

ЛЕКЦИИ 16-17

МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

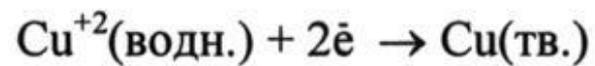
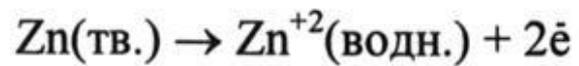
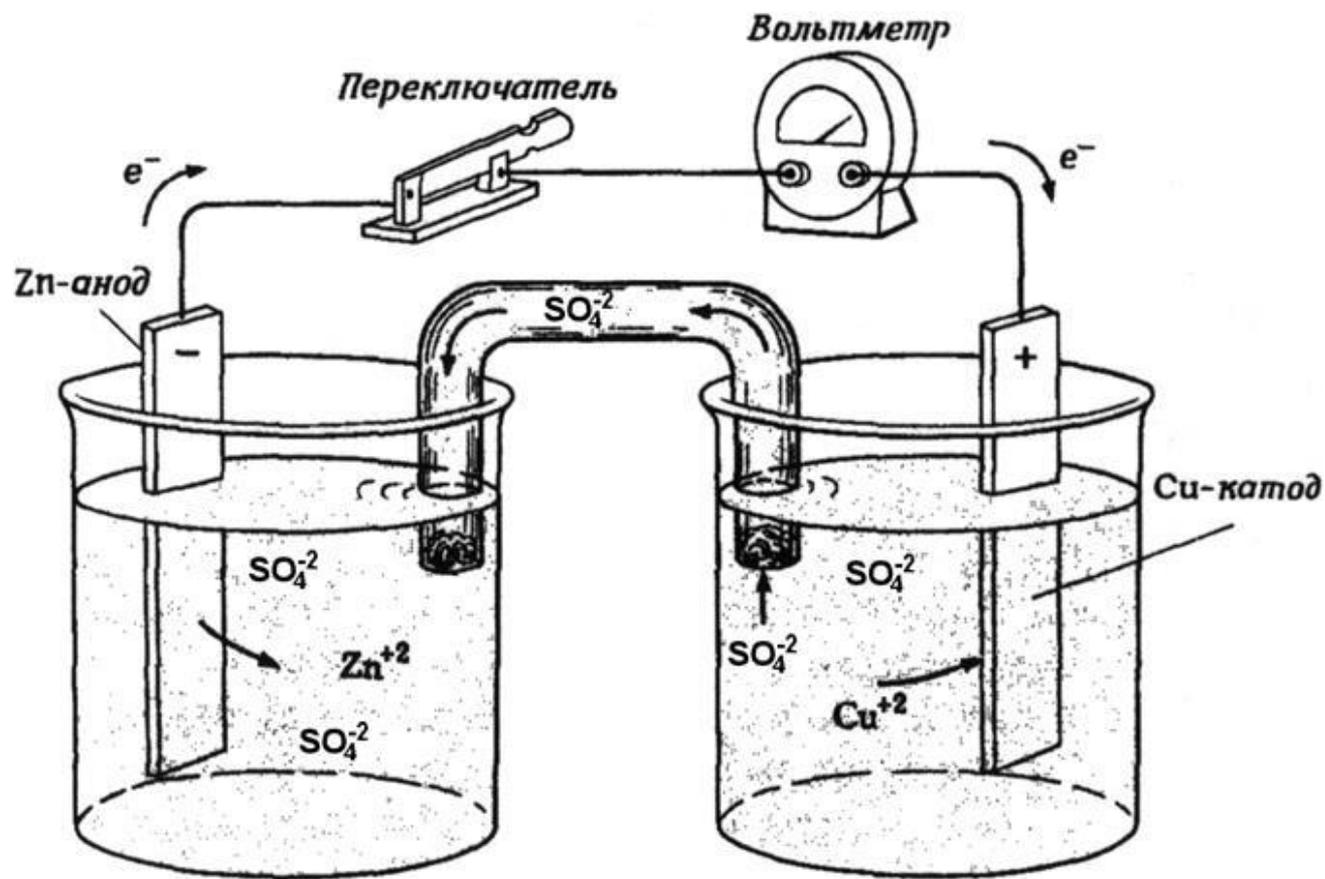
Основные понятия и определения

Окислительно-восстановительное титрование:
построение кривых титрования, способы
регистрации конечной точки титрования

