

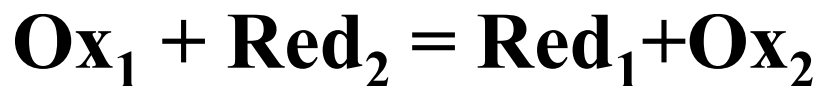


# Титриметрический анализ

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

# Окислительно-восстановительное титрование

методы титриметрического анализа, основанные на использовании реакции с переносом электронов (окислительно-восстановительные реакции).



Титранты окислительно-восстановительного титрования - это вещества с окислительно-восстановительными свойствами.

# Классификация методов окислительно-восстановительного титрования.

По характеру титрования:

**Оксидиметрия** – титранты являются окислителями ( Ох ).

**Редуктометрия** – титранты являются восстановителями ( Red ) .

# Классификация методов окислительно-восстановительного титрования.

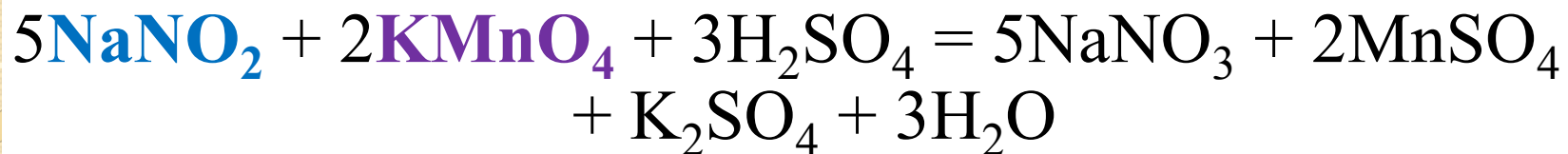
## По природе титранта:

- Перманганатометрия
- Дихроматометрия
- Йодометрия
- Йодиметрия
- Йодатометрия
- Хлорйодиметрия
- Броматометрия
- Бромометрия
- Нитритометрия
- Цериметрия
- Аскорбинометрия
- Титанометрия
- Хромометрия

# Требования к реакциям в редоксиметрии:

- Реакция должна проходить **быстро** (на скорость влияет ЭДС,  $C_{Ox}$ ,  $C_{Red}$ , температура, природа веществ, катализатор, среда).
- Реакция должна проходить **стехиометрично**.
- Реакция должна проходить **количественно и до конца**.
- Реакция должна проходить **необратимо**.
- Должна быть **возможность фиксации точки эквивалентности**.
- В условиях проведения титрования **не должны проходить конкурирующие реакции**.

# Прямое окислительно-восстановительное титрование.



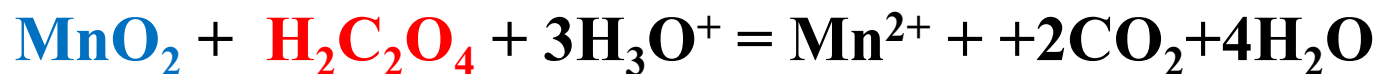
## Условия применения:

- Взаимодействие реагирующих веществ **специфично**
- Реакция проходит **стехиометрично**
- Реакция проходит **быстро** ( $\text{ЭДС} \geq 0,4 \text{ В}$ )
- Константа равновесия достаточно **высокая**
- Возможность применения конкретного способа **фиксации конечной точки титрования**

# Обратное окислительно-восстановительное титрование.

## Условия применения:

реакция проходит **очень медленно**



**избыток**

**титранта1**



**остаток**

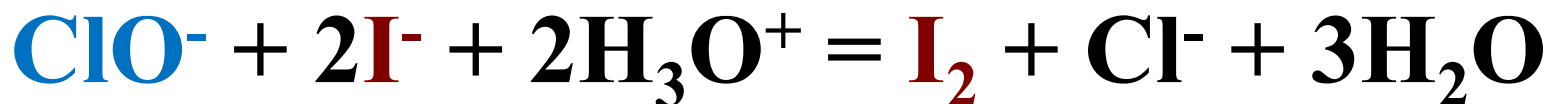
**титрант 2**

**титранта1**

# Заместительное окислительно-восстановительное титрование.

## Условия применения:

Окислительно-восстановительные реакции не всегда проходят стехиометрично или определяемое вещество и титрант не реагируют



опред. вещ.

