

Окислительно- восстановительное титрование

- Основы метода
- Кривые титрования
- Разновидности

Пискунова Марина Сергеевна
заведующий кафедрой общей химии ФГБОУ ВО
«ПИМУ» Минздрава России, к.х.н., доцент



Основан на **окислительно-восстановительных** реакциях.

Также метод называют **оксидиметрическим**.

Для количественного анализа применяют реакции с $K_{\text{равн}} > 10^8$.

Они **стехиометричны**, протекают **до конца**.

Медленные реакции **непригодны**.

(ускоряют нагреванием, добавлением катализатора)

Чаще в качестве титрантов используют **р-ры окислителей**. Они более устойчивы.

Титранты часто не имеют **постоянного эквивалента**.

Необходимое условие – возможность определения ТЭ.

При химической индикации $\text{ЭДС} = \Delta E \geq 0,4 - 0,5 \text{ В}$.

При инструментальной $\Delta E \geq 0,2 \text{ В}$.



Из инструментальных способов широкое применение нашли **потенциометрическое** и **амперометрическое** титрования.

В индикаторных способах используют:

- **окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы)**
изменяют цвет при изменении ОВ потенциала системы
- **специфические индикаторы**
изменяют цвет при появлении избытка титранта или исчезновении определяемого вещества.
- иногда индикатором может выступать одно из реагирующих в-в.

Например KMnO_4 является индикатором в перманганатометрии.



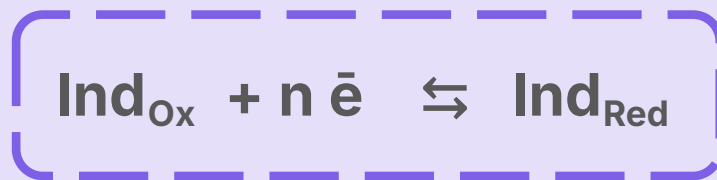
Специфические индикаторы

- в-ва, образующие интенсивно окрашенное соединение с одним из компонентов системы.

Например Крахмал – индикатор в йодометрии.
Образует синий комплекс с I_2 .

Редокс-индикаторы

- в-ва, в основном органические, способные к окислению или восстановлению, причем их окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску.



В качестве индикаторов применяют также **комплексы органических лигандов с металлами**, способными изменять степень окисления.



Переход из одной формы в другую и изменение окраски происходит при **определенном потенциале**.

$$E(\text{Ind}) = E^0(\text{Ind}) + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]}$$

Интервал перехода индикатора, в котором происходит заметное изменение его окраски, лежит в пределах отношений концентраций обеих форм индикатора **от 1:10 до 10:1**.

Т.е. интервал перехода для **редокс-индикатора**

$$\Delta E(\text{Ind}) = E^0(\text{Ind}) \pm \frac{0,059}{n}$$

Если в системе участвуют протоны, то

$$\text{Ind}_{\text{Ox}} + q \text{H}^+ + n \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ind}_{\text{Red}} + q/2 \text{H}_2\text{O}$$
$$E(\text{Ind}) = E^0(\text{Ind}) - \frac{0,059 \cdot q}{n} \cdot \text{pH} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]}$$



Тогда интервал перехода для редокс-индикатора

$$\Delta E (\text{Ind}) = E^0 (\text{Ind}) - \frac{0,059 \cdot q}{n} \cdot \text{pH} \pm \frac{0,059}{n}$$

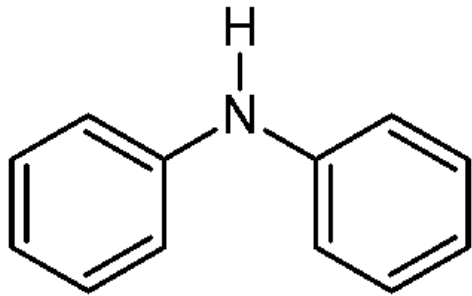
Интервал перехода редокс-индикаторов **невелик**, в отличие от кислотно-основных.

Среди редокс-индикаторов различают:

- **обратимые** обратимо меняют цвет при изменении потенциала системы;
- **необратимые** подвергаются необратимому окислению или восстановлению, в результате чего цвет изменяется необратимо;
- **люминесцентные** в р-рах при соответствующем потенциале появляется люминесценция.



Из обратимых редокс-индикаторов часто применяют **дифениламин** и его производные.