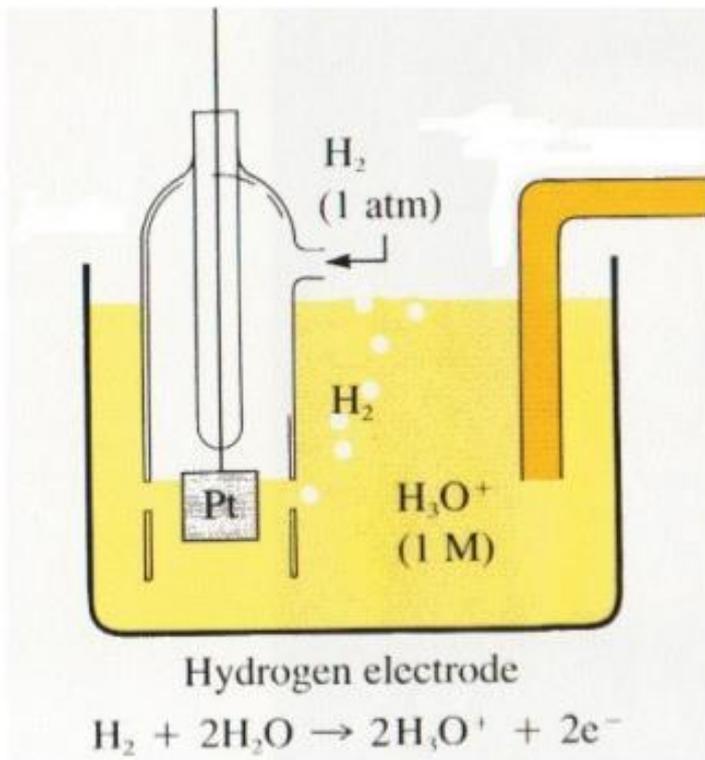
Раздельное окислительно-восстановительное
титрование