заместитель

Йод, который выделился (заместитель) потом титруют раствором натрий тиосульфата:



заместитель

титрант

# КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ В РЕДОКСИМЕТРИИ



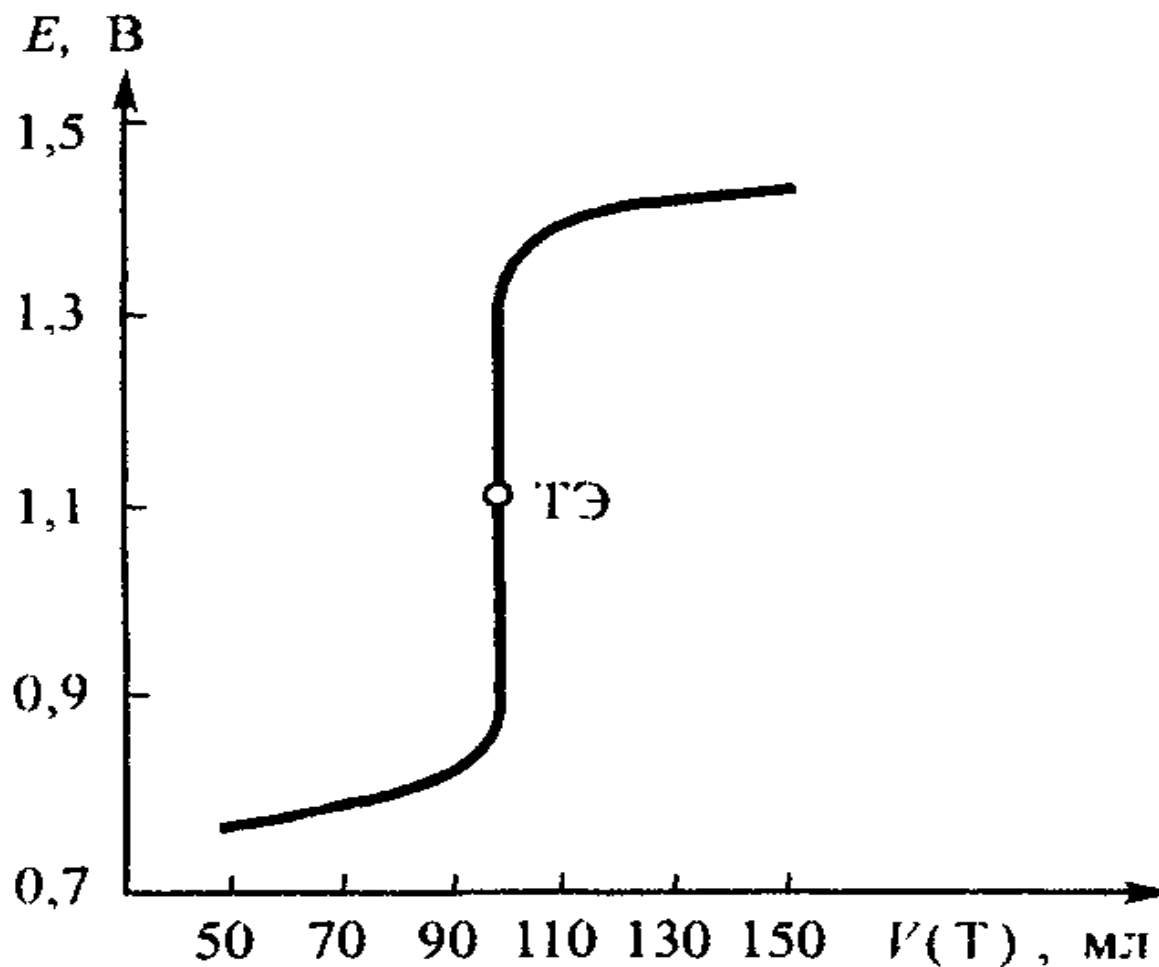
Для каждой полуреакции в соответствии с уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

Кривую титрования строят в **координатах** – **электродный потенциал системы (E, В)** – **объем титранта (V, мл)** или **степень оттитрованности (f)**.

