калия нельзя приготовить по точной навеске.

Стандартизацию раствора перманганата калия проводят по различным установочным веществам: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , KI , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, по металлическому железу и т. д. Часто стандартизацию проводят по стандартному раствору щавелевой кислоты на основе реакции:



При комнатной температуре реакция идет медленно; она ускоряется по мере накопления катализатора - катионов марганца (II) Mn^{2+} (реакция автокаталитическая). Поэтому исходный раствор щавелевой кислоты нагревают до $\sim 60-80^\circ\text{C}$. В начале титрования горячий раствор обесцвечивается медленно; при достижении определенной концентрации катионов марганца(II) реакция протекает быстро (практически мгновенно).

Разработаны две методики стандартизации раствора перманганата калия по стандартному раствору щавелевой кислоты.

1) Медленно титруют аликвоту раствора щавелевой кислоты, нагретого до $-60-80^{\circ}\text{C}$, до появления устойчивой розовой окраски раствора, лишь постепенно ослабевающей при стоянии раствора в течение одной-двух минут. При этом расход титранта занижен на $\sim 0,4\%$ вследствие протекания побочного процесса - окисления небольшой части щавелевой кислоты кислородом воздуха.

2) К нагретому раствору щавелевой кислоты быстро прибавляют -95% требуемого объема раствора перманганата калия, нагревают смесь примерно до -60°C и заканчивают титрование, уже медленно прибавляя оставшуюся часть стандартизуемого раствора перманганата калия до получения устойчивой розовой окраски титруемого раствора, исчезающей в течение одной-двух минут.

Данная методика позволяет получить результаты с меньшей ошибкой.

Стандартизованный раствор перманганата калия хранят в темной склянке в темном месте. Концентрацию раствора периодически проверяют, поскольку по причинам, описанным выше, она несколько изменяется при хранении раствора.

2. Применение и общая оценка метода перманганатометрического титрования.

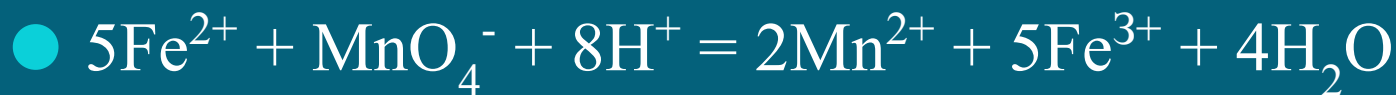
Перманганатометрическое титрование применяют преимущественно для определения веществ, играющих по отношению к перманганат-иону роль восстановителей, таких, как H_2O_2 , MgO_2 , NaNO_2 , металлическое железо и некоторые другие металлы, карбоновые кислоты, соединения с гидразогруппами R-NH-NH-R , для определения общей окисляемости воды и почвы (т.е. для определения суммы восстановителей, присутствующих в этих объектах).

- Перманганатометрию применяют для определения не только восстановителей, но и окислителей, используя обратное титрование.

- Так, например, можно определять дихромат-ионы. Для этого к аликвоте анализируемого раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ прибавляют известное количество раствора $FeSO_4$, избыточное по сравнению со стехиометрическим количеством. При этом железо(II) окисляется до железа(III):



- Избыток непрореагировавшего железа (II) оттитровывают стандартным раствором перманганата калия по реакции:



Общая оценка перманганатометрического титрования.

Достоинства метода:

- 1) титрование проводится без постороннего индикатора;
- 2) широкий диапазон изменения рН раствора;
- 3) высокое значение стандартного ОВ потенциала редокс-пары $\text{MnO}_4^- , \text{H}^+ \mid \text{Mn}^{2+}$ позволяет определять большое число веществ;
- 4) перманганат калия доступен и сравнительно недорог.

Недостатки метода:

- 1) невозможность приготовления стандартного раствора титранта по точной навеске,
- 2) его нестабильность при хранении,
- 3) необходимость строгого соблюдения условий проведения титрования, регламентируемых соответствующей аналитической методикой (часто необходимо нагревание строгое выдерживание условий, описанных в методике).

3. Дихроматометрия

Титрант метода: $K_2Cr_2O_7$ – перв. стандар. раствор; CrO_3 в CH_3COOH (ледяная).

Реакция метода: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $E = 1,33$ В

Среда: кислая (сульфатная, хлоридная или фосфатная).

