

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:**



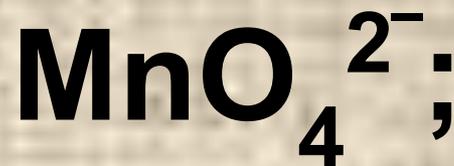
При его проведении титруемое вещество вступает в ОВР с титрантом.

Например, в кислой среде

**MnO_4^- присоединяет 5 \bar{e} и
восстанавливается до Mn^{2+} ;**

в щелочной среде – 1 \bar{e} и

восстанавливается до



в нейтральной – 3 \bar{e} и

восстанавливается до 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:**

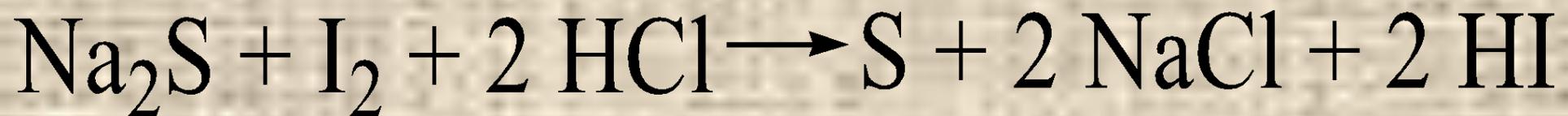
прямое,

обратное,

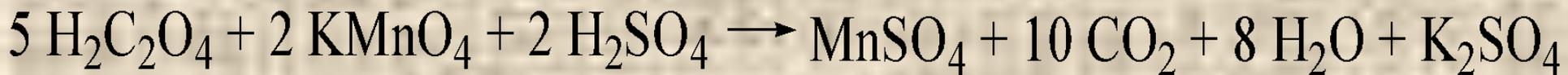
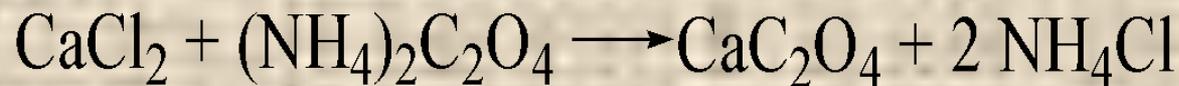
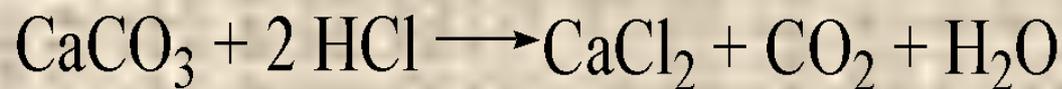
заместительное.

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.