Рассчитанная кривая ОВ титрования  
100 мл раствора железа (II) раствором сульфата церия (IV).

$E$  – потенциал раствора,  
 $V(T)$  — объем титранта; ТЭ — точка эквивалентности



## НА ВЕЛИЧИНУ СКАЧКА ТИТРОВАНИЯ ВЛИЯЮТ

- **природа вещества**, которое титруют, **и титранта** (чем больше разница их стандартных потенциалов, тем больше скачок титрования)
- **величина рН среды** (если в полуреакциях окисления-восстановления принимают участие ионы водорода)

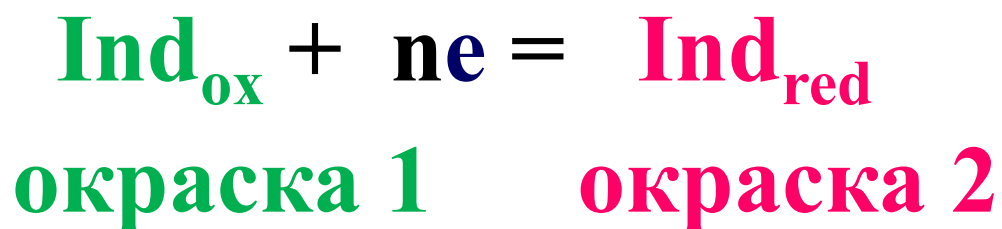
# Способы фиксации ТЭ в редоксиметрии

- **безиндикаторное** титрование, если титрант окрашен
- **индикаторное** титрование (разные индикаторы)
- **физико-химические способы** фиксации точки эквивалентности
  - потенциометрический
  - амперометрический
  - вольтамперометрический

# Индикаторы редоксиметрии

1. **Специфические** (крахмал на йод, тиоцианат-ионы на ионы железа (III))
2. **Окислительно-восстановительные индикаторы** или **редокс-индикаторы**
3. **Необратимые специфические** индикаторы

**Окислительно-восстановительные индикаторы** - вещества, которые могут обратимо окисляться или восстанавливаться, окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску:



# Окислительно-восстановительные индикаторы

| Индикатор                                            | Окраска Ind <sub>ox</sub> | Окраска Ind <sub>red</sub> | E°, при [H <sup>+</sup> ]<br>= 1 моль/л,<br>В |
|------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------|
| Дифениламин                                          | сине-фиолетовый           | бесцветный                 | + 0,76                                        |
| Фенилантраниловая<br>кислота                         | красно-<br>фиолетовый     | бесцветный                 | +1,08                                         |
| о-фенантролин-Fe <sup>2+</sup><br>комплекс (ферроин) | бледно-голубой            | красный                    | +1,06                                         |
| о,о'-дифениламин-<br>дикарбоновая<br>кислота         | сине-фиолетовый           | бесцветный                 | +1,26                                         |
| Дифениламиназо-<br>сульфоновая кислота               | красно-<br>фиолетовая     | бесцветный                 | +0,84                                         |

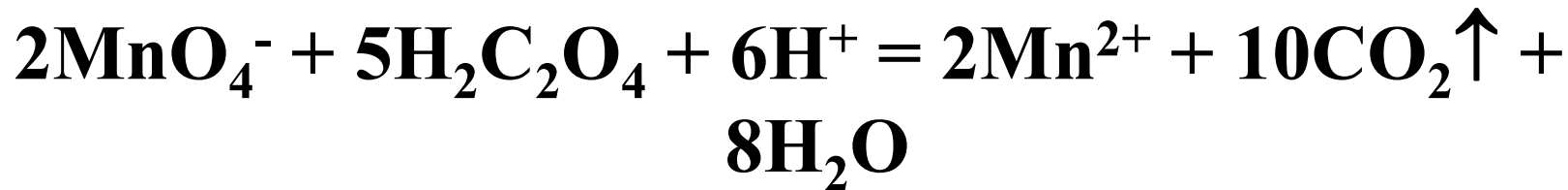
# ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