Практическое применение различных
окислительно-восстановительных методов

Гальванический элемент Даниэля-Якоби



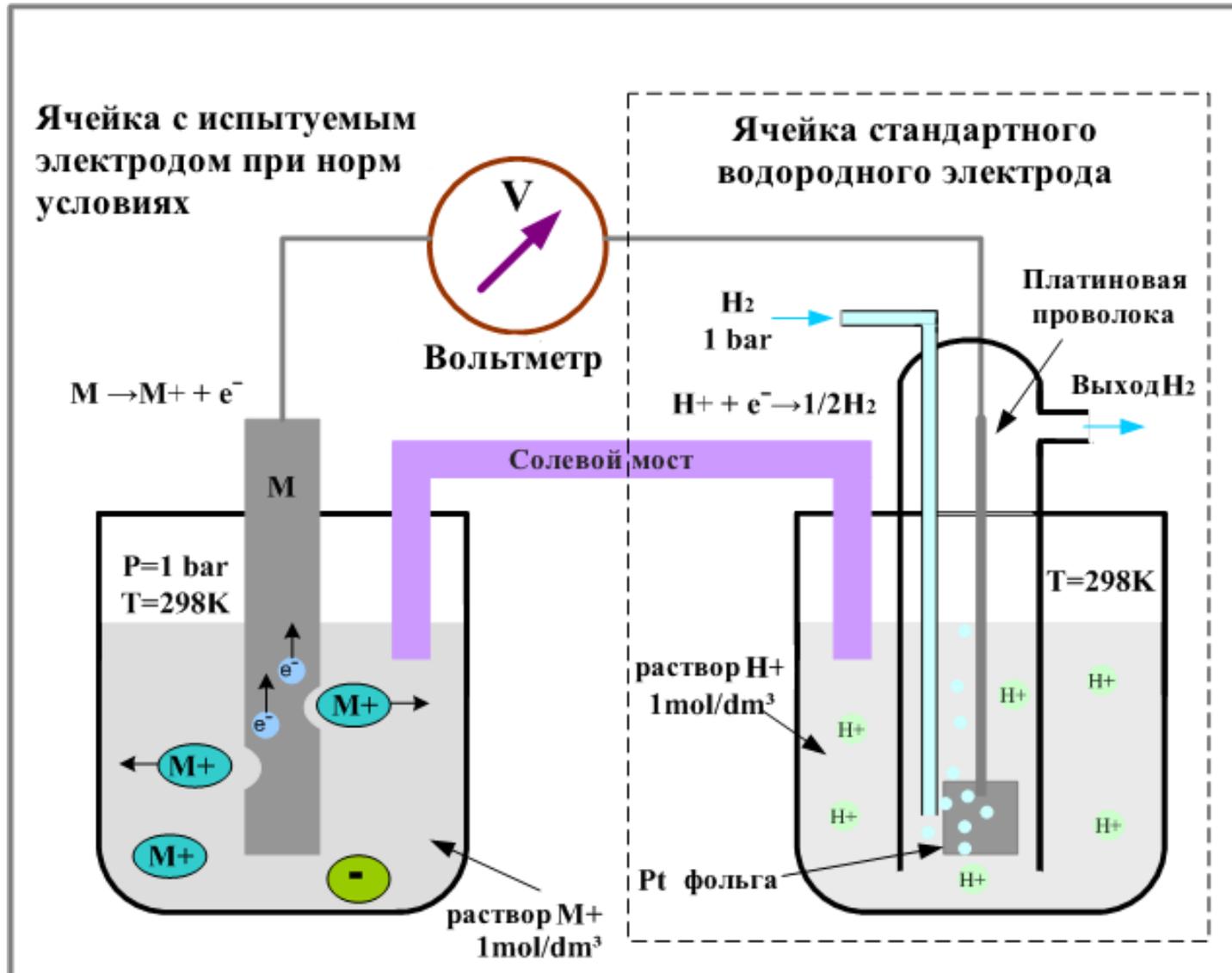
Стандартный водородный электрод



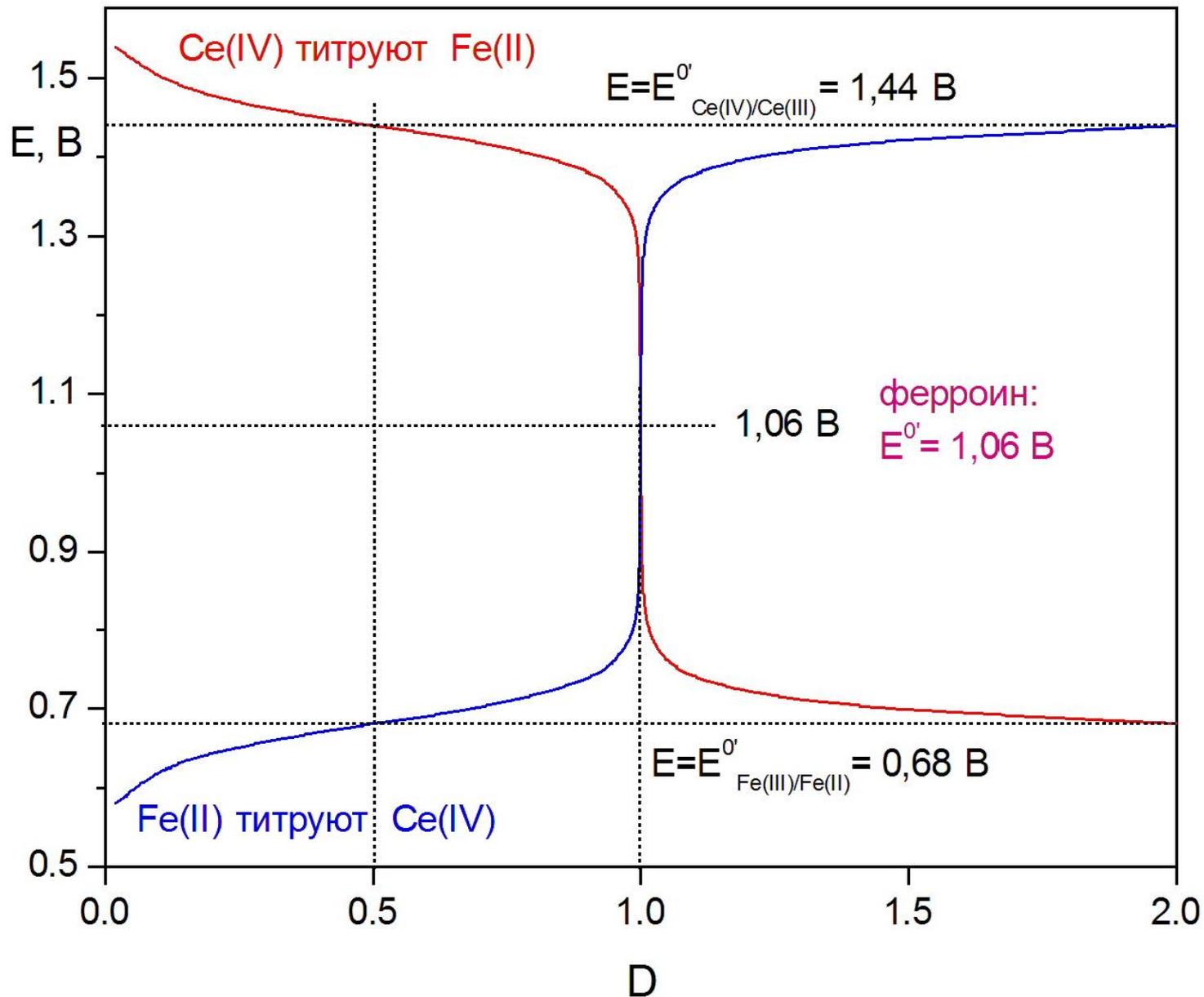
- платинированная платина в растворе кислоты с единичной активностью омывается током газообразного водорода, давление которого равно 1 атм.