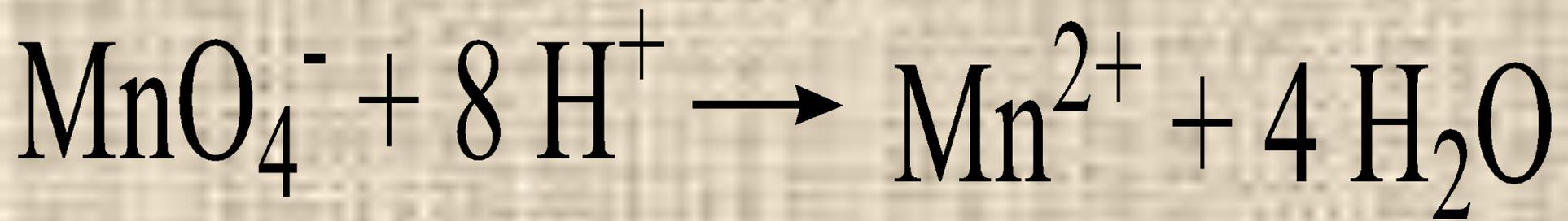


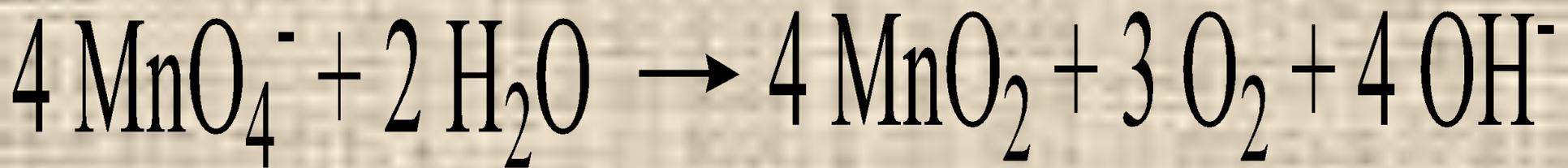
8.1.1

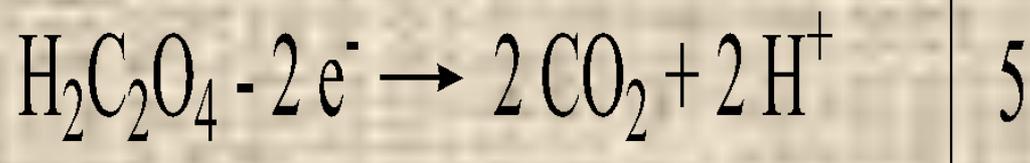
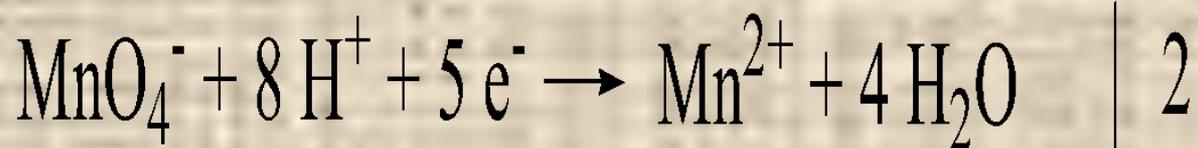
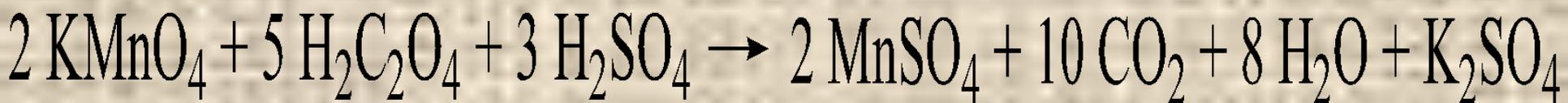
Метод перманганатометрии

основан на реакциях окисления различных веществ калия перманганатом. Процесс осуществляют в сильно кислой среде, т.к. MnO_4^- проявляет в этом случае наиболее сильные окислительные свойства.

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



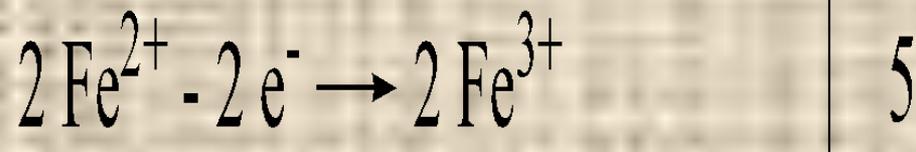
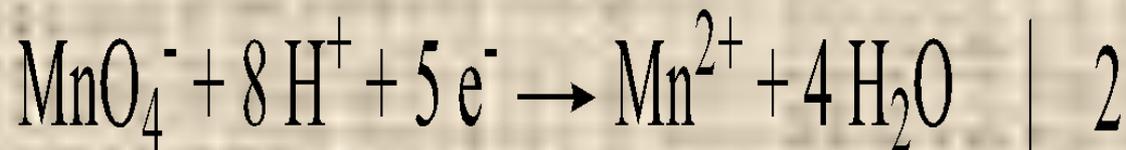


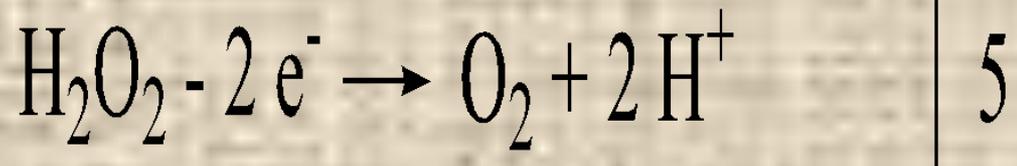
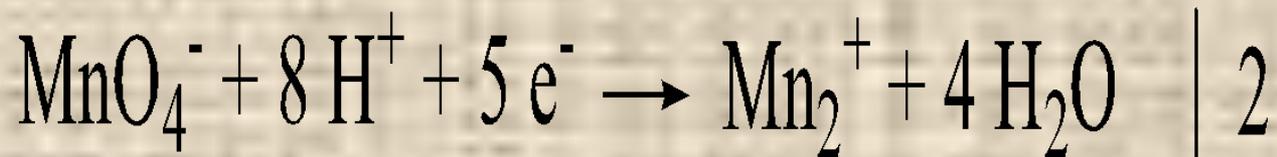
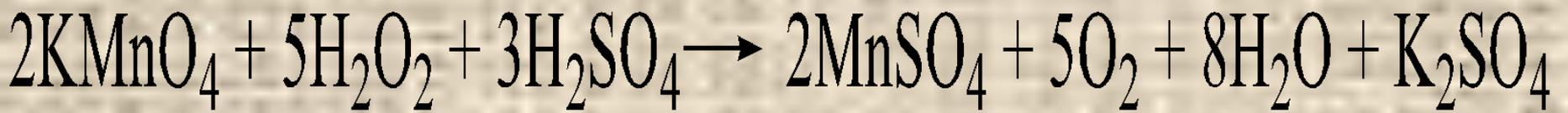