**Титрант:**  $\text{KMnO}_4$  – вторичный стандартный раствор

Реакция метода:



**Стандартизация:** по стандартных веществах  
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Fe}$ ,  
 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

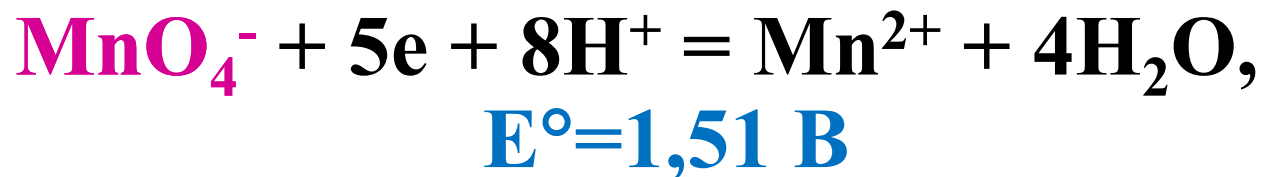


**Среда:** сульфатнокислая

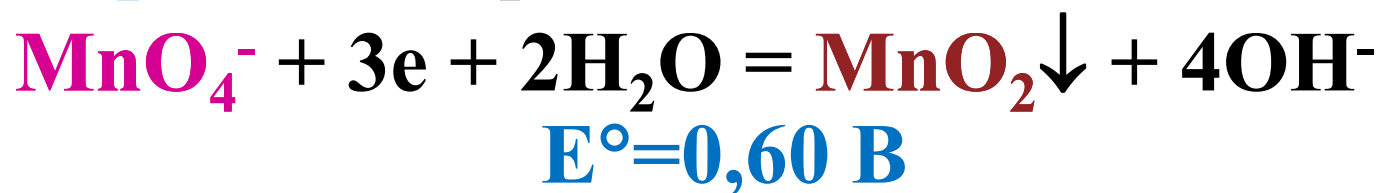
**Индикаторы:** без индикаторов (по появлению розовой окраски)

## Условия титрования:

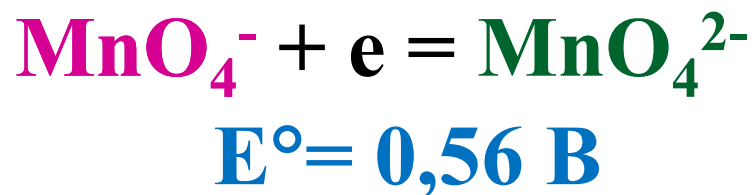
в сильно **кислой** среде  $\text{pH} \ll 7$



в **нейтральной** среде:

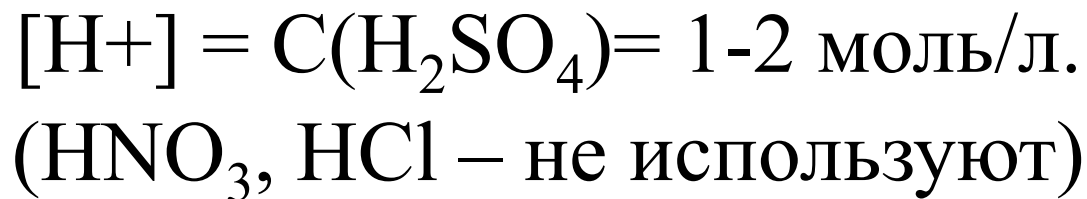


в сильно **щелочной** среде:



# УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПЕРМАНГНАТОМЕТРИИ

1. Титрование проводят в очень кислых растворах.



2. Нагревание растворов .