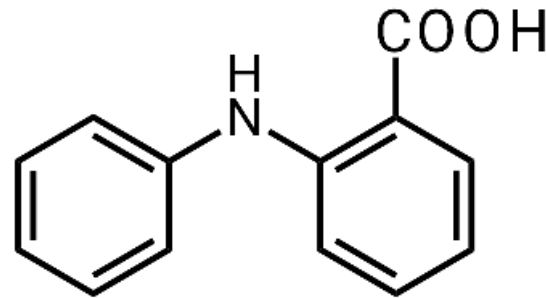


дифениламин

$$E^0(\text{Ind}) = + 0,76 \text{ В.}$$

Ind_{Ox} - бесцветна

Ind_{Red} - фиол.-син.

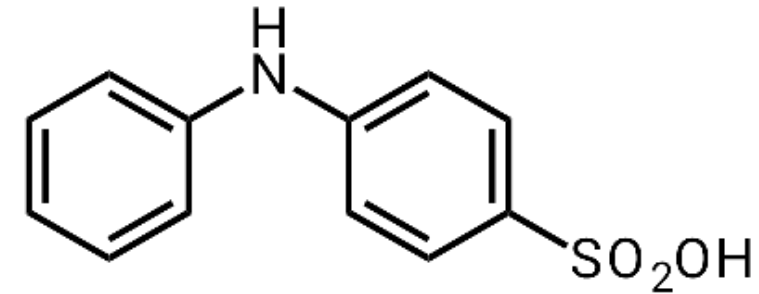


**фенилантраниловая
кислота**

$$E^0(\text{Ind}) = + 1,08 \text{ В.}$$

Ind_{Ox} - бесцветна

Ind_{Red} - кр.-фиол.