Реакция KMnO_4 с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ –
автокаталитическая, т.е.

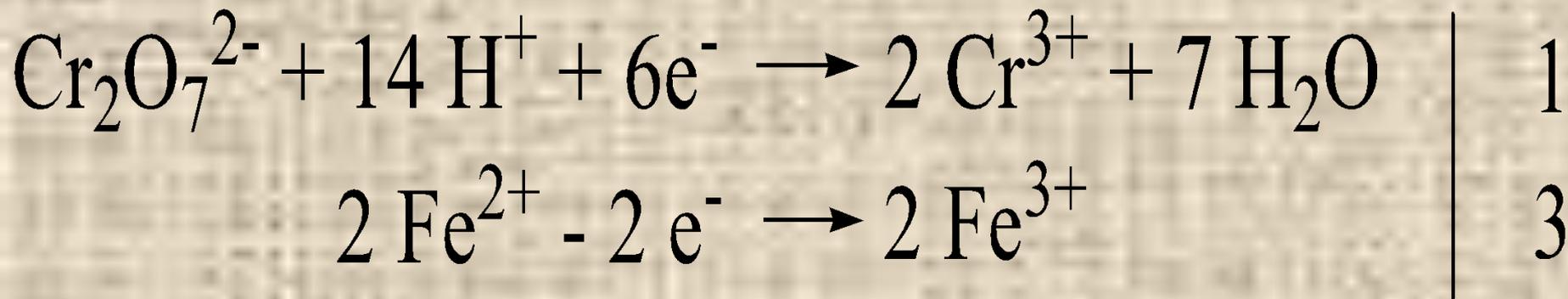
вначале протекает
медленно, поэтому раствор
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нагревают до
 $70-80^\circ\text{C}$, а после появления
в смеси катализатора Mn^{2+}
реакция ускоряется.

Для определения
восстановителей
используют **прямое**
титрование:

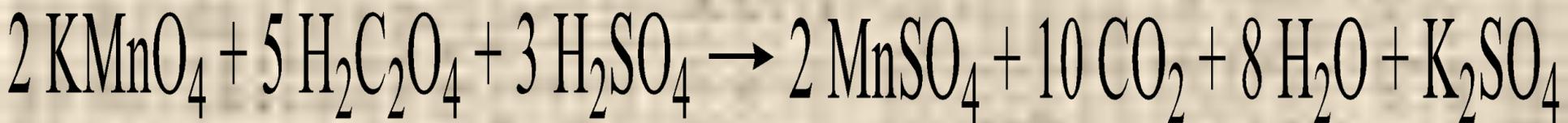
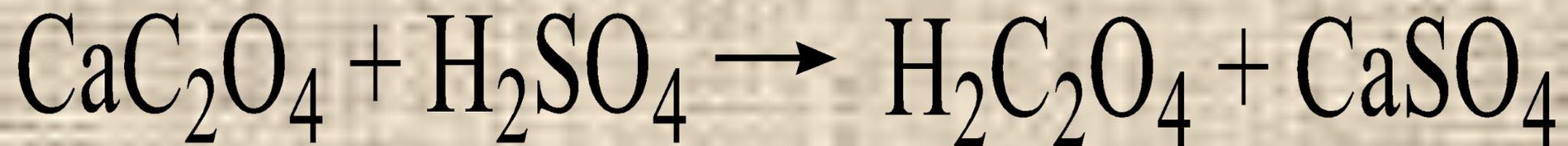