3. Посуда только стеклянная (в т.ч. бюретки без резинового шланга).

# ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ВЕЩЕСТВА В МЕТОДЕ ПЕРМАНГНАТОМЕТРИИ

- **ВОССТАНОВИТЕЛИ:**  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Fe (мет.),  $\text{MgO}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ , карбоновые кислоты, соединения с гидразо-группами  $\text{R}-\text{NH}-\text{NH}-\text{R}$  и др.
- **ОКИСЛИТЕЛИ:**  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и др.

# Преимущества перманганатометрии

- не нужно индикатора
- возможность использования широкого интервала рН
- высокое значение  $E^\circ$
- дешевый и доступный реагент
- возможность определения веществ, которые не имеют окислительно-восстановительных свойств

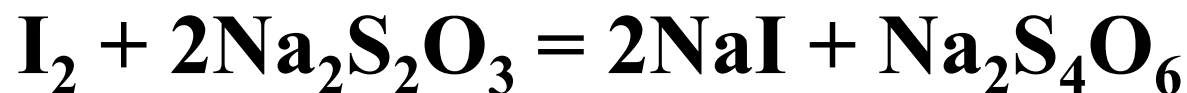
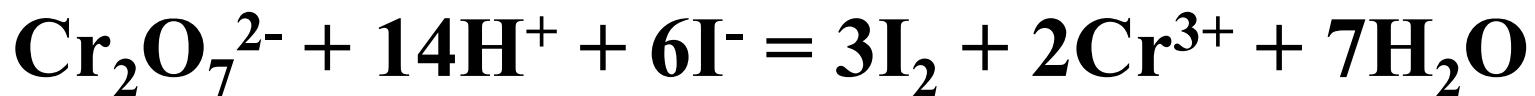
# Недостатки перманганатометрии

- **вторичный** стандартный раствор
- **неустойчивость** стандартного раствора
- **невозможно** титровать **в присутствии  $\text{Cl}^-$**  (для уменьшения скорости окисления хлорид-иона титрантом используют смесь Рейнгарда - Циммермана  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ )
- часто **необходимо нагревание**
- **строгое выдерживание условий,** описанных в методике

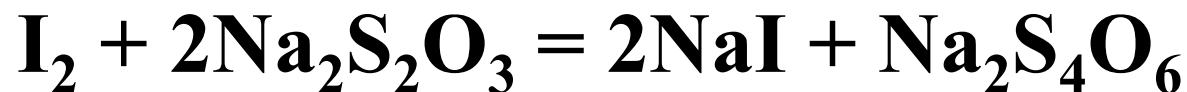
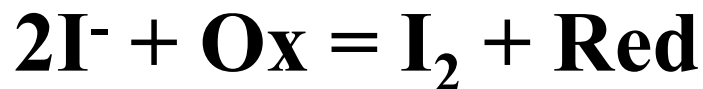
# Йодометрия