**дифениламинсульфоновая
кислота**

$$E^0(\text{Ind}) = + 0,84 \text{ В.}$$

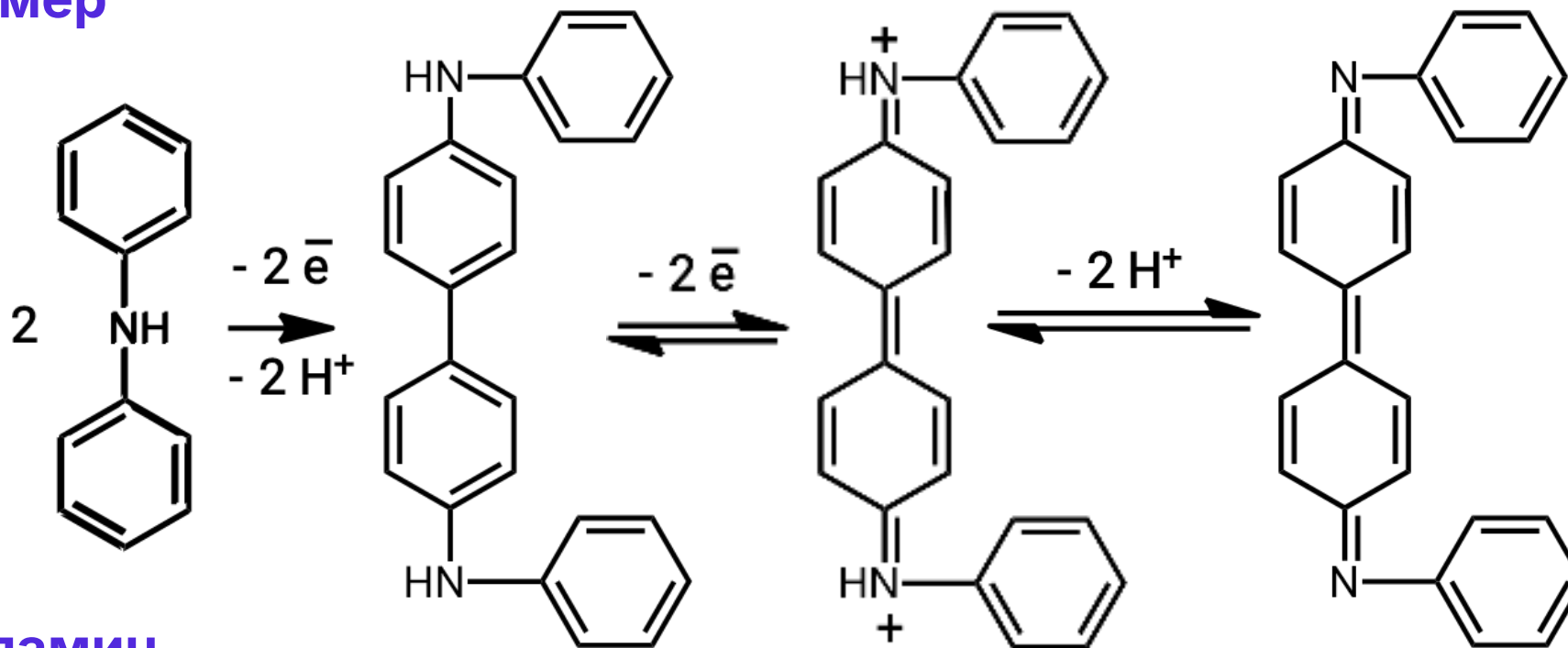
Ind_{Ox} - бесцветна

Ind_{Red} - сине-фиол.



Эти все индикаторы - **одноцветные.**

Например



дифениламин

дифенилбензидин

дифенилбензидин фиолетовый

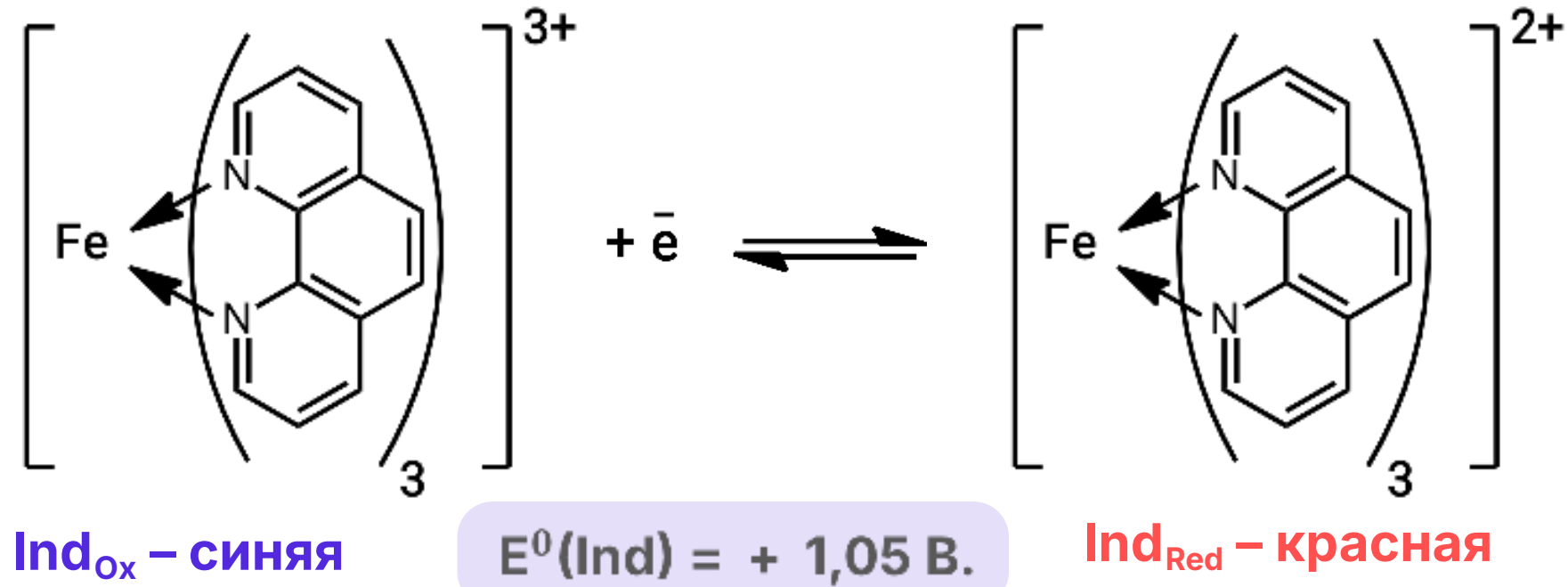
Эта стадия необратима.
Обе этих формы бесцветны.

Эта стадия обратима.
Фиолетовая окраска.



К двуцветным индикаторам относится **ферроин**.

Это комплекс ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} с **о-фенантролином**.



К другой группе индикаторов (необратимых) относятся вещества, необратимо разрушающиеся при определенном потенциале.

Например **метиловый красный,**
метиловый оранжевый.



Выбор индикатора

Потенциал перехода окраски индикатора должен входить в скачок титрования.

