

## ЛЕКЦИИ 16-17

### МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

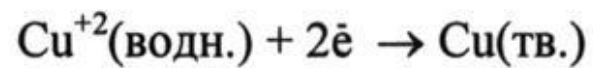
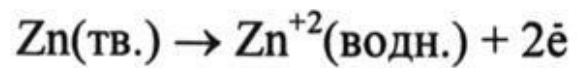
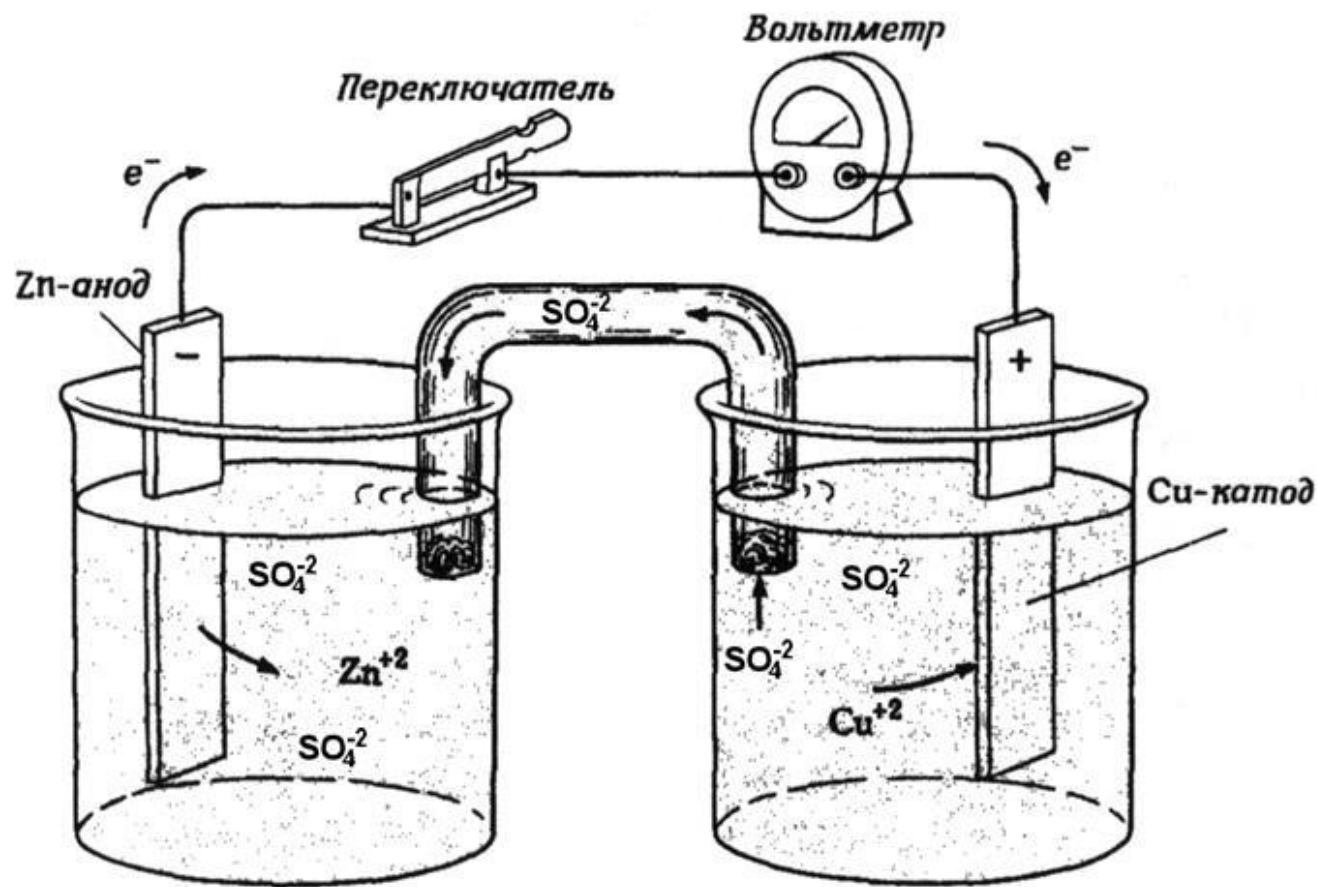
Основные понятия и определения