**Титрант:**  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  вторичный стандартный раствор

**Стандартизация:** стандартные растворы  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

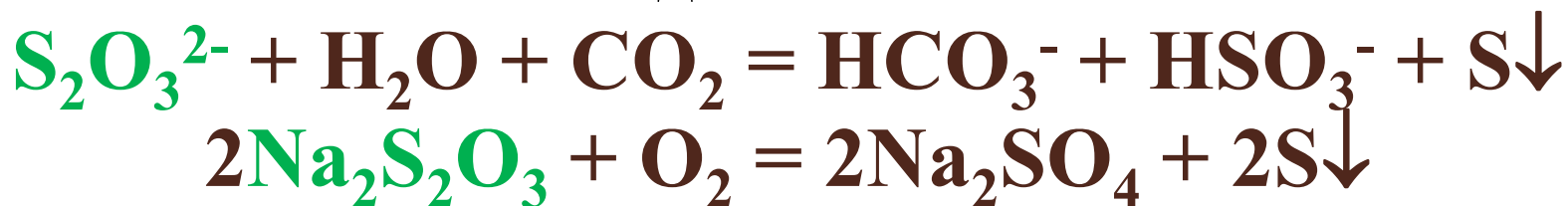


**Реакция метода:**

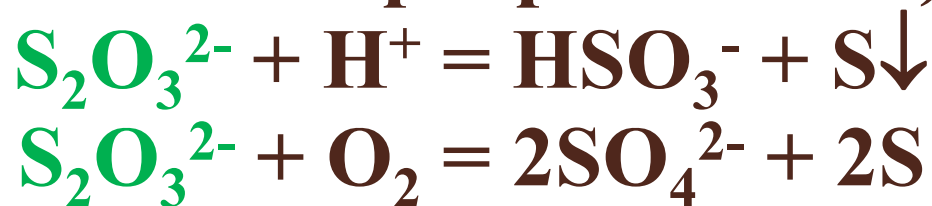


# Особенности приготовления натрий тиосульфата и крахмала

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  – стандартизируют через 1 день



-разложение тиобактериями (в присутствии микроорганизмов)



- 1% крахмал стабилизируют с помощью  $\text{HgI}_2$

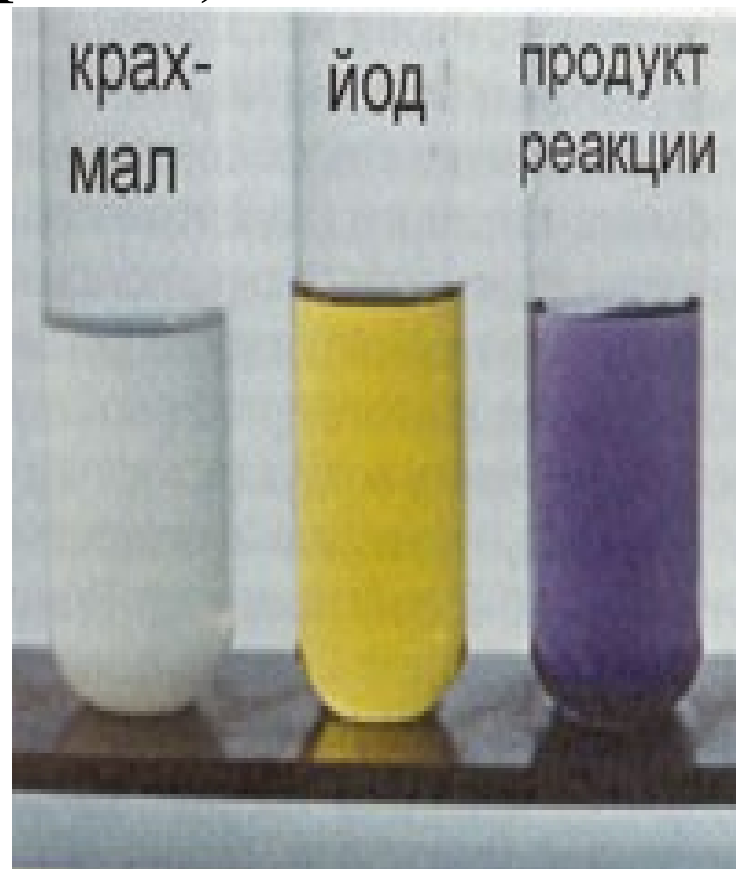
## Индикаторы:

1 % раствор крахмала (добавляют в конце титрования, когда окраска раствора станет соломенно-желтой, титруют до исчезновения **синей** окраски).

## Определяемые вещества:

ОКИСЛИТЕЛИ —

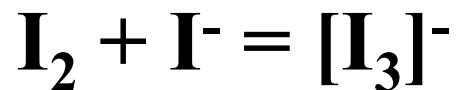
$\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MgO}_2$ ,  
 $\text{BaO}_2$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  
 $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{I}_2$ .