Реальный стандартный потенциал индикатора в условиях титрования должен быть как можно ближе к потенциалу в ТЭ.

Поведение многих индикаторов зависит от pH.

Подбор индикатора для конкретного титрования проводят по кривым титрования.

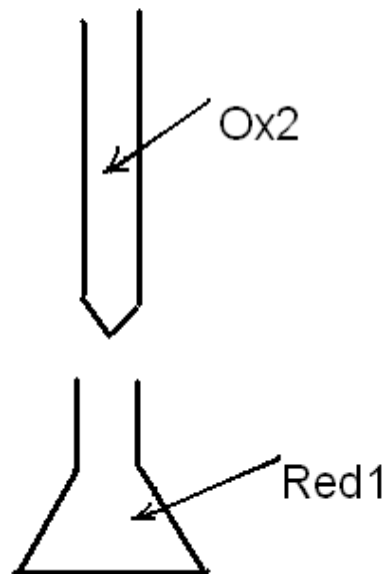
Кривые редокс-титрования

Строят в координатах $E = f(V_T)$ или $E = f(f)$.

Вид кривых – восходящая или нисходящая s-образная кривая.

Зависит от природы титранта и определяемого вещества.

Восстановитель титруется окислителем



до начала ТТ-я

до ТЭ

не рассчитывают



$$n(f_{\text{ЭКВ}} \text{Red}_1) > n(f_{\text{ЭКВ}} \text{Ox}_2)$$

Потенциал системы рассчитывают по **ур-ю Нернста**
для определяемого вещества



$$[\text{Red}_1]_{\text{ост}} = C_0 \cdot (1 - f); \quad E = E_1^{0'}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) + \frac{0,059}{n_1} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

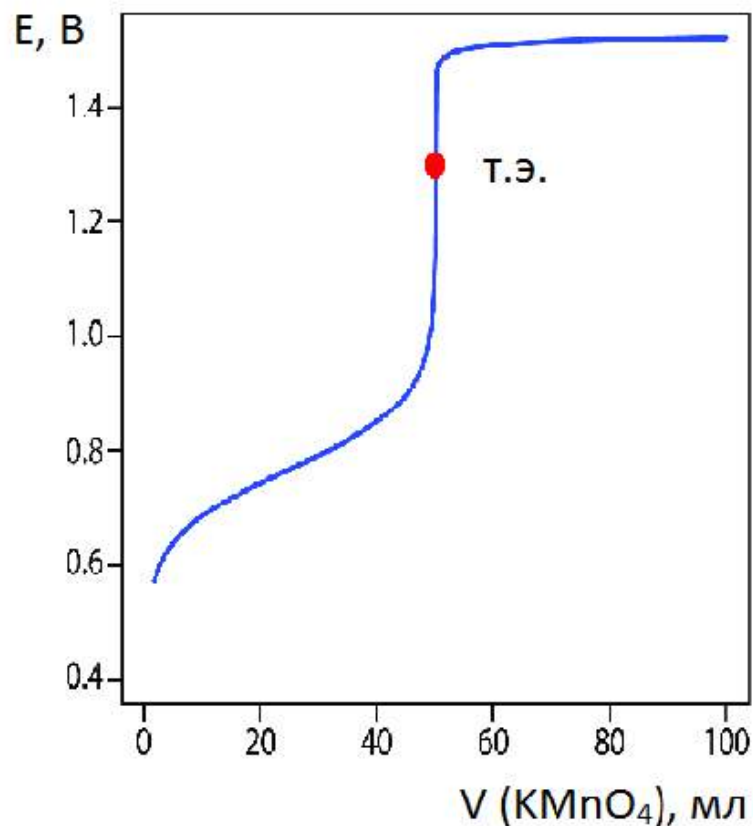
$$[\text{Ox}_1] = C_0 \cdot f$$

$$E = E_1^{0'}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) + \frac{0,059}{n_1} \cdot \lg \frac{f}{1-f}$$

в ТЭ

$$n(f_{\text{ЭКВ}} \text{Red}_1) = n(f_{\text{ЭКВ}} \text{Ox}_2)$$

$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{n_1 \cdot E_1^{0'} + n_2 \cdot E_2^{0'}}{n_1 + n_2}$$