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

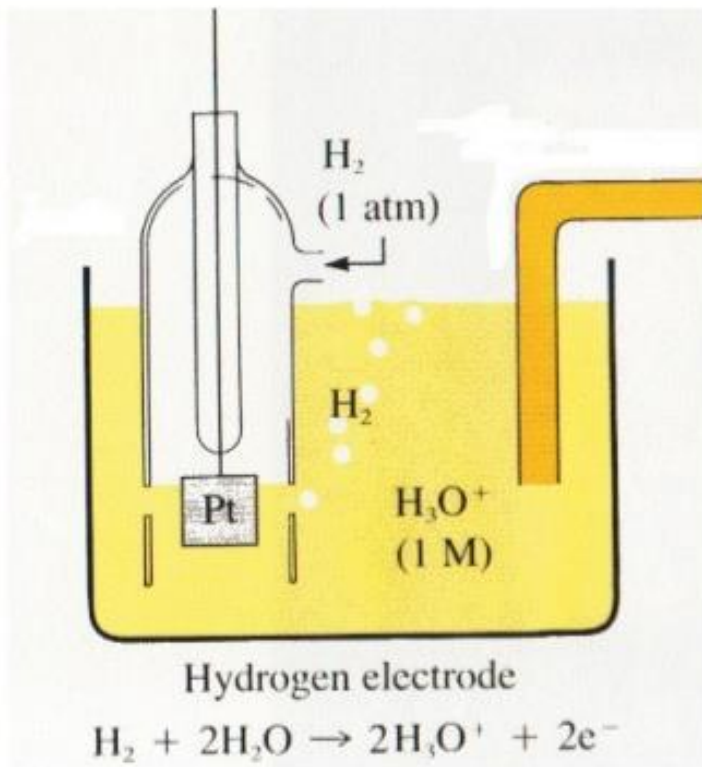
Раздельное окислительно-восстановительное  
титрование

