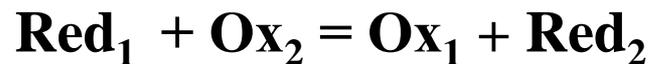


Окислительно-восстановительное титрование



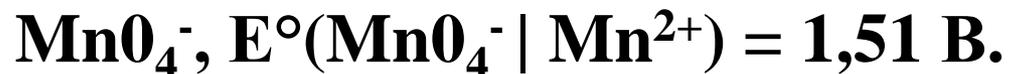
Сущность метода

- Методы окислительно-восстановительного титрования, или редокс-методы, основаны на использовании реакций с переносом электронов — окислительно-восстановительных (ОВ) реакций.
- Окислительно-восстановительное титрование, или редоксметрия, — это титрование, сопровождаемое переходом одного или большего числа электронов от иона-донора или молекулы (восстановителя) Red_1 , к акцептору (окислителю) Ox_2 :



- Восстановленная форма одного вещества **Red₁**, отдавая электроны, переходит в окисленную форму **Ox₁** того же вещества. Обе эти формы образуют одну редокс-пару **Ox₁ | Red₁**.
- Окисленная форма **Ox₂** второго вещества, участвующего в ОВ реакции, принимая электроны, переходит в восстановленную форму **Red₂** того же вещества. Обе эти формы также образуют редокс-пару **Ox₂ | Red₂**.
- В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют, по крайней мере, две редокс-пары.

- Чем выше ОВ потенциал редокс-пары $\text{Ox}_2 \mid \text{Red}_2$, окисленная форма которой играет роль окислителя в данной реакции, тем большее число восстановителей Red_1 можно оттитровать и определить с помощью данного окислителя Ox_2 . Поэтому в редоксметрии в качестве титрантов чаще всего применяют окислители, стандартные ОВ потенциалы редокс-пар которых имеют как можно более высокие значения, например (при комнатной температуре):



- Напротив, если определяемые вещества — окислители Ox_2 , то для их титрования целесообразно применять восстановители, стандартный ОВ редокс-пар которых имеет по возможности минимальное значение, например:



Прямое окислительно-восстановительное титрование

Титрант реагирует с анализируемым веществом напрямую, реакция должна удовлетворять требованиям предъявляемым к реакциям в окислительно-восстановительном титровании.

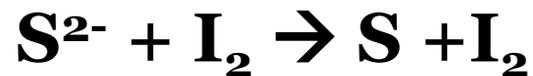
Например определение железа (II) перманганатометрическим методом:



Пример обратного титрования:

Иодометрическое определение сульфид-иона:

1. К аликвоте анализируемого раствора, содержащего сульфид-ионы, прибавляют в избытке точно известное количество раствора иода. Протекает реакция



2. Непрореагировавший избыток иода оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:



Заместительное окислительно-восстановительное титрование

Применяют для определения веществ как вступающих, так и не вступающих в ОВ реакции.

Пример заместительного титрования – определение карбонат-иона в карбонате кальция:

1. Карбонат кальция растворяют в кислоте:



2. Осаждение катионов кальция в виде оксалатов:



3. Осадок оксалата кальция отделяют, промывают и растворяют в кислоте:



4. Образовавшуюся щавелевую кислоту титруют стандартным раствором перманганата калия:



Обратимые редокс-индикаторы

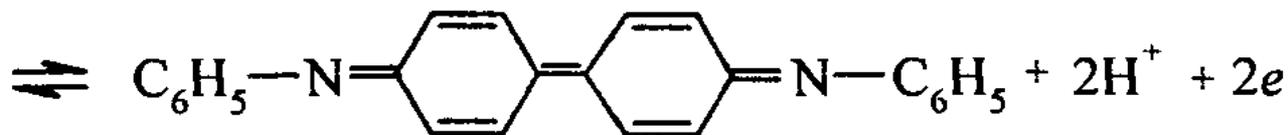
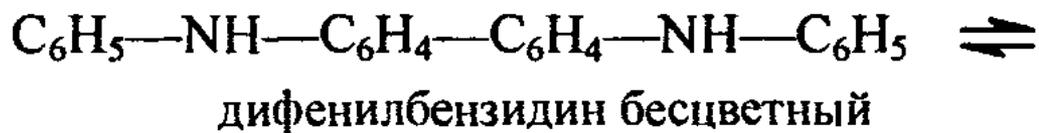
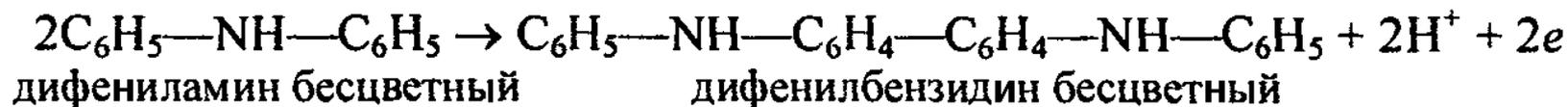
Окисленная и восстановленная формы индикатора имеют различную окраску. Изменение цвета индикатора происходит при определенном значении потенциала раствора.