Для определения **окислителей**
используют **обратное титрование**



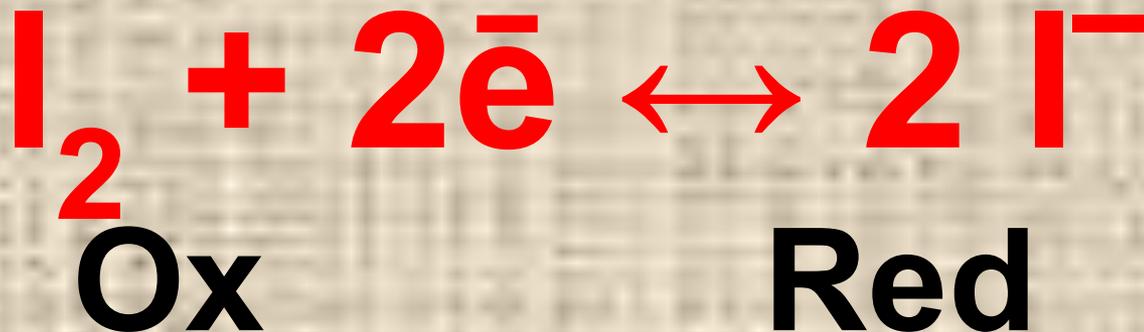
При использовании **косвенного** титрования анализируемый раствор, содержащий Ca^{2+} , обрабатывают растворимым оксалатом, чтобы полностью осадить Ca^{2+} в виде твердого CaC_2O_4 . Осадок отфильтровывают и растворяют в серной кислоте



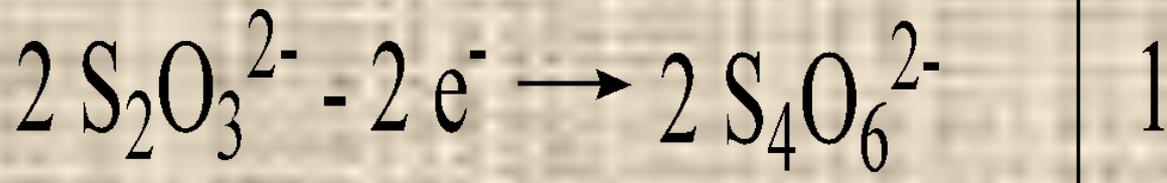
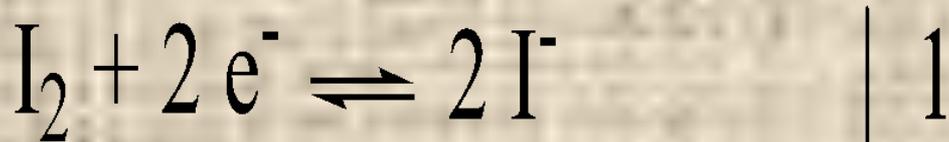
8.1.2