Практическое применение различных  
окислительно-восстановительных методов

# Гальванический элемент Даниэля-Якоби



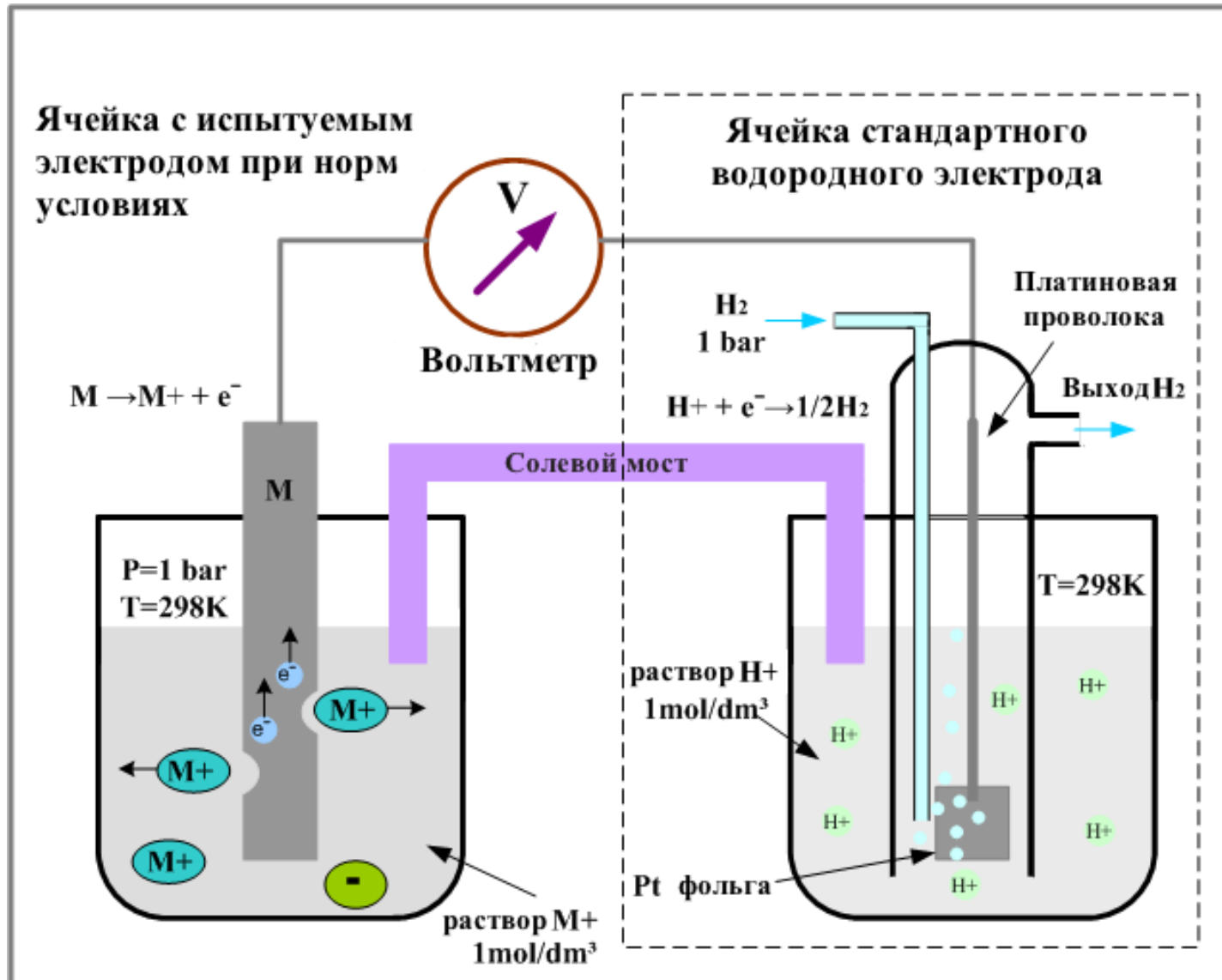
# Стандартный водородный электрод



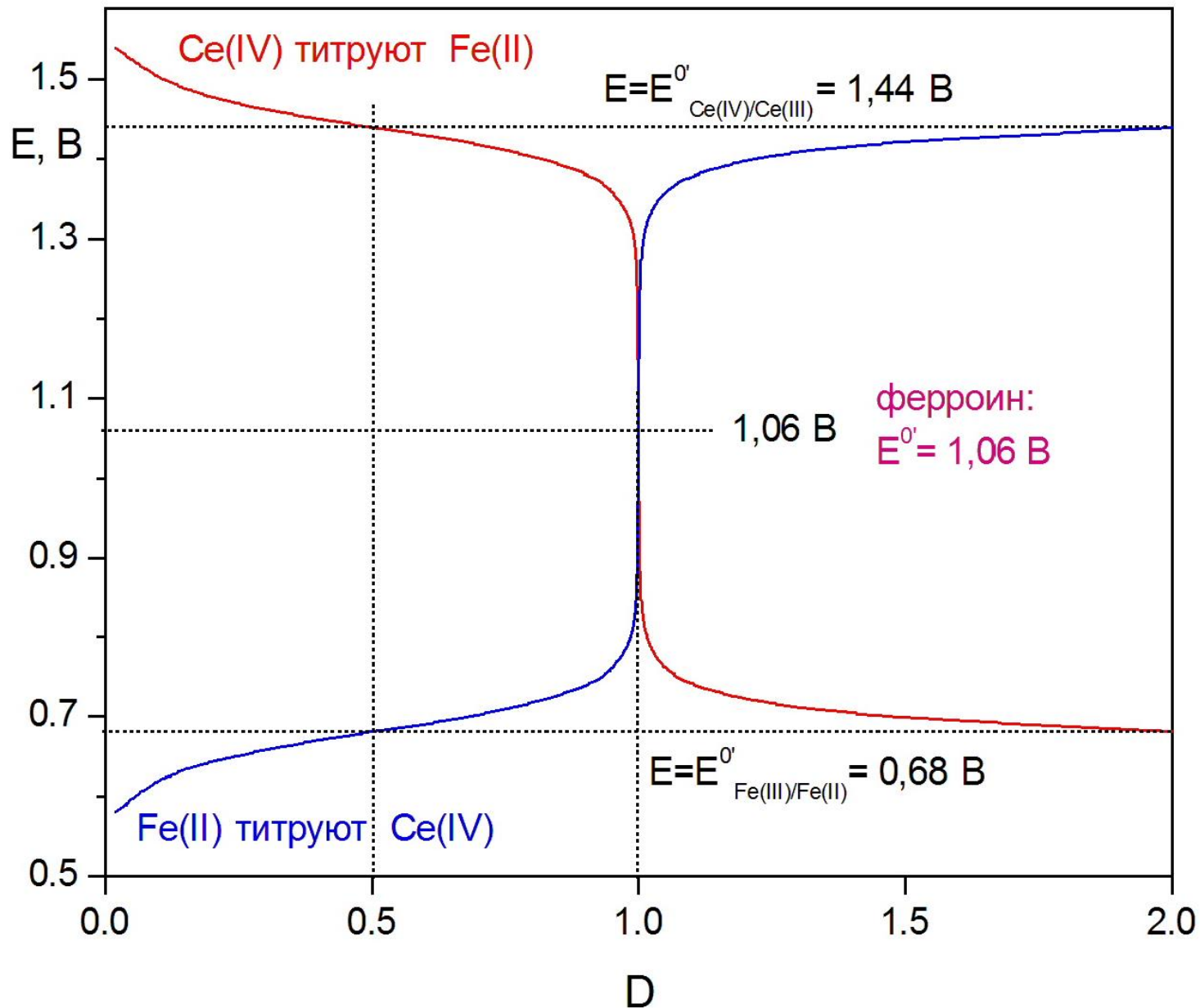
- платинированная платина в растворе кислоты с единичной активностью омывается током газообразного водорода, давление которого равно 1 атм.