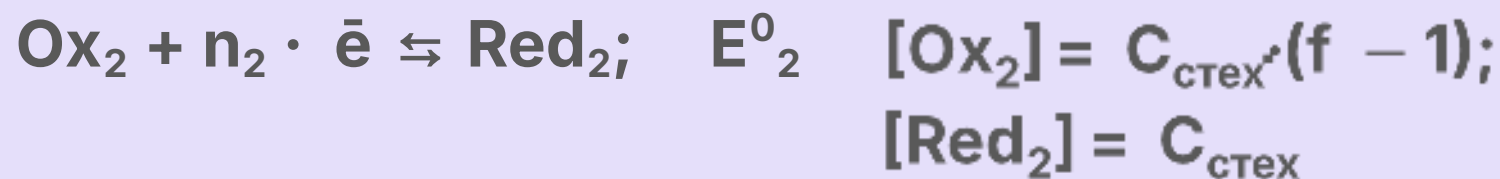


ТЭ в редокс-титровании может лежать **не по середине** скачка.

после ТЭ

избыток титранта Ox_2

Потенциал системы рассчитывают по **ур-ю Нернста** для титранта



$$E = E_2^{0'}(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) + \frac{0,059}{n_2} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

$$E = E_2^{0'}(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) + \frac{0,059}{n_2} \cdot \lg (f - 1)$$

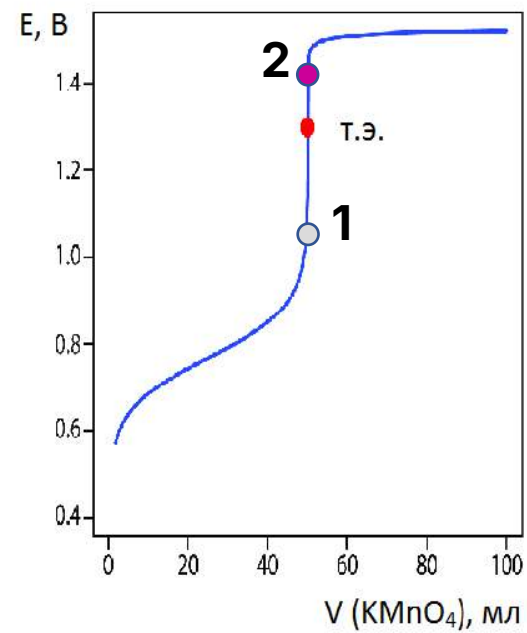
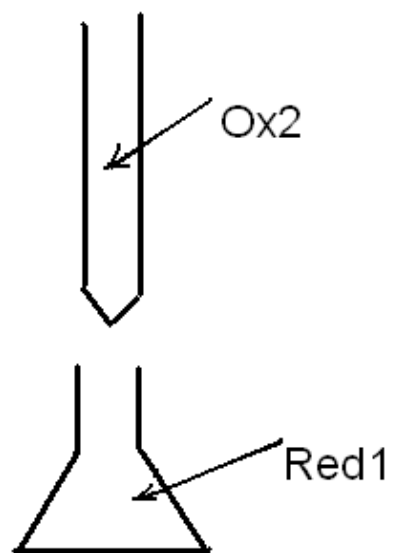
Например

KMnO_4 титрует Fe^{2+}



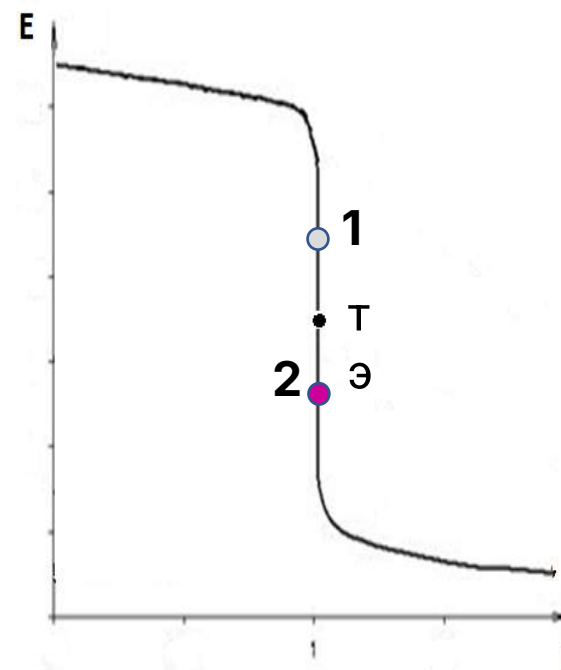
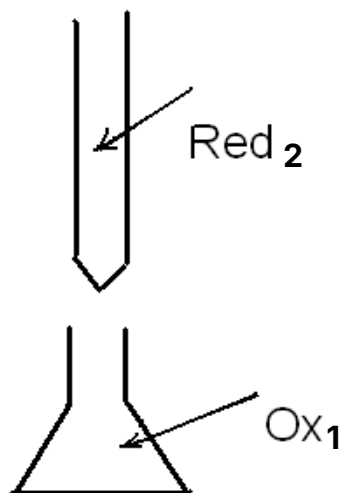