Метод иодометрии

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

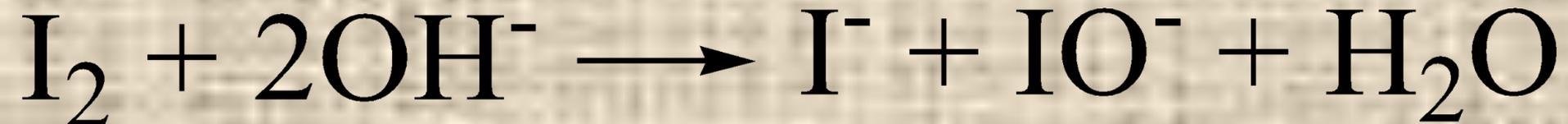


$$\varphi_{I_2 / 2I^-}^0 = 0,54 \text{ B}$$

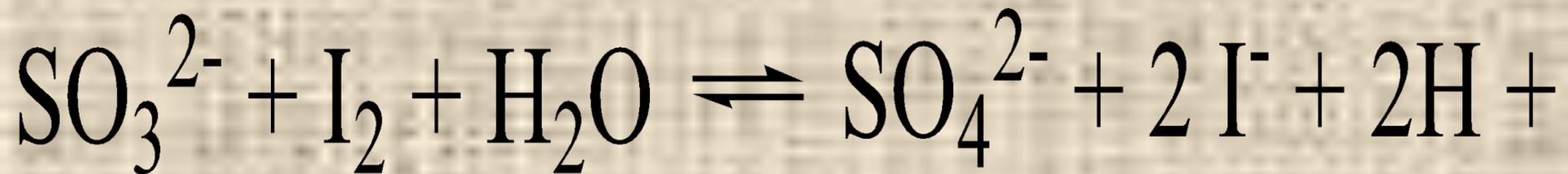


**Йодометрию необходимо
проводить:**

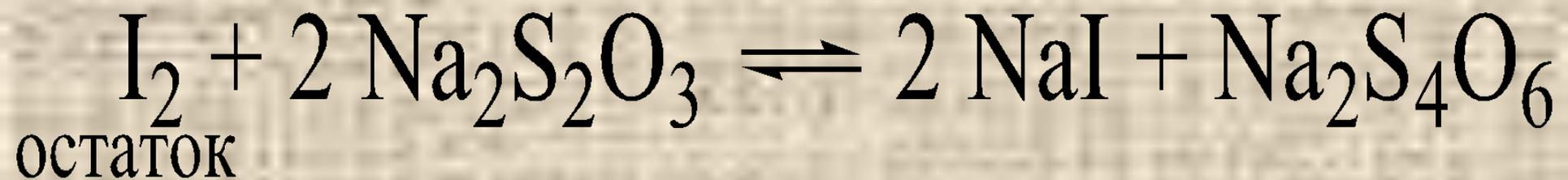
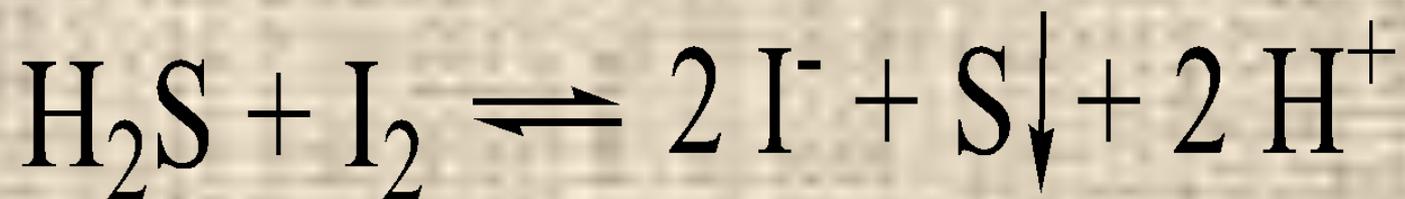
- 1) на холоде** (т.к. I_2 – летучее соединение, и при нагревании чувствительность крахмала к йоду уменьшается);
- 2) pH не должен превышать 9**, т.к. в щелочной среде возможна реакция:



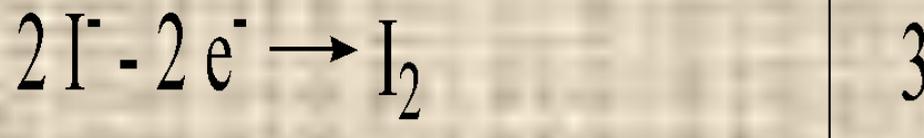
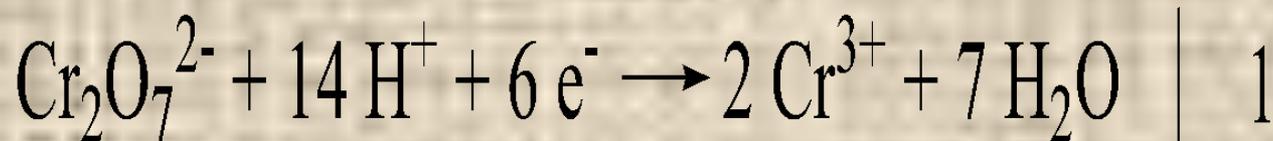
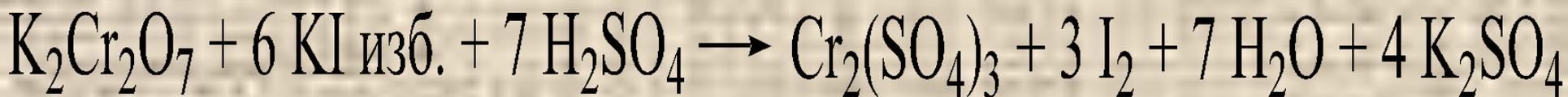
Прямое титрование рабочим раствором I_2 – определение соединений **As(III), Sb(III), Sn(II), сульфидов, сульфитов, аскорбиновой кислоты:**

