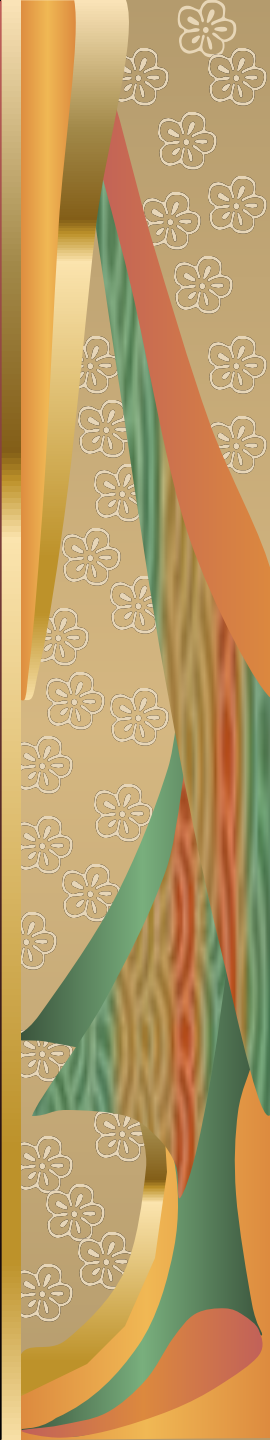


Методы окислительно- восстановительного титрования

(Редоксиметрия)

1.Общая характеристика методов

- В основе лежат окислительно-восстановительные реакции.
- При помощи рабочих растворов окислителей определяют количественно содержание восстановителей и наоборот.
- Методы редоксиметрии:
 - Перманганатометрия
 - Иодометрию
 - Хроматометрия
 - Броматометрия
 - Нитритометрия



Особенности окислительно-восстановительных реакций :

- 1) во многих реакциях кроме окислителей и восстановителей взаимодействуют и другие вещества (например, кислоты и щелочи);**
- 2) реакции протекают в несколько стадий, с различной скоростью;**
- 3) скорость реакций окисления — восстановления ниже скорости ионообменных реакций, они требуют более или менее продолжительного времени и особых условий, обеспечивающих быстрое доведение процесса до конца;**
- 4) возможно разное направление реакции при одних и тех же исходных веществах, в процессе реакции нередко образуются вещества, изменяющие ход самой реакции.**

Реакции окисления — восстановления, на основе которых осуществляется количественный анализ, должны отвечать следующим требованиям:

- 1) реакция должна протекать в нужном направлении и быть практически необратимой;**
- 2) не должно протекать побочных реакций;**
- 3) реакции должны протекать с достаточной скоростью (ее можно увеличить повышением температуры, концентрации реагирующих веществ, изменением рН раствора и применением катализатора).**



Перманганатометрия

- –метод объемного анализа, в котором рабочим раствором является **0,1 М перманганат калия KMnO_4** .
- Перманганат калия является сильным окислителем, особенно в кислой среде.



Перманганат калия KMnO_4

придает раствору малиновую окраску.

В процессе титрования раствор сначала обесцвечивается, когда в растворе не останется восстановителя, от добавления одной капли KMnO_4 титруемая смесь приобретает розовую окраску

точка эквивалентности фиксируется при помощи рабочего раствора, т. е. применяется **безиндикаторное титрование**

В зависимости от среды при восстановлении KMnO_4 получаются различные конечные продукты.

- В кислой среде ионы MnO_4^- восстанавливаются до бесцветных ионов Mn^{2+}

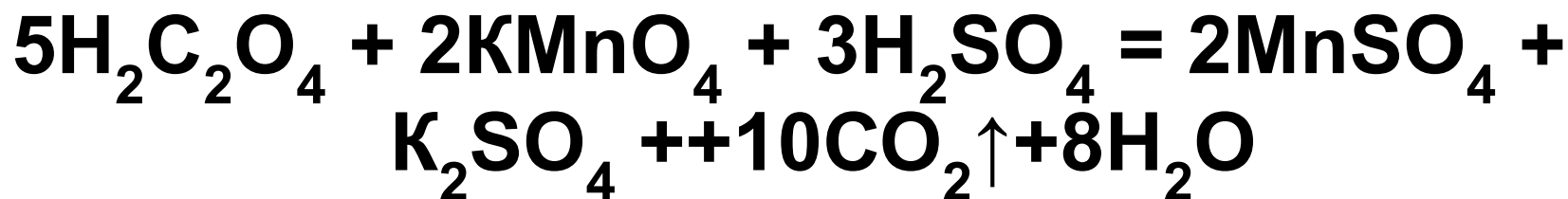


- В слабокислой, нейтральной и щелочной среде ионы MnO_4^- восстанавливаются до соединений марганца (IV), образуя темно-коричневый осадок диоксида марганца
- MnO_2 :