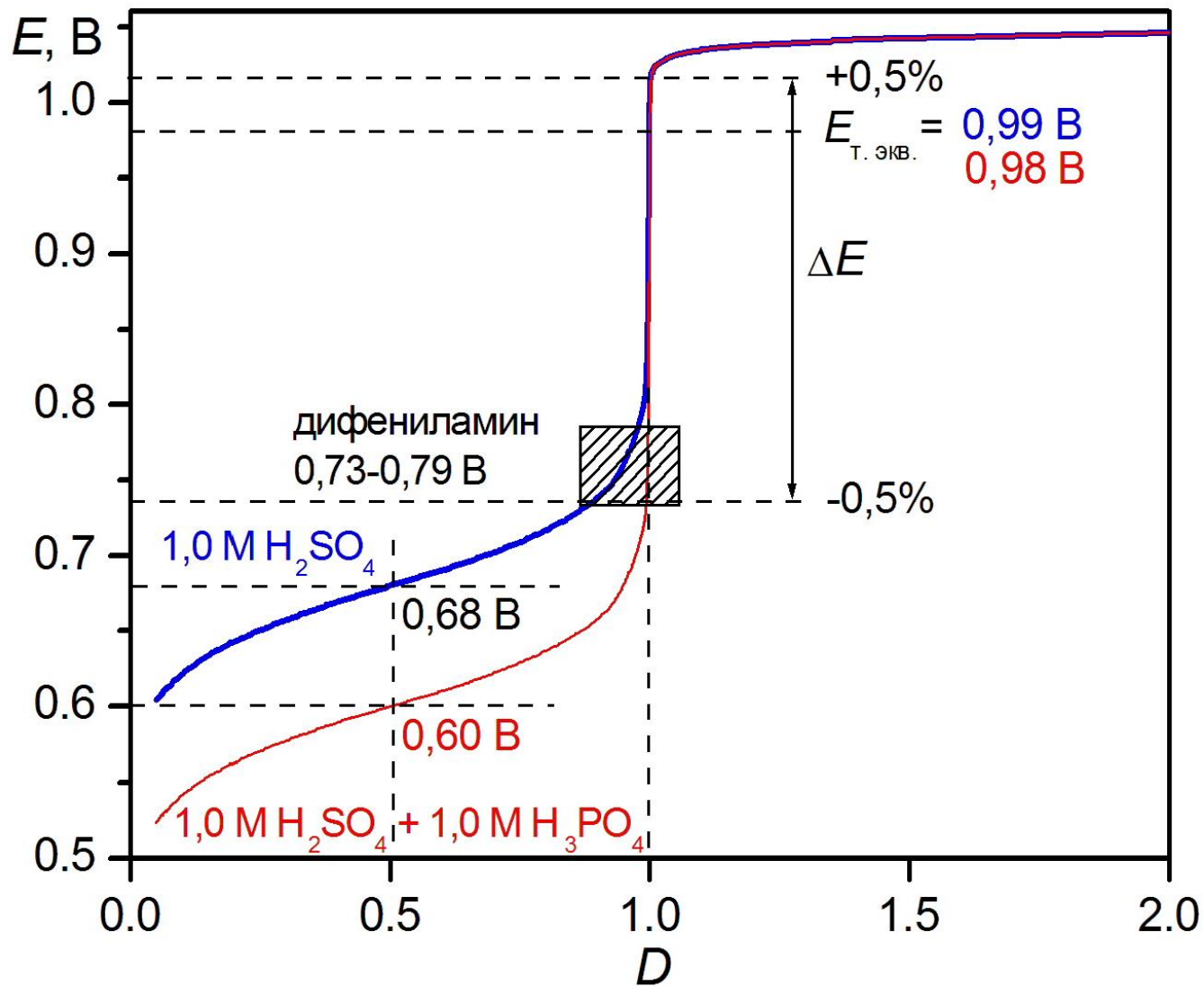
# СТАНДАРТНЫЙ OX-RED ПОТЕНЦИАЛ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПОТЕНЦИАЛУ СТАНДАРТНОГО ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА