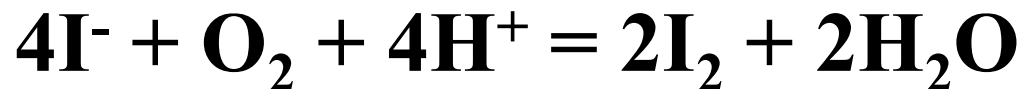
# Йодометрия - метод определения восстановителей прямым титрованием йодом

**Титрант:**  $I_2$  – вторичный стандартный  
раствор

**Реакция метода:**

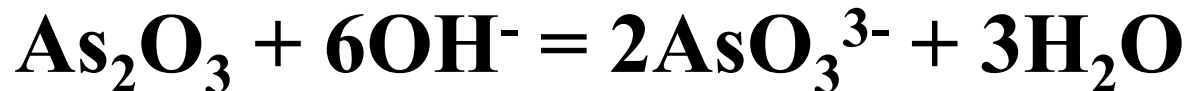


На свету



# Йодометрия

**Стандартизация:** по  $\text{As}_2\text{O}_3$ :



# Условия йодометрического титрования

- титрование ведут на холоде
- в присутствии веществ, которые будут связывать продукты реакции
- **pH < 8**



## Индикаторы метода

- без индикатора (в Т.Э. **желтая окраска**  $I_2$ , экстракция  $CHCl_3$  или  $CCl_4$  - **слабая розово-фиолетовая окраска**)
- крахмал 1% до появления **синей окраски** (3 дня пригоден)

## Определяемые вещества

восстановители и вода (Фишер),  $As(III)$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $Hg_2Cl_2$ , анальгин, антипирин, аскорбиновая кислота, гидразины, изониазид, кофеин, метионин, пеницилины, К и Na соли бензилпеницилина,  $HCHO$  и др.

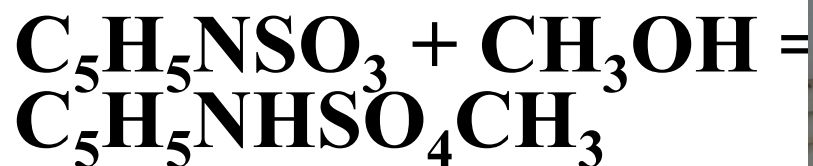


# Йодометрическое определение воды по Фишеру

- Реактив Фишера



- Реакция метода:



Автоматический  
титратор  
воды по Фишеру  
фирмы  
Mettler Toledo



# Преимущества йодометрии

- используется для определения многих веществ
- можно титровать без индикатора
- возможны неводные растворы йода, потому что хорошо растворяется в органических растворителях

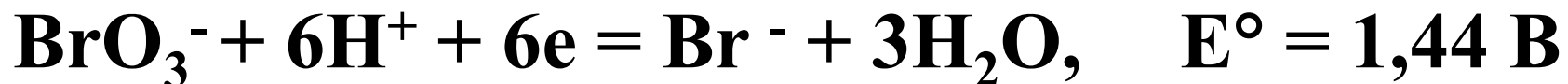
# Недостатки йодометрии

- летучесть и вторичность стандартных растворов
- невозможно титровать в очень кислых и щелочных растворах
- часто необходимы специальные условия, потому что  $E^\circ$  небольшой и реакции являются обратимыми
- часто обратное титрование
- иногда результаты искажаются через адсорбцию йода осадками
- изменение титра стандартных растворов
- порядок доливания нельзя нарушать

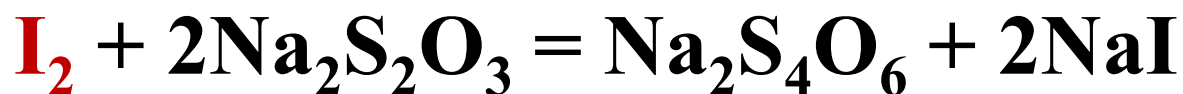
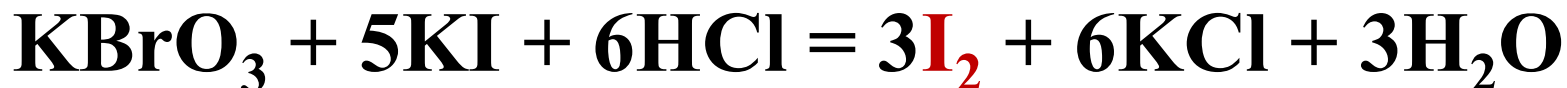
# БРОМАТОМЕТРИЯ