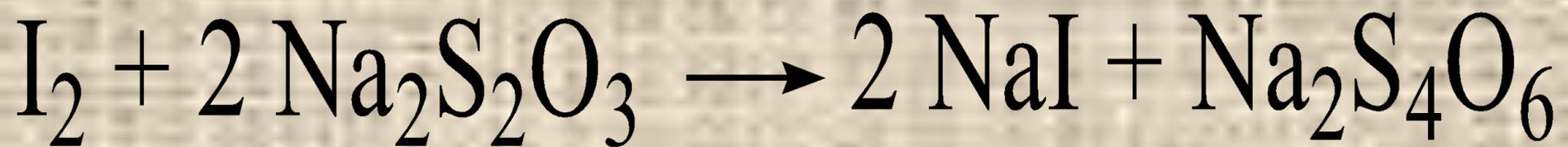


Например,



Этим методом определяют Cl_2 ,
 Br_2 , KMnO_4 , KClO_3 , CaOCl_2 ,
нитриты, H_2O_2 , Fe(III) , Cu(II) ,
 As(V) .



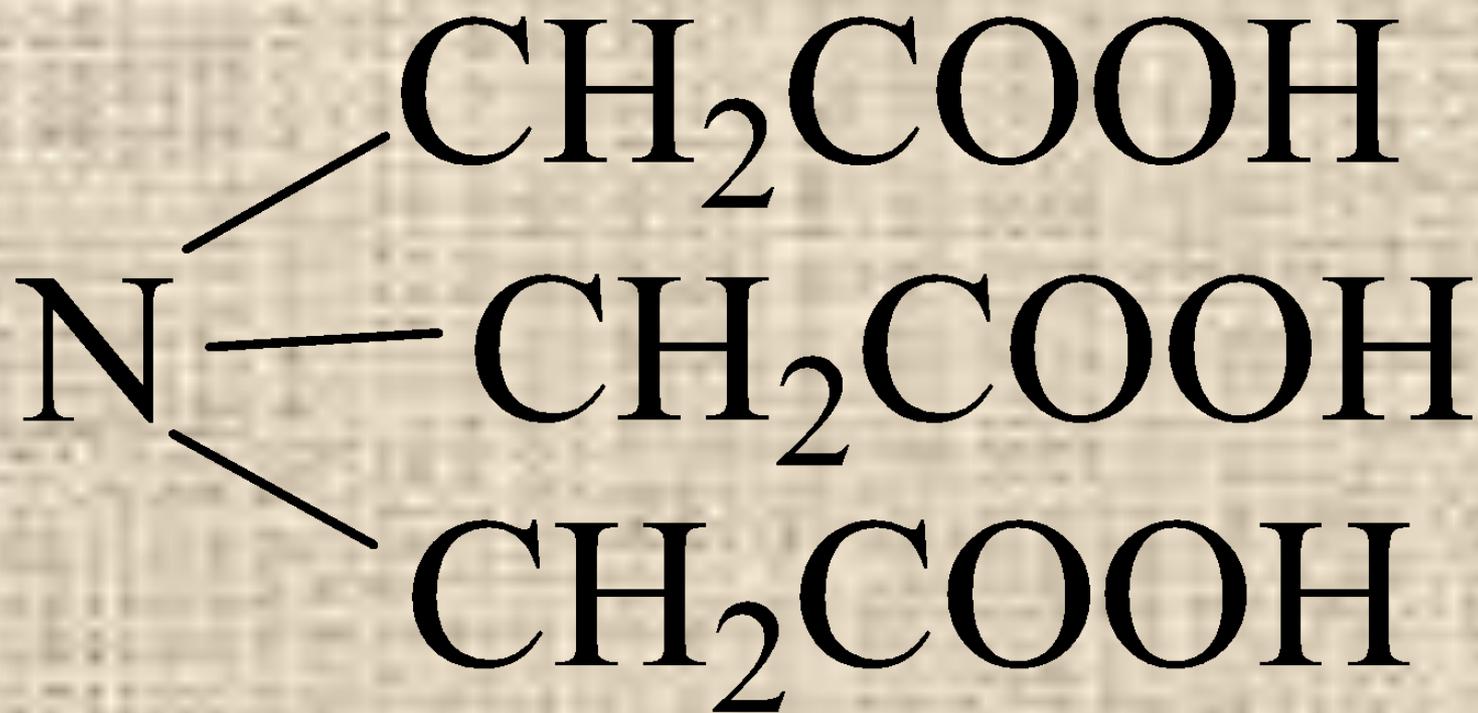


$$v_{\text{ЭКВ}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = v_{\text{ЭКВ}}(\text{I}_2) = v_{\text{ЭКВ}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