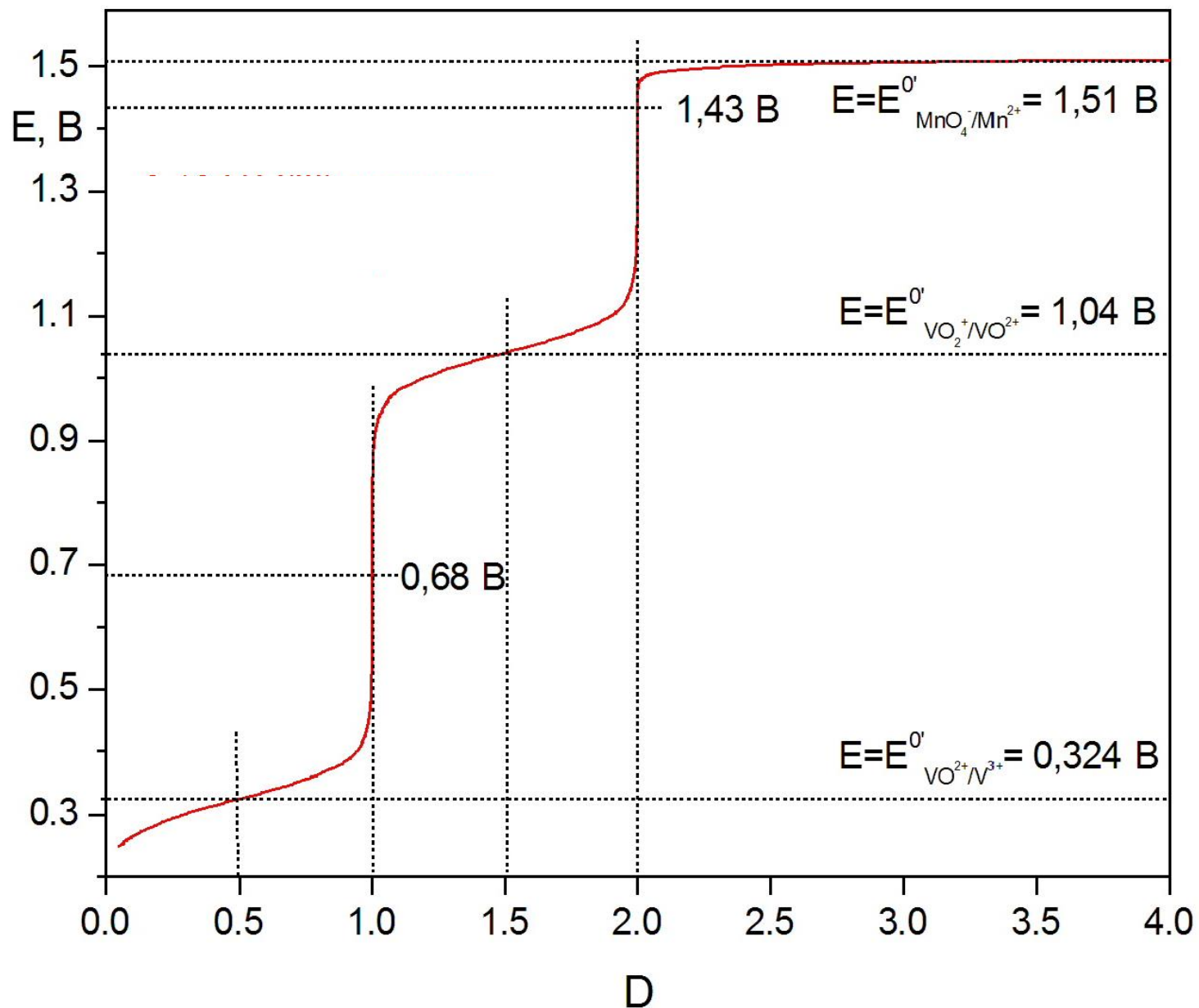
Кривые титрования железа(II) церием(IV) и церия(IV) железом(II)  
в 1,0 М растворе серной кислоты