Восстановитель титруется окислителем





Окислитель титруется восстановителем



Перманганатометрия

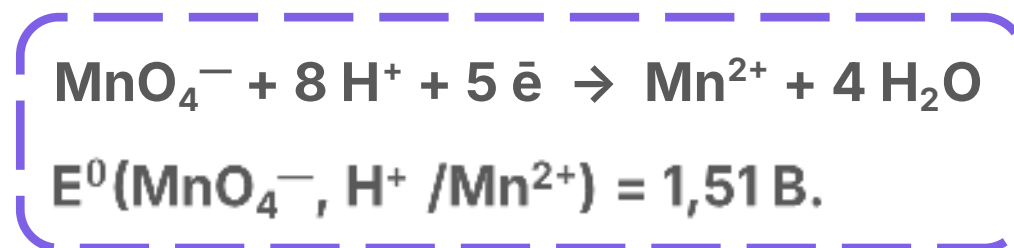


Титрант р-р KMnO_4 неустойчив в р-ре



Р-р готовят на чистой воде приблизительной концентрации. Отфильтровывают от MnO_2 . Выдерживают **пару недель**. Затем стандартизуют по $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, соли Мора или др. восстановителям.

Условия титрования – **кислая среда (H_2SO_4)**

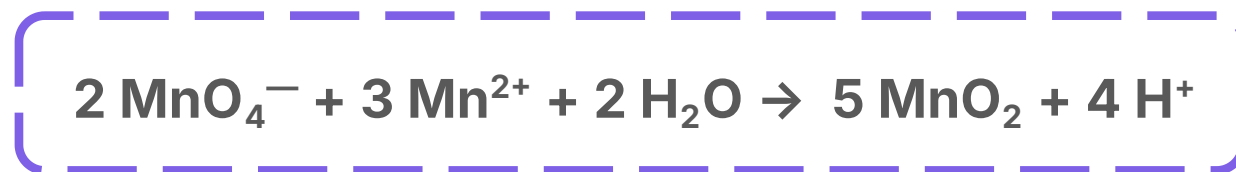


Индикатор – **сам титрант**.

Но!

Избыток титранта окрашивает р-р в **розовый цвет**.

Избыток титранта постепенно **разлагается**.





Стандартизация протекает по уравнению:



Реакция является **автокаталитической**.

Титрование в нейтральных, сильнощелочных средах применяют **редко**.

Прямое титрование проводят при **определении восстановителей**.

Определяют многие неорганические ионы (**Fe^{2+} , As^{3+} , Sn^{2+} ...**), **оксалаты, нитриты, перекиси, MnO_2** .

Перманганатометрию применяют для анализа легко окисляющихся органических соединений.

Однако, окисление многих органических соединений происходит с **небольшой скоростью**.

Тем не менее некоторые органические соединения можно определять с **KMnO_4 в щелочной среде**.



Определение проводят уже **обратным титрованием**.

Определяют некоторые **оксикислоты** (гликолевую, молочную, яблочную, винную, лимонную),

ароматические кислоты (салициловую, пикриновую),

фенолы (фенол, пирокатехин, гидрохинон), метанол,

многоатомные спирты (глицерин, маннит),

многие алифатические к-ты (муравьиную, уксусную, пропионовую и др.).



Йодометрия



Методы, основанные на прямом окислении веществ р-ром йода, называют **йодиметрическими**.

Методы, в которых окисляется йодид-ион с последующим титрованием выделившегося йода р-ром $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, называют **йодометрическими**.

Титранты р-р I_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Основные полуреакции:



$$E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,62 \text{ В.}$$



$$E^0(\text{I}_3^-/3\text{I}^-) = 0,54 \text{ В.}$$



Условия титрования – **нейтральная среда**.

В кислой среде образуется неустойчивая **HI**.

В щелочной:





Индикатор – крахмал (собственная окраска I_2).

Окислители ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, KIO_3 и др.) определяют **заместительным** титрованием.