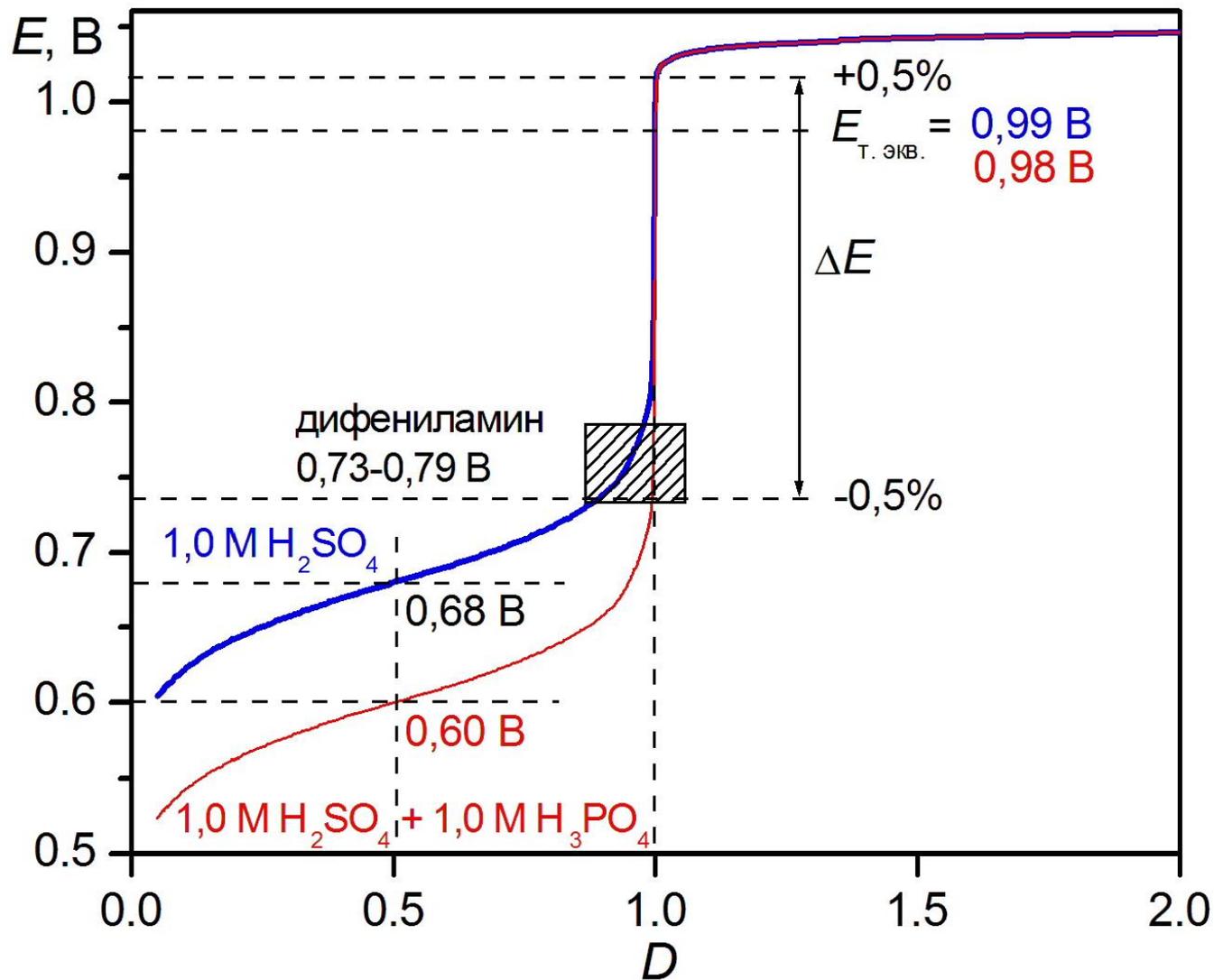
СТАНДАРТНЫЙ ОX-RED ПОТЕНЦИАЛ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПОТЕНЦИАЛУ СТАНДАРТНОГО ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА



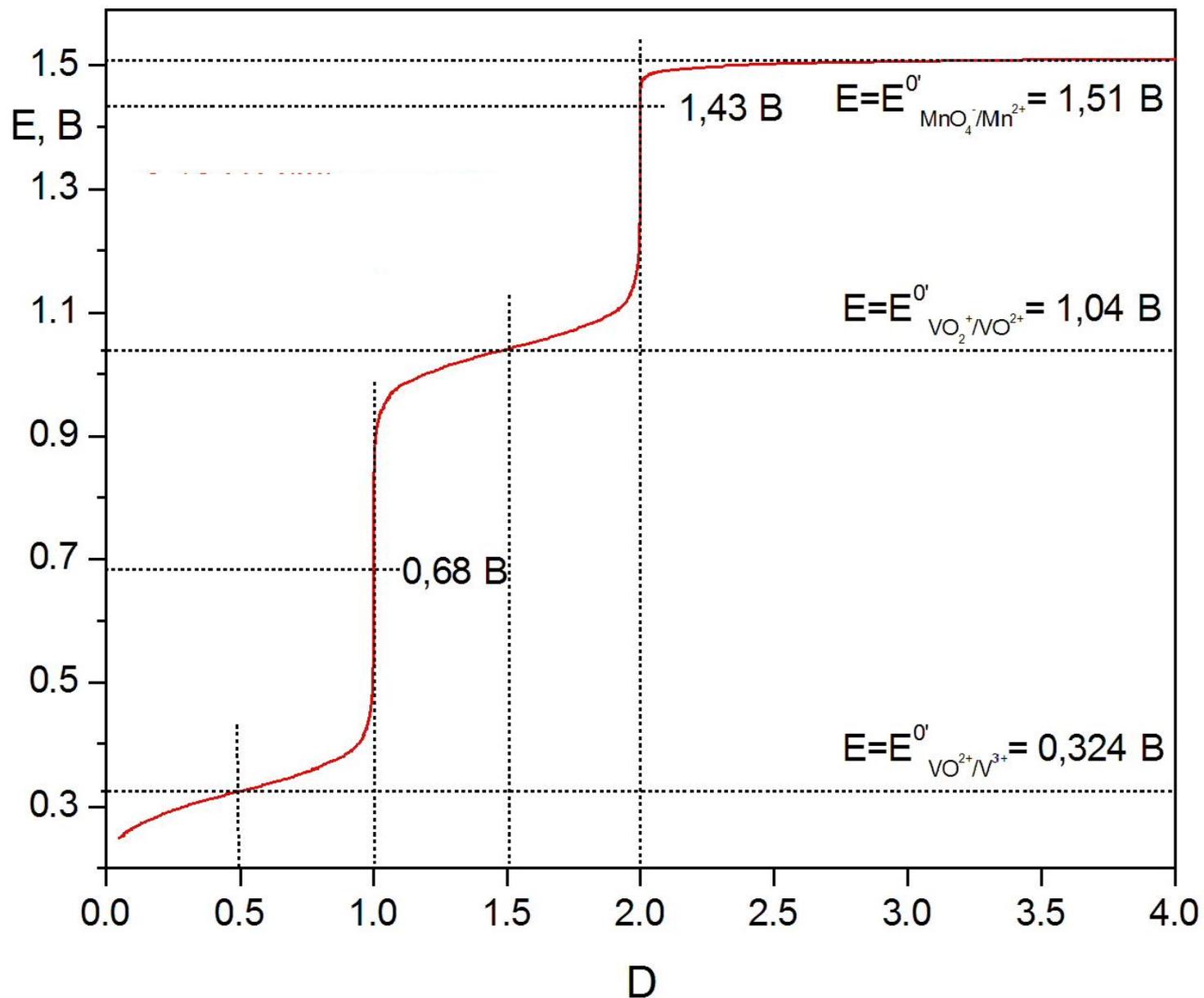
Кривые титрования железа(II) церием(IV) и церия(IV) железом(II)
в 1,0 М растворе серной кислоты