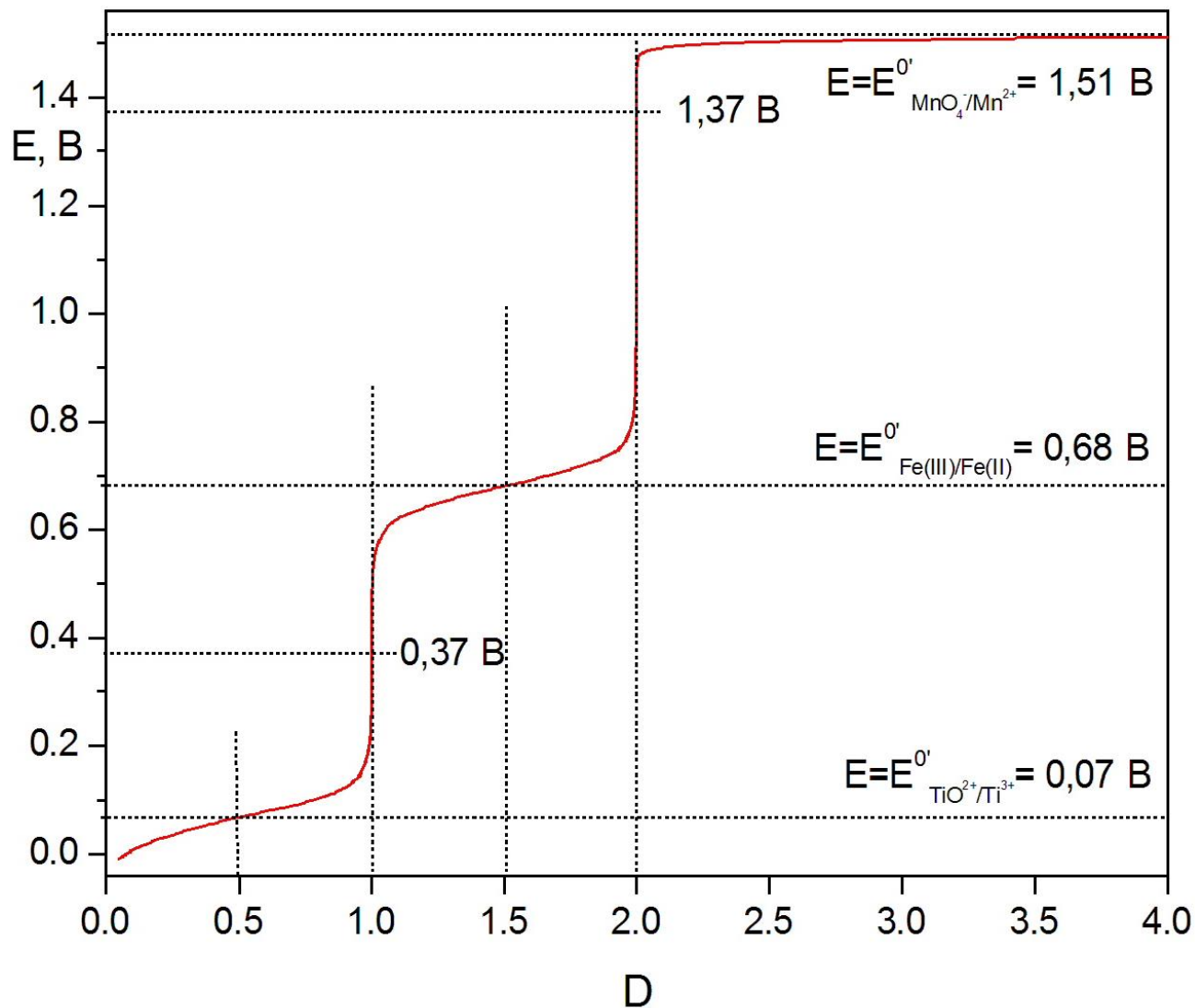
## Кривые дихроматометрического титрования железа(II) в присутствии и отсутствии фосфорной кислоты