8.2.1

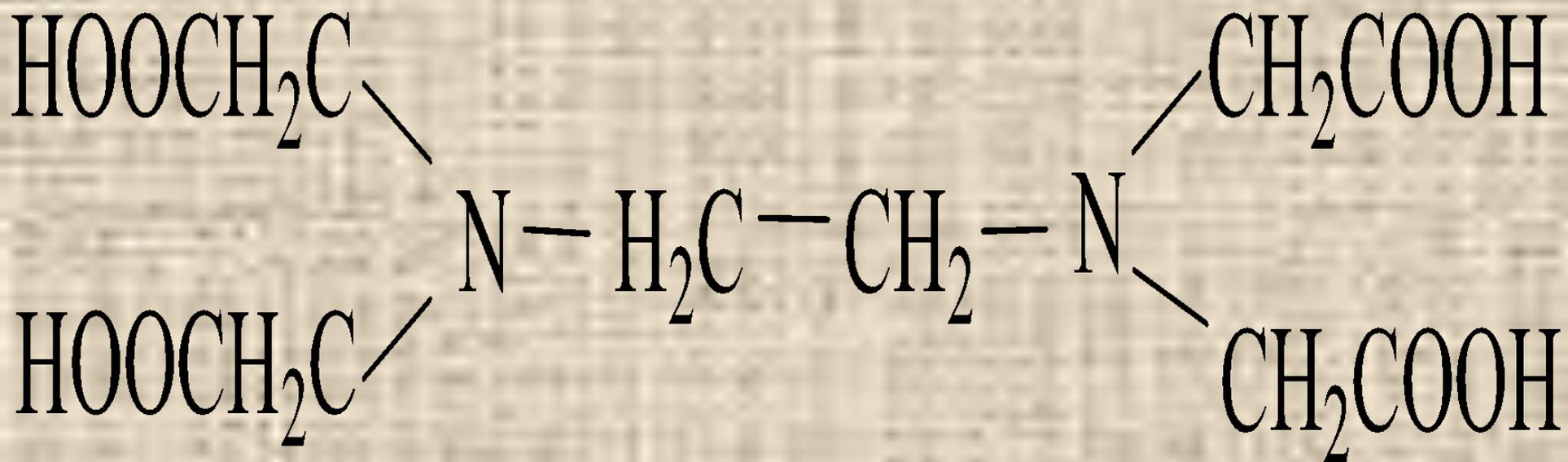
Широкое применение получили аналитические органические реагенты, предложенные в 1944 г. **Г. Шварценбахом**. Он отнес к ним группу **аминополиуксусных кислот**, содержащих иминодиацетатные фрагменты – $N(CH_2COOH)_2$, связанные с определенными алифатическими и ароматическими радикалами.

1) **комплексон I** –
нитрилотриуксусная кислота



(H₃Y)