Для стандартизации KMnO_4 применяется щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$

Процесс протекает по уравнению реакции:



$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 2 - р-ция
восстановления, окислитель

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 2\text{e}^- = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$ 5 - р-ция
окисления, восстановитель

Молекула щавелевой кислоты, окисляясь до диоксида углерода, отдает два электрона



Молярная масса эквивалента рассчитывается по формуле:

$$M_{\text{э}(X)} = f_{\text{экв.}}(X) M(X) = M(X) / Z_x,$$
$$126,07$$

$$M_{\text{э}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = 1/2 \cdot 126,07 = \frac{\quad}{2} = 63,04 \text{ г}$$

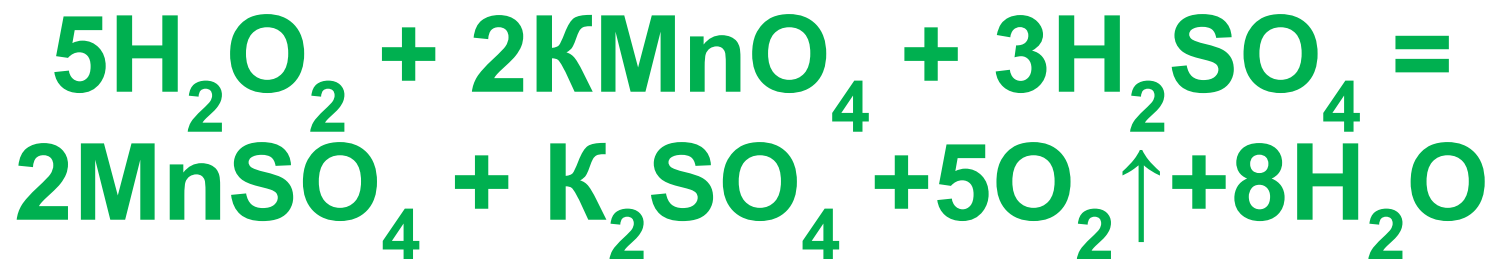
$$158,03$$

$$M_{\text{э}(\text{KMnO}_4)} = 1/5 \cdot 158,03 = \frac{\quad}{5} = 31,61 \text{ г}$$

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



Определение массовой доли H_2O_2 :



$\text{Mn}^{7+} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 2 – реакция
восстановления, окислитель

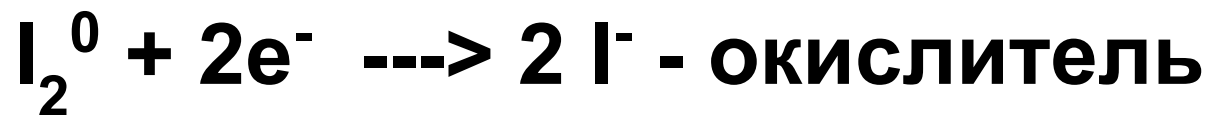
$(\text{O}_2)^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^0$ 5 – реакция
окисления, восстановитель



Метод Йодометрии:

- **относится к окислительно-восстановительным методам титрования, в ходе которых выделяется или расходуется свободный йод**

- В основе йодометрии лежат реакции:



или:



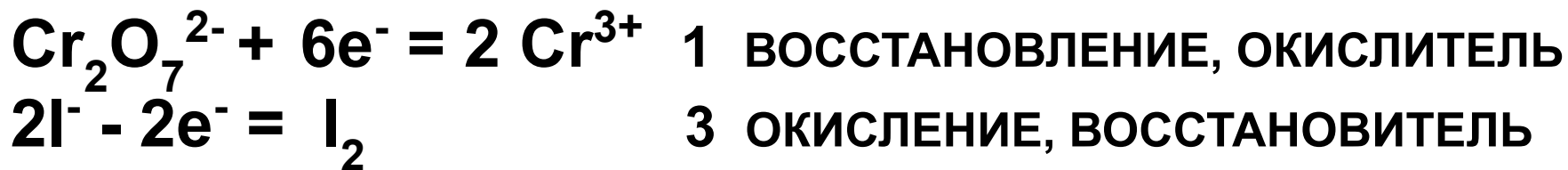
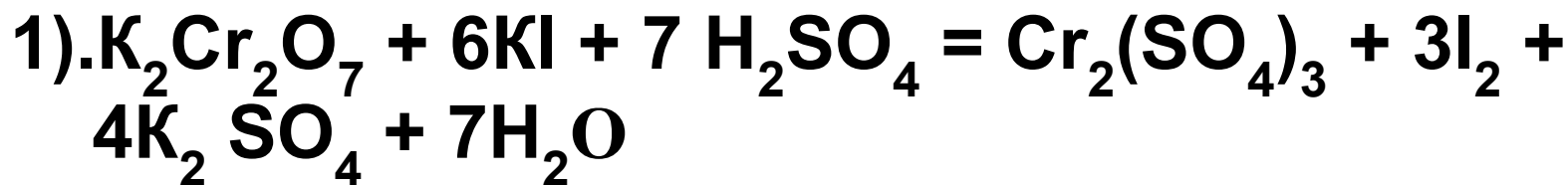
Йод - окислитель средней силы, сильные восстановители легко окисляются свободным йодом.

Йодометрическое определение восстановителей проводят как **прямым титрованием** анализируемой пробы раствором йода, так и **методом обратного титрования**: к анализируемому раствору восстановителя добавляют избыток стандартного раствора йода с концентрацией **$C_{\text{э}}(\text{I}_2) = 0,1 \text{ М}$** .

По окончании реакции избыток йода титруют рабочим раствором тиосульфата натрия **$C_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ М}$** .

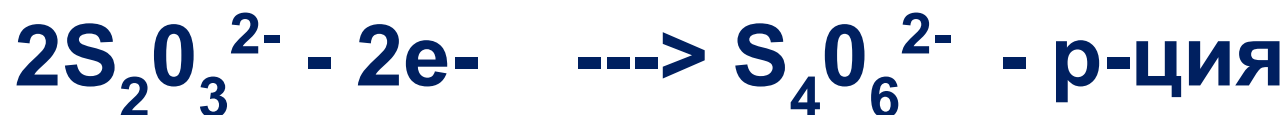
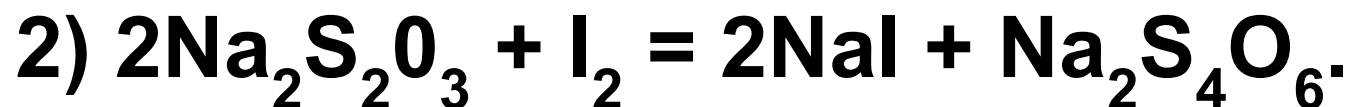
**Стандартизацию 0,1 М раствора тиосульфата
натрия проводят
по дихромату калия
методом титрования по замещению**

При этом протекают следующие реакции:

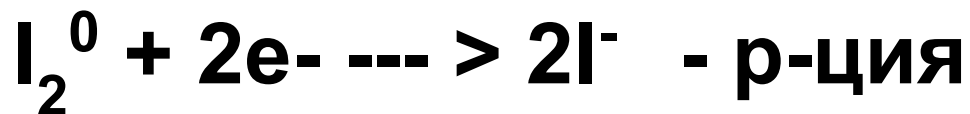


$$f_{\text{экв.}} (\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6$$

Выделившийся свободный йод титруют раствором тиосульфата натрия:



окисления, восстановитель

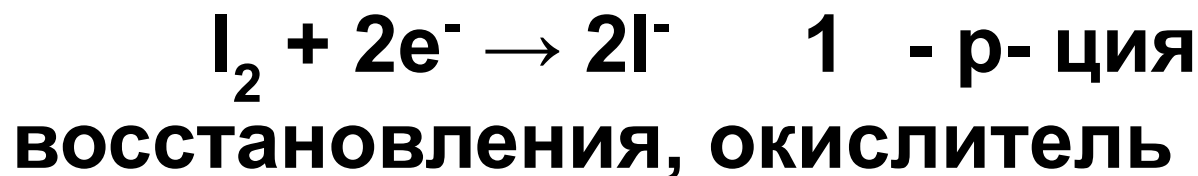
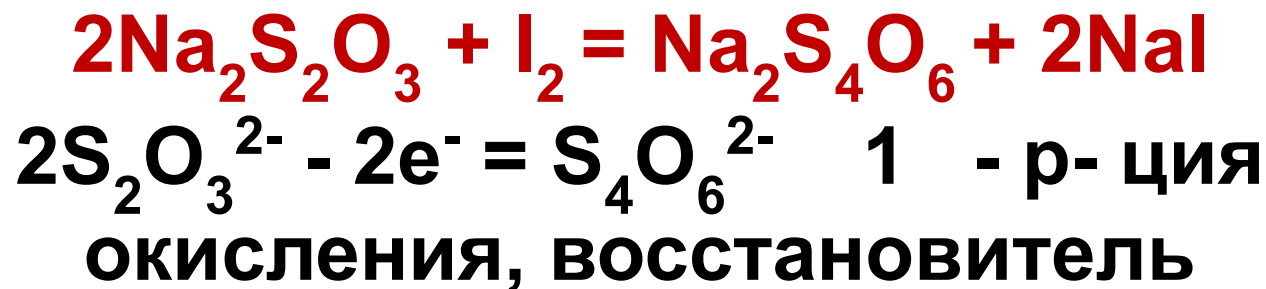