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

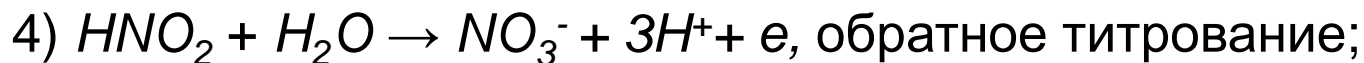
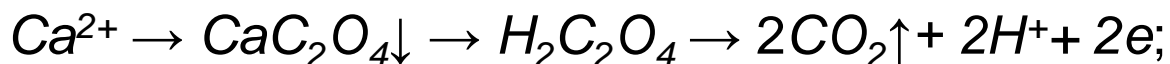
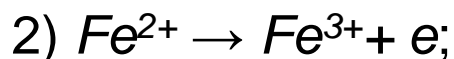
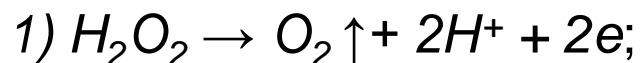
Метод определения конечной точки – безындикаторный.

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

## Титрование перманганатом калия в сильноокислых растворах



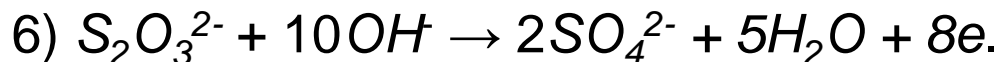
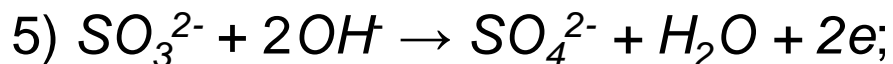
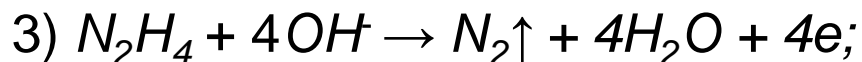
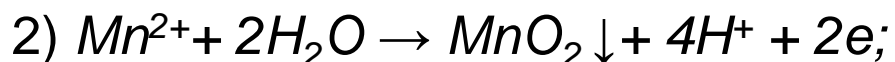
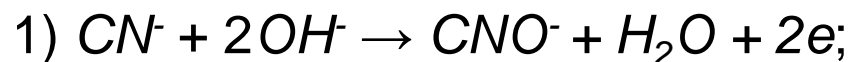
Примеры:



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

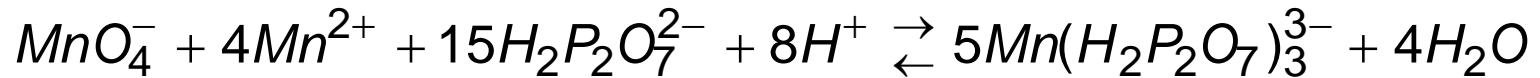


Примеры:

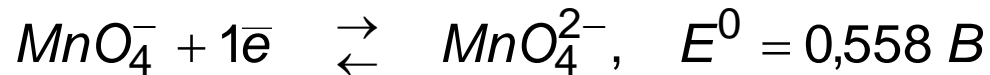


## Титрование перманганатом калия в присутствии пирофосфат-ионов в большой концентрации при pH~4-7

Примеры определений:

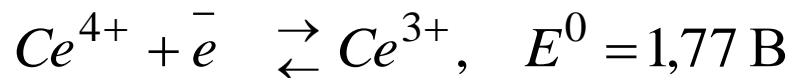


Титрование перманганатом калия в растворах гидроксида натрия с концентрацией выше 1 М



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  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{Ce(IV)}$ . Формальный потенциал пары зависит от применяемой кислоты:

в 1,0 М  $\text{HCl}$  он равен 1,00 В, в 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1,03 В.