Восстановители ($CuCl$, $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3 , $SnCl_2$ и др.) могут быть определены как прямым, так и **обратным** титрованием.

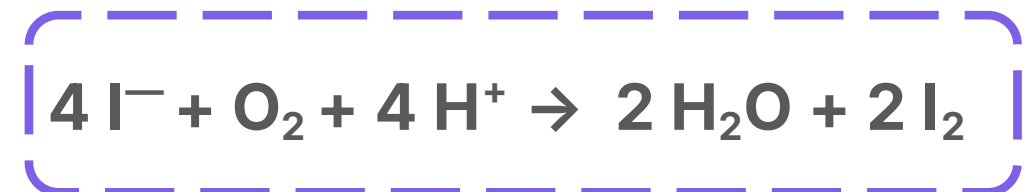
Р-р йода может быть приготовлен по навеске.

Или его стандартизуют по р-ру **тиосульфата натрия**.



Р-р йода **неустойчив**.

Йод **летуч** и йодид ионы **легко окисляются**.





Р-р $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ **неустойчив**.

Он разлагается **тиобактериями**.



Или при хранении под воздействием **CO_2** :



Кристаллический $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ постепенно **теряет воду** при хранении.

Р-р $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ готовят **приблизительной** концентрации.

Выдерживают **несколько дней**.

И далее стандартизуют по **$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$** (KMnO_4 , KIO_3 и др.).





Примеры йодометрического титрования

Обратное титрование для анализа **формальдегида, антипирина, Hg_2Cl_2** .



Прямое титрование для анализа **формальдегида, антипирина, Hg_2Cl_2** .

Определение многих органических веществ заключаются в **обратном титровании в щелочном р-ре**.



Затем р-р подкисляют и избыток йода **оттитровывают тиосульфатом**.





Нитритометрия

Титрант р-р NaNO_2 неустойчив

Условия титрования – **кислая среда**



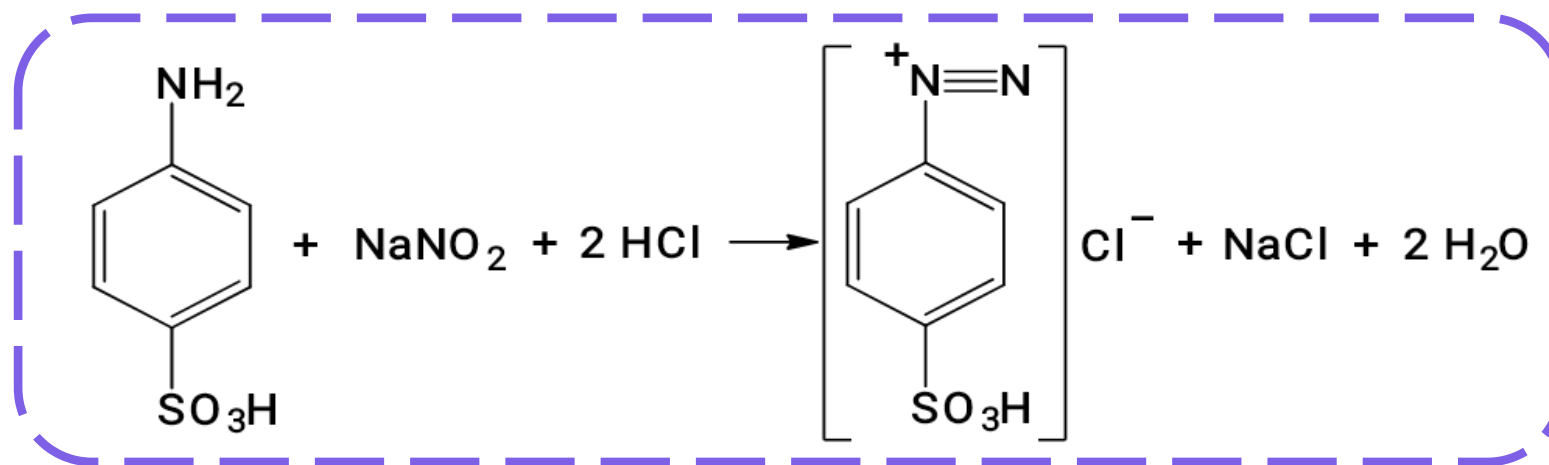
$$E^0(\text{NO}_2^-, \text{H}^+ / \text{NO}) = 1,2 \text{ В.}$$

Титрант **неустойчив** в кислой среде.