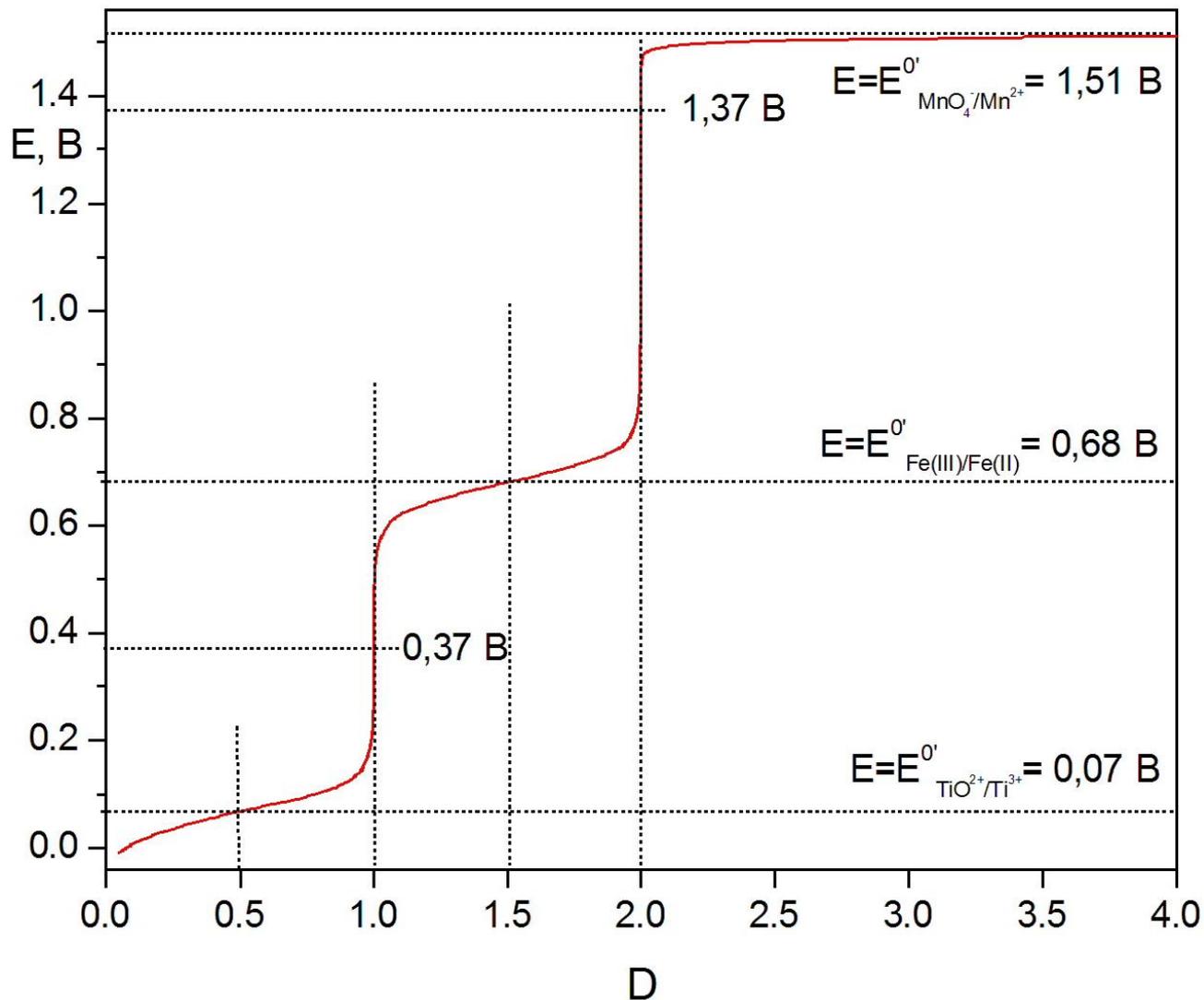
Кривые дихроматометрического титрования железа(II) в присутствии и отсутствии фосфорной кислоты



Кривая перманганатометрического титрования
ванадия(III) в 1,0 М растворе серной кислоты



Кривая перманганатометрического титрования смеси титана(III) и железа(II) в 1,0 М растворе серной кислоты



МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

1. Перманганатометрия

Титрант - перманганат калия.

$KMnO_4$ - сильный окислитель, один из наиболее широко применяемых на практике окислителей.

Первичные стандарты – $Na_2C_2O_4$, As_2O_3 , KI , Fe .

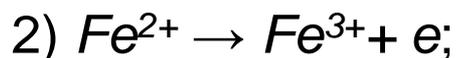
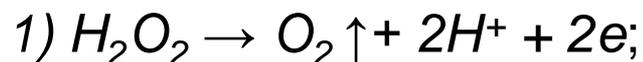
Метод определения конечной точки – безындикаторный.

Недостатки метода – перманганат калия окисляет хлорид-ион; растворы титранта не очень устойчивы.

Титрование перманганатом калия в сильноокислых растворах



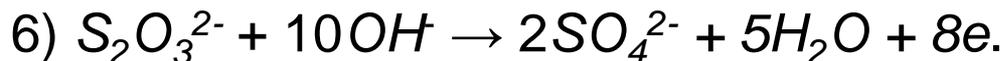
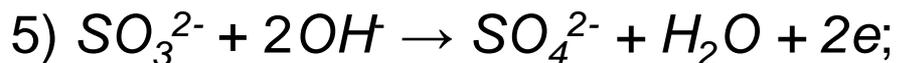
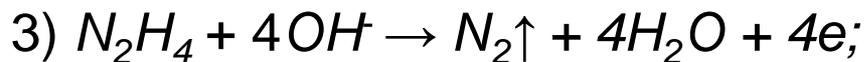
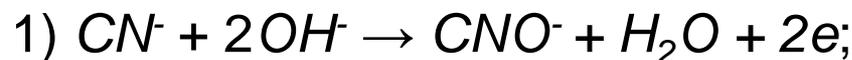
Примеры:



