

Занятие 12

Реакции окисления-восстановления лежат в основе ряда методов количественного анализа, которые объединяются под общим названием оксидиметрия.

При этом титруемое вещество вступает в окислительно-восстановительную реакцию с титрантом:



Если титрант окислитель титрование называют окислительным, при титранте-восстановителе - восстановительным.

Круг определяемых этим методом веществ широк за счет большого набора титрантов и возможности регулирования процесса титрования (например, изменение потенциала редокс-пар титранта и определяемого вещества варьированием РН среды, применение комплексообразующих добавок, усиливающих температуру и т.д.)

В настоящее время разработано свыше 50 методов окислительно-восстановительного титрования, их называют по типу применяемого титранта.

Наиболее широко в аналитической химии используют: **перманганатометрическое** титрование - титрование раствором KMnO_4 **йодометрическое** титрование - действующее вещество иодид KI , тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

йодиметрия - действующее вещество йод - I_2 ;

броматометрическое титрование - титрант раствор -бромат калия - KBrO_3 ;

бромометрия - раствор брома Br_2 (бромат-бромидная смесь - $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$) ;

дихроматометрическое титрование - титрант раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; **цериметрическое**

титрование - титрант раствор $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, или $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]$), **нитритометрия** - нитрит натрия NaNO_2 , **хлоридометрия** - титрант хлорид иода ICl .

Реже применяются некоторые другие методы ОВ титрования, такие как **аскорбинометрия** (аскорбиновая кислота), **титанометрия** (соли титана (Ш)), **ванадометрия** (ванадат аммония) и т.д.

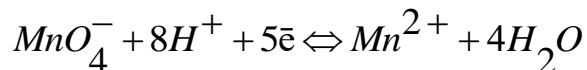
Используется , как и в других методах титрования, несколько видов окислительно-восстановительного титрования - **прямое, обратное и заместительное.**

Перманганатометрия

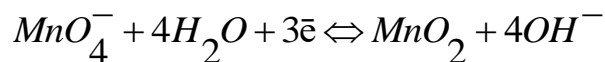
Перманганатометрическим методом объемного анализа называют метод, основанный на окислении различных веществ перманганатом калия (KMnO_4).

В зависимости от условий, в которых протекает реакция окисления-восстановления, ионы MnO_4^- могут принимать различное число электронов.

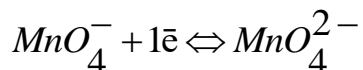
В кислой среде:



В нейтральной среде:



В щелочной среде:



Нормальный потенциал системы $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,52\text{В}$, а $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = +0,57\text{В}$, поэтому перманганат калия в кислой среде обладает сильными окислительными свойствами и способен окислять многие вещества.

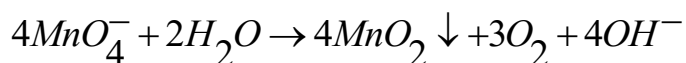
Эквивалент перманганата калия в кислой среде равен:

$$M(1/z\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/n_e = 158/5 = 31,608 \text{ г/моль}$$

В лабораторной практике перманганат калия применяют в виде растворов различной концентрации. Обычно пользуются 0,1н раствором KMnO_4 , хотя в некоторых случаях применяют 0,01н, 0,05н, 0,2н растворы.

Приготовление рабочего раствора KMnO_4

Перманганат калия, применяющийся для приготовления рабочего раствора KMnO_4 , обычно содержит ряд примесей, из которых наиболее значительными являются соединения марганца (IV). Кроме того, в первые дни после приготовления раствора происходит восстановление KMnO_4 органическими примесями, содержащимися даже в дистиллированной воде. В результате концентрация раствора KMnO_4 изменяется:

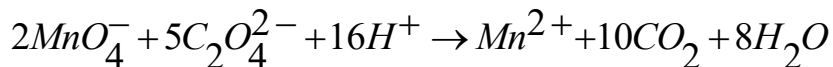


Поэтому сначала готовят раствор приблизительной концентрации. Например, для приготовления 500 мл 0,1н раствора KMnO_4 рассчитывают необходимую навеску вещества по формуле:

$$m(\text{KMnO}_4) = N(\text{KMnO}_4) \cdot M(1/z\text{KMnO}_4) \cdot V$$
$$m = 31,608 \cdot 0,1 \cdot 0,5 \approx 1,58 \text{ г.}$$

Навеску растворяют в мерной колбе объемом 0,5л. Раствор переливают в склянку из темного стекла и оставляют в темном месте не менее чем на неделю. За это время перманганат окислит все примеси, содержащиеся в воде, а образовавшийся в результате частичного восстановления перманганата диоксид марганца MnO_2 осядет на дно склянки. Раствор отфильтровывают от MnO_2 и хранят в темных склянках. Очевидно, что после этого приступают к стандартизации раствора.

В качестве исходных веществ для установки точной концентрации раствора KMnO_4 обычно применяют оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Наиболее удобным является оксалат натрия, т.к. он кристаллизуется без воды и не гигроскопичен.



Реакция автокаталитическая, поэтому для ускорения процесса раствор следует нагреть.

Разность потенциалов для этой реакции определяют вычитанием из нормального потенциала системы $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ($E^0 = +1,52\text{В}$) нормального потенциала системы $2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($E^0 = -0,49\text{В}$), то $E = +1,52 - (-0,49) = 2,01\text{В}$

Большая разность потенциалов показывает, что реакция необратима.

Все продукты этой реакции бесцветны, тогда как раствор KMnO_4 красно-фиолетовый. Поэтому течение реакции должно сопровождаться обесцвечиванием прибавляемого раствора перманганата. Если прибавить к кислому раствору оксалата натрия 2–3 капли раствора KMnO_4 , бесцветный раствор окрасится в розовый цвет, что указывает на присутствие непрореагировавшего KMnO_4 . Окраска исчезает только через несколько минут. Это свидетельствует о небольшой вначале скорости реакции. Обесцвечивание раствора после прибавления последующих капель раствора KMnO_4 происходит все быстрее и быстрее, и, наконец, будет происходить почти моментально вплоть до точки эквивалентности. Лишняя капля KMnO_4 окрасит титруемый раствор в не исчезающий розовый цвет.