восстановления, окислитель

$$f_{\text{экв.}} (\text{I}_2) = 1/2$$

$$f_{\text{экв.}} (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1$$

Стандартизацию 0,1 М раствора йода проводят по стандартному раствору тиосульфата натрия при этом протекает реакция:



из уравнения видно, что фактор эквивалентности $f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1$

Индикатором в методе йодометрии служит раствор крахмала

Это чувствительный и специфический индикатор, образующий с йодом адсорбционное соединение синего цвета.

Раствор крахмала необходимо прибавлять в самом конце титрования, когда йода останется очень мало и титруемый раствор будет иметь светло-желтую окраску.

Титруем не до появления окраски, а до исчезновения окраски.

Определение восстановителей

- Из числа восстановителей этим методом чаще всего определяют сульфиты, сульфиды, хлорид олова (II) и др.
- Рабочим раствором является раствор йода I_2
- Индикатор- крахмал.

Определение тиосульфата натрия методом йодометрии:



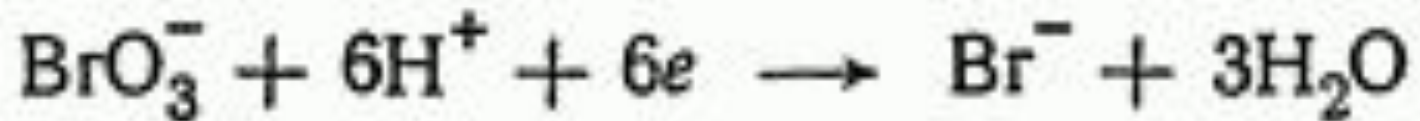
$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\text{e}^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 1 – реакция
ОКИСЛЕНИЯ, ВОССТАНОВИТЕЛЬ

$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$ 1 - реакция
ВОССТАНОВЛЕНИЯ , ОКИСЛИТЕЛЬ

Броматометрия

Броматометрический метод титрования основан на окислении восстановителей броматом калия, который в кислой среде является сильным окислителем.

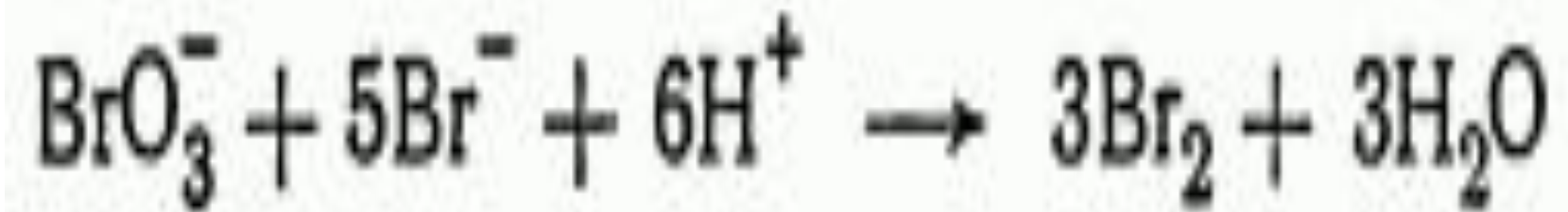
- **При восстановлении бромат переходит в бромид:**





В качестве рабочего раствора применяют 0,1М раствор калия бромата KBrO_3 , который в кислой среде является одним из сильных окислителей.