Полуреакцию, соответствующую изменению окраски редокс-индикатора, можно представить в виде

$$\mathbf{Ind}_{\text{ox}} + ne = \mathbf{Ind}_{\text{red}}$$

где Ind_{ox} и Ind_{red} — соответственно окисленная и восстановленная формы индикатора.

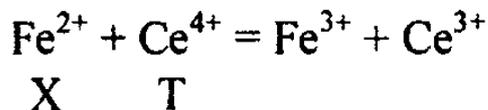
Дифениламин – обратимый редокс-индикатор, в присутствии окислителей дифениламин претерпевает в растворе превращения в соответствии с полуреакцией:



дифенилдифенохинондиимин фиолетовый

Интервал перехода окраски индикатора изменяется в пределах $E = 0,76 \pm 0,0295 \text{ В}$.

Построение расчетной(теоретической) кривой титрования



В этой ОВ реакции участвует только один электрон, $n=1$.

Потенциал исходного раствора.

Рассчитать равновесный ОВ потенциал исходного раствора по уравнению Нернста не представляется возможным.

Расчет потенциала до ТЭ

$$E = E_2 = 0,77 + 0,059 \lg ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]).$$

$$E = 0,77 + 0,059 \lg \{c(\text{T})V(\text{T})/[c(\text{X})V(\text{X}) - c(\text{T})V(\text{T})]\}.$$

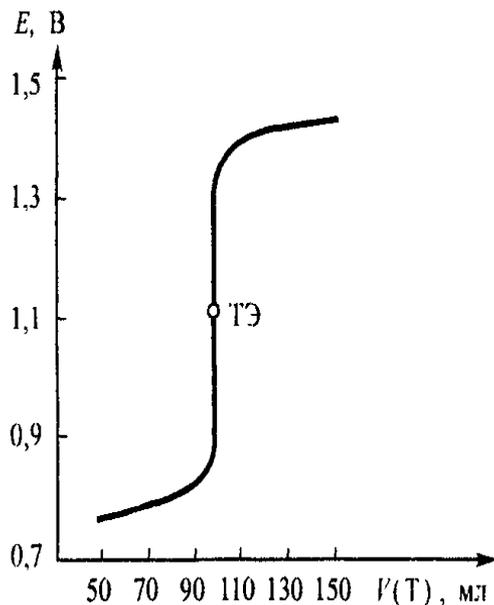
Расчет потенциала в ТЭ

$$E = E_1 = E_2, \quad 2E = E_1^0 + E_2^0; \quad E = (E_1^0 + E_2^0)/2 :$$

Расчет потенциала после ТЭ

$$E = E_1 = 1,44 + 0,059 \lg ([\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]).$$

$$E = 1,44 + 0,059 \lg \{[c(\text{T})V(\text{T}) - c(\text{X})V(\text{X})]/c(\text{X})V(\text{X})\}.$$



Если n — общее количество титруемого вещества (или прибавленного титранта при перетитровании раствора), Δn — избыточное (недотитрованное) количество определяемого вещества (или прибавленного титранта) в растворе в КТТ, то индикаторная ошибка X ОВ титрования будет равна по абсолютной величине:

$$X = \Delta n \cdot 100\% / n$$

Считается возможным использование редокс-индикатора для фиксации КТТ тогда, когда индикаторная ошибка титрования с применением этого индикатора не превышает **0,1—0,2%** (в фармацевтическом анализе, если индикаторная ошибка составляет сотые доли процента или еще меньше, ею обычно пренебрегают).