Индикаторы: - **внутренние** ox-red индикаторы: дифениламин, N-фенилантрахиновая кислота, дифениламиносульфоновая кислота - хемилюминесцентные (силоксен) - **внешние** ox-red индикаторы: лейкометиленовый голубой.

Определяемые вещества: **восстановители** – прямое титрование: Fe^{2+} , SO_3^{2-} , I^- , AsO_3^{3-} , аскорбиновая кислота, глицерин, CH_3OH ; **окислители** – обратное титрование: NO_3^- , ClO_3^- , MnO_4^- и др.

Преимущества дихроматометрии:

- 1) $K_2Cr_2O_7$ – первичный стандартный раствор – устойчивый во времени;
- 2) можно титровать в присутствии Cl^-
- 3) $Cr_2O_7^{2-}$ - медленно реагирует с органическими веществами, присутствующими в дистиллированной воде;
- 4) $K_2Cr_2O_7$ достаточно сильный окислитель и может окислять много органических веществ (этим отличается от I_2)
- 5) не требует нагревания
- 6) используется для определения окислителей и восстановителей
- 7) можно титровать 2- и 3-компонентные смеси в присутствии концентрированной H_3PO_4 .

Недостатки дихроматометрии:

- 1) .Окислитель более слабый, чем KMnO_4 ;
- 2) .Медленное протекание реакции;
- 3) .Необходимы индикаторы;
- 4) .Часто обратное титрование, потому что невысокая скорость реакции.

4. Йодометрия

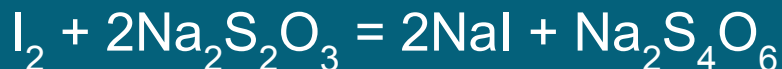
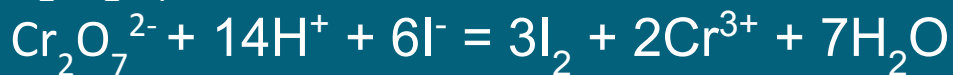
Йодометрия - метод определения окислителей косвенным титрованием заместителя – иода (I_2) стандартным раствором $Na_2S_2O_3$.

В основе лежит реакция: $2I^- + Ox = I_2 + Red$

Например: $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$

Титрант: $Na_2S_2O_3$ (0,1; 0,01; 0,02 моль/л) втор. стандартный раствор (т.к. $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (крист.) при хранении обезвоживается, поэтому вначале готовят $Na_2S_2O_3$ с приблизительной концентрацией, а затем его стандартизируют).

Стандартизация: по стандартным растворам KIO_3 , $KBrO_3$, $K_2Cr_2O_7$:

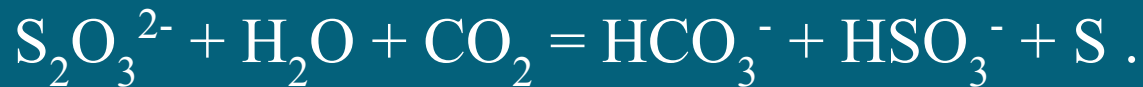


Индикатор метода – **1 % крахмал**, который добавляют перед окончанием титрования, когда р-р принимает зеленовато-желтую окраску и титруют до перехода окраски из синей в светло-зеленую.

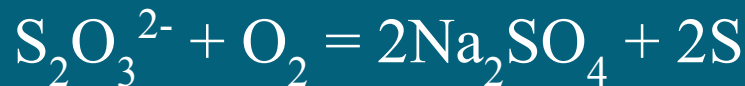
Йодометрия

Особенности приготовления натрий тиосульфата и крахмала:

- 1) Растворы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при хранении изменяют свой титр из-за неустойчивости тиосульфат-ионов, которые разлагаются в кислой среде с выделением свободной S.



- 2) Окисляются кислородом воздуха также с выделением S:



- 3) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ разлагаются на свету и в присутствии микроорганизмов
- 4) Растворы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ наиболее устойчивы при pH= 9-10, поэтому для стабилизации раствора в него вводят Na_2CO_3 или NaHSO_4 .
- 5) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ – стандартизируют через 1 день.
- 6) 1% крахмал стабилизируют с помощью HgI_2

Йодометрия

- Определяемые вещества: окислители - H_2O_2 , Na_2O_2 , MgO_2 , BaO_2 , Cu(II) , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , Na_3AsO_4 , I_2 .