- При титровании броматом первая лишняя капля бромата вступает в реакцию с получающимся в растворе бромидом, выделяя свободный бром, который может быть обнаружен по появлению желтой окраски



Индикаторы в броматометрии

При титровании применяют индикаторы например, метиловый красный или метиловый оранжевый. Эти индикаторы после окончания основной реакции окисляются бромом и разрушаются: цвет раствора из красного переходит в бледно-желтый.

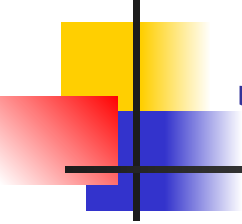
- 
-
- **Броматометрию** применяют для определения многих неорганических (мышьяка (III), сурьмы (III), таллия (I)) и органических соединений (фенолов и их производных, аминов, аскорбиновой кислоты, и др.)

Преимущества броматометрического метода.

- **1. Можно применять не только для определения восстановителей и окислителей, но и для анализа органических ненасыщенных, ароматических и гетероциклических соединений.**
- **2. В отличие от стандартных растворов иода, 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.**

Недостатки броматометрического метода

- 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, вызываемых действием ионов воды и элементарного брома.**
- **3. В ряде случаев реакции бромата калия с органическими веществами протекают не в строго стехиометрических отношениях, что приводит к искажению конечных результатов анализа.**



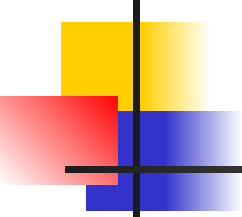
5. Нитритометрия

- За основу метода взяты окислительно-восстановительные и диазотирующие свойства NaNO_2
- (в кислой среде).

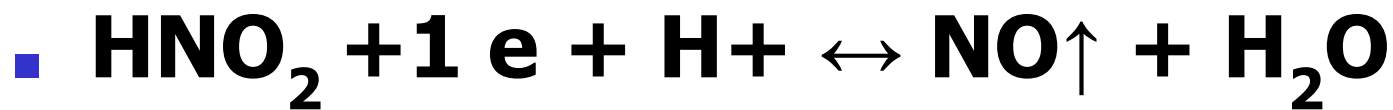


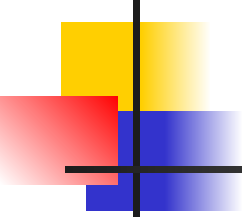
Метод нитритометрии

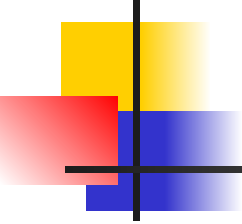
- является фармакопейным для определения многих ЛВ, в частности метод диазотирования органических аминов нитритом натрия применяется в количественном анализе ЛВ, имеющих аминогруппу – стрептодида, сульфацила, норсульфазола, этазола, сульфадемизина, анестезина, новокаина и других.



Определяются: восстановители Sn^{2+} , Fe^{2+} , которые восстанавливают NO_2^- до NO:



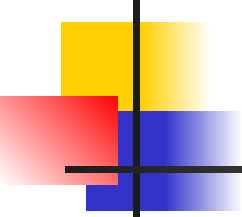
- 
-
- Рабочим раствором является
0,1 М раствор NaNO_2
 - Стандартизуют раствор NaNO_2 :
 - а) по стандартным веществам
(сульфаниловая кислота);
 - б) стандартному раствору KMnO_4 .



Индикаторы нитритометрии

- Конечную точку титрования в нитритометрии фиксируют с помощью внешних и внутренних индикаторов.
 - В качестве внешнего индикатора применяют йодкрахмальную бумагу, которая в момент эквивалентности окрашивается в синий цвет.
 - В качестве внутренних индикаторов используют: **тропеолин 00 с метиленовым синим** - окраска изменяется от фиолетовой к синей. Метиленовый синий выполняет роль фона, на котором четче видно изменение окраски тропеолина 00.
- Нитритометрический метод анализа широко используют для определения многих лекарственных препаратов, содержащих первичную аминогруппу, например стрептоцида.

Условия титрования:

- 
-
1. Титрование обычно выполняют на холоде (так как соли диазония разлагаются при повышенной температуре).
 - 2. Титрование выполняют в присутствии двойного количества хлороводородной кислоты (для предотвращения протекания реакции в другом направлении).
 - 3. Реакция диазотирования протекает медленно, поэтому для ее ускорения используют катализатор KBr .
 - 4. При титровании желательно применять внутренние индикаторы или фиксировать конечную точку титрования потенциометрически.