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



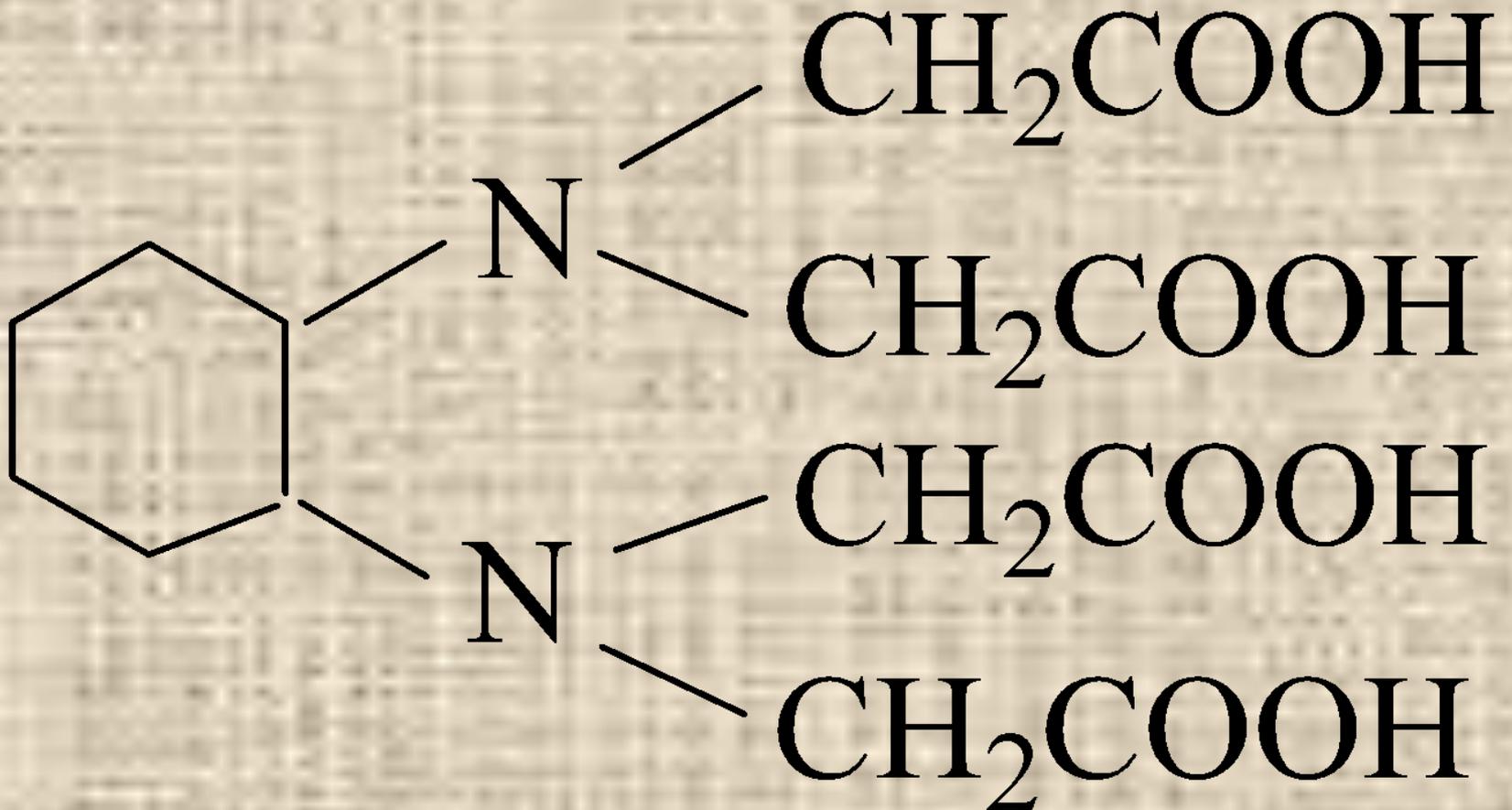
(H₄Y)

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 (H_4Y) – белое кристаллическое вещество мало растворимое в воде.

Растворимость H_4Y минимальна при **pH 1,6-1,8**.

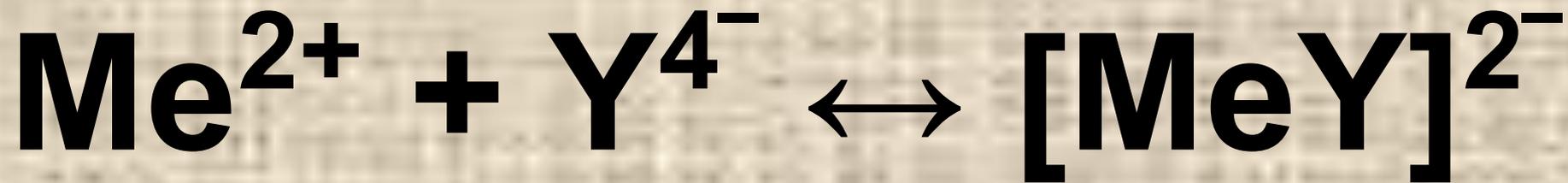
При повышении и понижении концентрации ионов водорода **растворимость растёт**.

**Высокая
растворимость в
минеральных кислотах
объясняется
образованием
протонированных
форм H_5Y^+ и H_6Y^{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 OH^-
частично депротонируется и
переходит в $[\text{HY}]^{3-}$, в **сильно**
щелочной ($\text{pH} > 12$) полностью
депротонируется и находится в
виде 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 V^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} . **Менее**

устойчивые комплексы с

ЭДТА образуют ионы s-
элементов: Ba^{2+} , Mg^{2+} , 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 Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+}) и **кислотный хромовый темно-синий** (Mn^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+})

б) индикаторы, относящиеся к классу трифенилметановых красителей. Например, ксиленоловый оранжевый (при pH 1,5-3: Bi^{3+} , Fe^{3+} ; при pH 5-7: Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+}); пирокатехиновый фиолетовый (при pH 2-4: Bi^{3+} , Ti^{4+} ; pH 5-6: Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+})

в) прочие индикаторы

– мурексид

(при pH 8-9: Co^{2+} , Ca^{2+} ,

Zn^{2+} , 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,
пределённые 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 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 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!**