5. Йодиметрия

Йодиметрия - метод определения восстановителей прямым титрованием стандартным раствором йода.

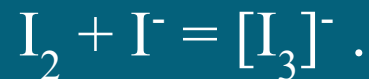
Титрант: раствор иода I_2 в растворе KI с $C(1/2 I_2) = 0,1$ или $0,01$ моль/л – втор. стандартный раствор.

Р-р титранта готовят по точной навеске, затем стандартизируют по $Na_2S_2O_3$ прямым титрованием в присутствии крахмала до появления синей окраски.

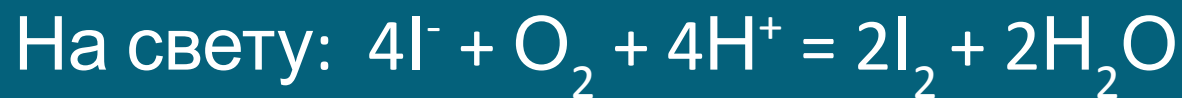


Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $I_3^- / 3I^-$ имеет не очень высокое значение $E^0 = 0,545$ В.

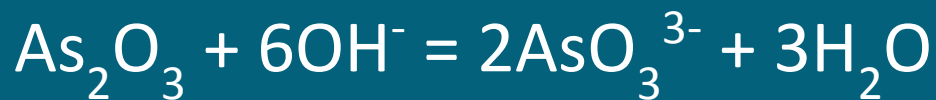
Формально окислителем считается молекулярный иод I_2 , однако I_2 малорастворим в воде, но растворяется в присутствии иодид-ионов I^- с образованием трийодид-иона:



Растворы иода неустойчивы и изменяют свой Т при хранении из-за летучести, а также могут окисляться кислородом воздуха.



Стандартизацию также часто проводят по оксиду мышьяка (V) As_2O_3 :



Условия йодометрического титрования:

- 1) титрование ведут на холоде
- 2) в присутствии веществ, которые будут связывать продукты реакции в прочные комплексы.
- 3) При $\text{pH} > 9$ протекает побочная реакция: $\text{I}_2 + 2\text{OH}^- = \text{I}^- + \text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}$.
- 4) В сильноокислой среде $\text{pH}=1$ иодид-ионы образуют HI , которая быстро разлагается на свету и под действием O_2 :
$$2\text{HI} + \text{O}_2 = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- 5) Поэтому иодиметрическое титрование проводят в слабокислых, нейтральных или очень слабощелочных средах

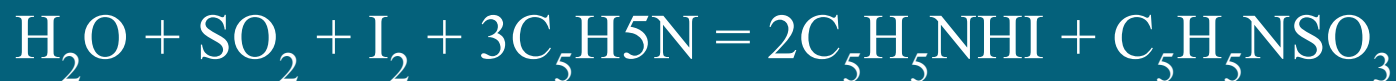
Определение КТТ проводят **безиндикаторным** (в т.э. желтая окраска I_2 , экстракция CHCl_3 или CCl_4 - слабая розово-фиолетовая окраска) и **индикаторным** методом в присутствии крахмала 1% до появления синей окраски (3 дня пригоден).

Определяемые вещества: восстановители и вода (Фишер), As(III) , Na_2SO_3 , Hg_2Cl_2 , анальгин, антипирин, аскорбиновая кислота, гидразины, изониазид, кофеин, метионин, сумма пеницилинов, K и Na соли бензилпеницилина, HCHO и др.

Йодометрическое определение воды по Фишеру:

Реактив Фишера $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ в CH_3OH .

Реакция метода:



Преимущества йодометрии:

- 1) используется для определения многих веществ,
- 2) наивысшая точность среди всех окислительно-восстановительных методов,
- 3) можно титровать без индикатора,
- 4) возможны неводные растворы йода, потому что хорошо растворяется в органических растворителях.

Недостатки йодометрии:

- 1) летучесть и вторичность стандартных растворов,
- 2) невозможно титровать в очень кислых и щелочных растворах,
- 3) часто необходимы специальные условия, потому что E^0 небольшой и реакции являются обратимыми,
- 4) часто обратное титрование,
- 5) иногда результаты искажаются через адсорбцию йода осадками,
- 6) изменение титра стандартных растворов при хранении.