Поэтому подкисляют всегда **титруемый р-р**, а не сам титрант.

Стандартизацию титранта проводят по **сульфаниловой кислоте**.



Стандартизацию можно проводить и по **KMnO₄**.

Фиксирование КТТ происходит **визуально** или **аппаратурно**.

Визуальная индикация – внешние и внутренние индикаторы.

Внутренние индикаторы - редокс-индикаторы (тропеолин 00, нейтральный красный и др.).

Внешние индикаторы –
иодкрахмальная бумага.





Нитритометрия применяется для определения соединений Sn (II), As (III), Fe (II), гидразина, нитро- и аминопроизводных органических соединений.

Причем в реакцию вступают как **первичные**, так и **вторичные** алифатические или ароматические амины.

Широко применяют для анализа стрептоцида, сульфацила, норсульфазола, анастезина, уротропина, парацетамола, левомицетина и др.



Броматометрия

Титрант р-р KBrO_3

Условия титрования –
кислая среда



$$E^0(\text{BrO}_3^-, \text{H}^+ / \text{Br}^-) = 1,44 \text{ В.}$$

Титрант стандартизуют **йодометрически**.



При броматометрическом титровании добавляют **KBr**.



Индикаторы – метиловый оранжевый, метиловый красный.

В избытке титранта



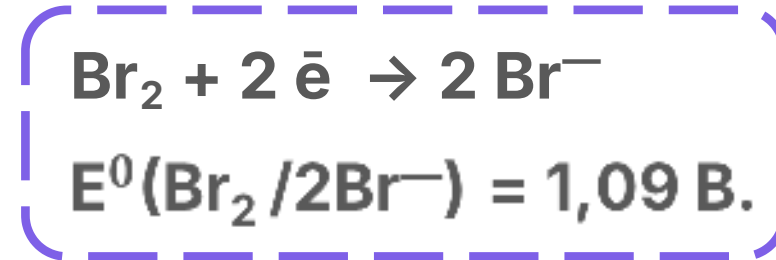
Образующийся бром **обесцвечивает** индикаторы.

Броматометрию применяют для анализа соединений Sn (II), As (III), Sb (III), Fe (II), H_2O_2 , нитритов, гидразина, щавелевой кислоты и др..



Бромометрия

Титрант р-р Br_2



Титрант **неустойчив** и **токсичен**.

Вместо него используется **бромид-броматная смесь**.

Поэтому метод называется

Бромид-броматометрия



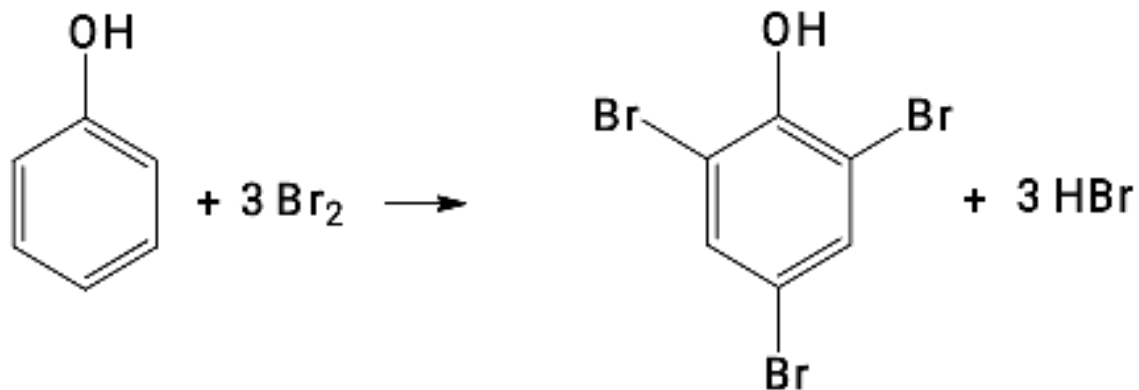
Возможно **прямое, обратное** или **заместительное титрование**.

Обратное и заместительное титрования проводят с **йодометрическим окончанием**.



Например

Определение фенола





Бромометрия применяется для анализа различных органических в-в и фармпрепаратов

(фенол, тимол, резорцин, салициловой к-ты, анилина...)

Индикатор – редокс (**метиловый оранжевый**)
или крахмал



- Основы метода
- Кривые титрования
- Разновидности

ОСТАЛИСЬ ВОПРОСЫ?