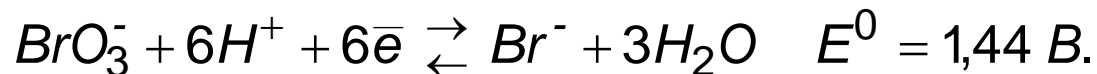
Метод определения конечной точки – индикаторный.

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.

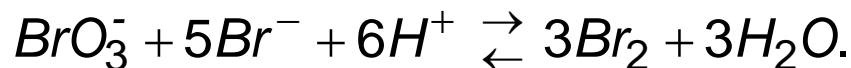
Примеры: 1)  $\text{Fe(II)}$ ; 2) общий метод определения окислителей ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{ROOH}$ ) обратным титрованием избытка  $\text{Fe(II)}$ .

## 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.

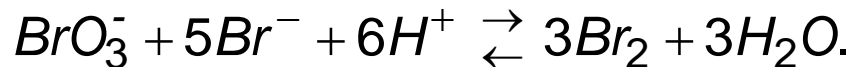
Метод определения конечной точки – безындикаторный (по появлению окраски брома) или индикаторный.

Достоинства метода:  $\text{KBrO}_3$  устойчив и не окисляет хлорид-ион, легко получить в чистом виде, стандартные растворы готовят по точной навеске.

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

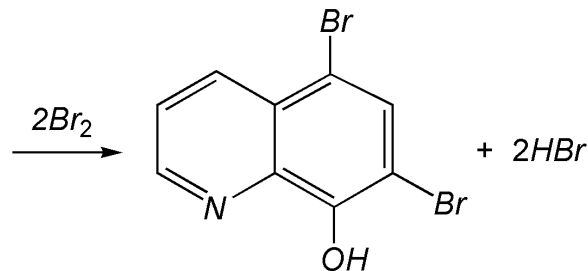
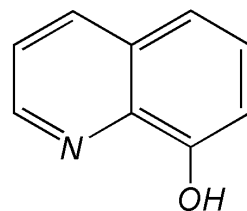
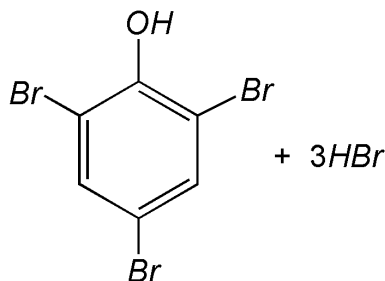
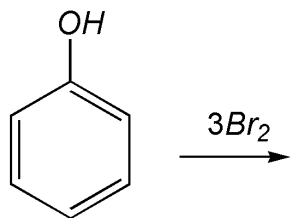
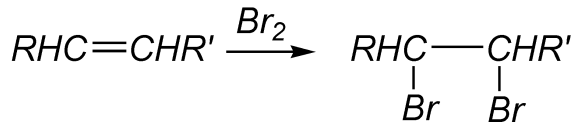


## 5. Бромометрия



Титрант – бромат-бромидная смесь или к анализируемым растворам добавляют избыток  $\text{KBr}$  и точный объем стандартного раствора  $\text{KBrO}_3$ .

Бром вступает с органическими веществами в реакции присоединения или замещения:



Недостатки: малая скорость реакций, используют обратное титрование (определяют избыток  $\text{Br}_2$  титрованием  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  или иодометрически).

Примеры: фенол,  $\delta\text{-НОх}$ ; 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:

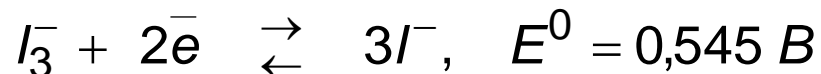


Метод определения конечной точки – по исчезновению окраски иода или иод-крахмального адсорбционного соединения.

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)  $SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$ ;

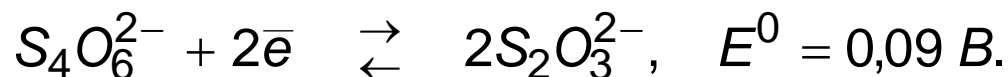
6)  $2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$ ; 7)  $N_2H_4 \rightarrow N_2\uparrow + 4H^+ + 4e^-$ ,

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  $Mn^{2+}$ ,  $NaI$ ,  $NaOH$ )