Титрование перманганатом калия в слабокислых растворах (рН > 4), нейтральных или слабощелочных

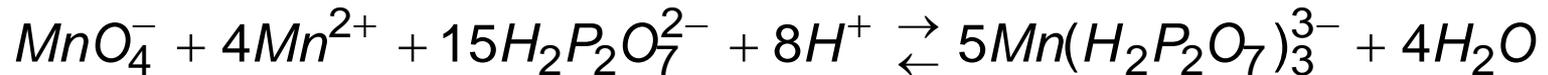


Примеры:



Титрование перманганатом калия в присутствии пирофосфат-ионов в большой концентрации при pH~4-7

Примеры определений:

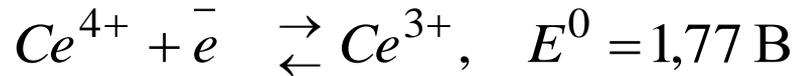


Титрование перманганатом калия в растворах гидроксида натрия с концентрацией выше 1 М



Примеры определений: органические вещества, но часто продуктом окисления являются не карбонаты, а оксалаты; муравьиная и винная кислоты, метанол, формальдегид окисляются до углекислого газа, в основном используется метод обратного титрования.

2. Цериметрия



Титрант – раствор церия(IV), сильный окислитель, применяют почти в тех же случаях, как и перманганат калия.

Первичные стандарты – $Na_2C_2O_4$, As_2O_3 , Fe .

Метод определения конечной точки – индикаторный.

Достоинства метода: титрант устойчив и не окисляет хлорид-ион, простая стехиометрия реакций.

Недостатки метода – нельзя титровать в нейтральных или щелочных растворах, высокая стоимость соединений церия.

Для приготовления титранта используют $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$ (может выступать в качестве первичного стандарта), $Ce(OH)_4$, $Ce(HSO_4)_4$, $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Величина формального окислительно-восстановительного потенциала пары $Ce(IV)/Ce(III)$ зависит как от свойств кислоты, используемой для приготовления раствора, так и ее концентрации:

нормальная концентрация кислоты	$HClO_4$	HNO_3	H_2SO_4	HCl
1,0	1,70	1,61	1,44	1,28
2,0	1,71	1,62	1,44	-
4,0	1,75	1,61	1,43	-
8,0	1,87	1,56	1,42	-

3. Дихроматометрия



Титрант – дихромат калия, менее сильный окислитель, чем KMnO_4 и Ce(IV) . Формальный потенциал пары зависит от применяемой кислоты:

в 1,0 М HCl он равен 1,00 В, в 1,0 М H_2SO_4 – 1,03 В.

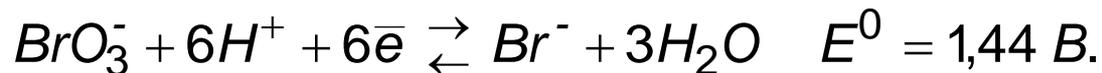
Метод определения конечной точки – индикаторный.

Достоинства метода: титрант устойчив и не окисляет хлорид-ион, дихромат калия легко получить в чистом виде и по умеренной цене, стандартные растворы готовят по точной навеске.

Недостатки метода – медленное протекание ряда реакций с участием дихромата калия.

Примеры: 1) Fe(II) ; 2) общий метод определения окислителей (NO_3^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и ROOH) обратным титрованием избытка Fe(II) .

4. Броматометрия



Титрант – бромат калия, сильный окислитель.

В растворах с $pH \sim 1$ бромат-ион количественно восстанавливается бромид-ионом до брома по реакции:



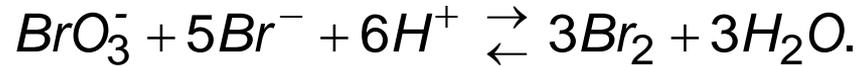
В нейтральных растворах бром практически не образуется.

Метод определения конечной точки – безындикаторный (по появлению окраски брома) или индикаторный.

Достоинства метода: KBrO_3 устойчив и не окисляет хлорид-ион, легко получить в чистом виде, стандартные растворы готовят по точной навеске.

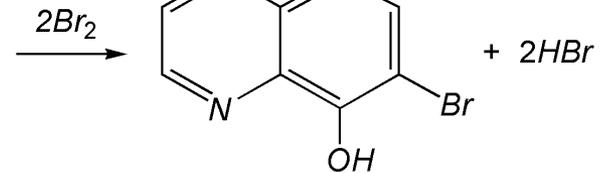
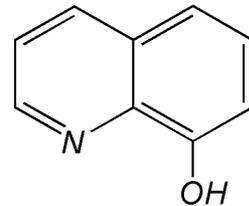
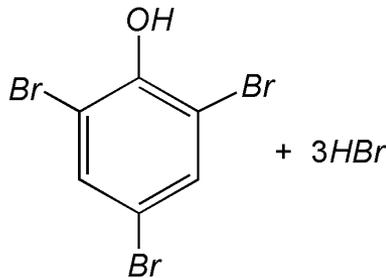
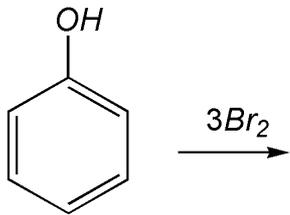
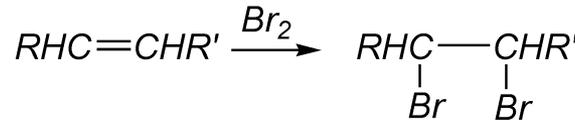
Примеры: As(III) , Sb(III) , Fe(II) , H_2O_2 , R_2S , RSSR , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в растворах HCl с концентрацией не ниже 1,0 М.

5. Бромометрия



Титрант – бромат-бромидная смесь или к анализируемым растворам добавляют избыток KBr и точный объем стандартного раствора KBrO_3 .

Бром вступает с органическими веществами в реакции присоединения или замещения:



Недостатки: малая скорость реакций, используют обратное титрование (определяют избыток Br_2 титрованием H_3AsO_3 или иодометрически).

Примеры: фенол, 8-НОх; определение катионов металлов путем их осаждения в виде $\text{M}(\text{Ox})_n$; определение степени ненасыщенности жиров, масел и нефтепродуктов.

6. Иодатометрия

Реакция I^- с IO_3^- является удобным источником получения известных количеств I_2 . Точное количество стандартного раствора KIO_3 смешивают с избытком KI в 0,1-1,0 М растворе кислоты. Равновесие реакции смещено сильно вправо в кислых растворах и сильно влево в щелочной среде:

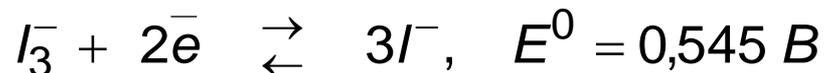


Метод определения конечной точки – по исчезновению окраски иода или иод-крахмального адсорбционного соединения.

Достоинства: титрант устойчив, KIO_3 легко получить в чистом виде, стандартные растворы готовят по точной навеске.

Примеры: 1) $2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$; 2) определение сильных кислот, щавелевой кислоты и органических оксикислот (винной, молочной, лимонной, яблочной) в присутствии кальция или магния .

7. Иодиметрия (прямой метод)



Титрант – раствор иода (трииодида), слабый окислитель.

Метод определения конечной точки – по окраске иода или иод-крахмального адсорбционного соединения.

Первичные стандарты: As_2O_3 , тартрат калия и сурьмы(III).

Недостатки: низкая устойчивость и летучесть растворов иода, неполное протекание реакций иода со многими восстановителями.

Примеры: 1) $H_3AsO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$;

2) $H_3SbO_3 + H_2O \rightarrow H_3SbO_4 + 2H^+ + 2e^-$; 3) $Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$;

4) $H_2S \rightarrow S\downarrow + 2H^+ + 2e^-$; 5) $SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$;

6) $2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$; 7) $N_2H_4 \rightarrow N_2\uparrow + 4H^+ + 4e^-$,

8) $Cd^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} \quad M^{2+} + H_2S \rightarrow MS\downarrow \rightarrow M^{2+} + S\downarrow + 2e^-$.

8. Иодометрия (косвенный метод)

Иодид калия – умеренно сильный восстановитель.

I_2 , выделившийся в реакции окислителя с избытком KI , титруют стандартным раствором $Na_2S_2O_3$ (H_3AsO_3):



Метод определения конечной точки – по исчезновению окраски иод-крахмального адсорбционного соединения.

Первичные стандарты для $Na_2S_2O_3$: $K_2Cr_2O_7$, KIO_3 , $KBrO_3$, Cu .

Недостатки: низкая устойчивость растворов KI и $Na_2S_2O_3$, летучесть иода.

Примеры: 1) $Cu^{2+} + I^- + e^- \rightarrow CuI \downarrow$;

2) O_2 по Винклеру (проба + избыток Mn^{2+} , NaI , $NaOH$)