**Титрант:**  $\text{KBrO}_3$  – вторичный стандартный раствор.

**Реакция метода:**



**Стандартизация:** йодометрическая или по  $\text{As}_2\text{O}_3$ , или по  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

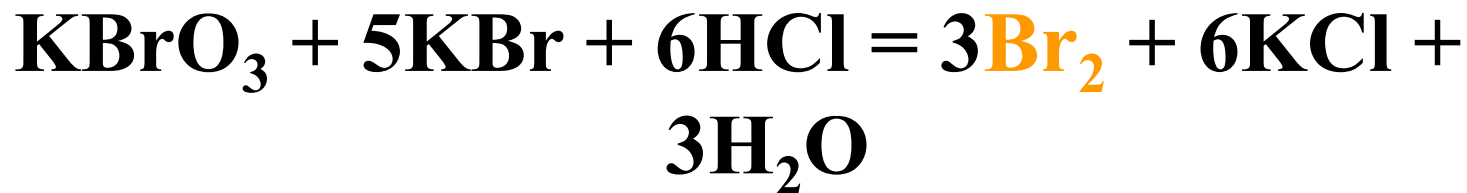


**Условия титрования:**

- $C_{\text{HCl}} > 1$  моль/л
- иногда  $t \approx 70^\circ\text{C}$  (скорость реакции невысокая)
- иногда используется катализатор ( $\text{Hg}^{2+}$ ).

# БРОМАТОМЕТРИЯ

**Индикаторы:** метиловый оранжевый, метиловый красный. Титрование на холоде!!!



**Определяемые вещества:** Sn(II), As(III), Sb(III), Fe(II), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, перекись водорода, нитриты, тиоцианаты, гидразины, гидроксиламин и др.

## Преимущества:

- Не только для определения Ох и Red, но и многих органических веществ
- Первичный стандартный раствор и хранится длительно
- При введении  $\text{Hg}^{2+}$  образуется  $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ , поэтому увеличивается потенциал системы  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ .

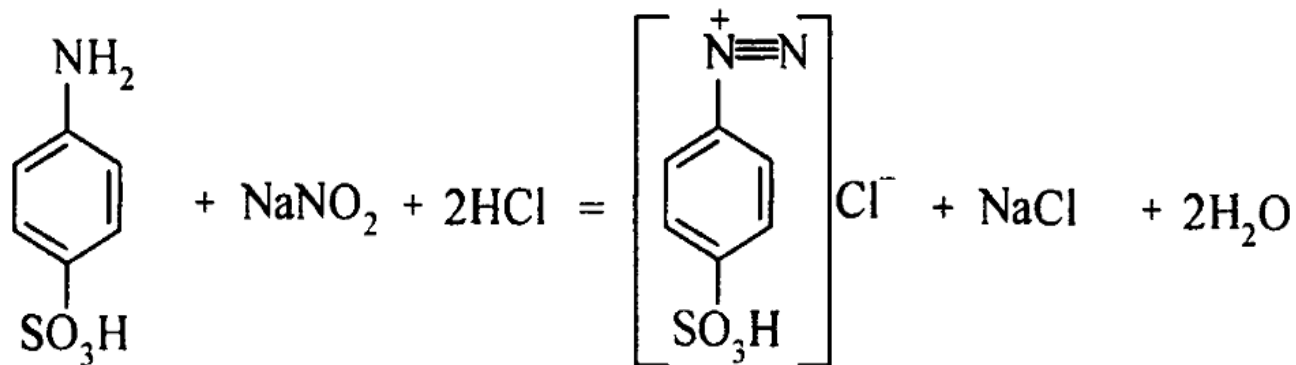
## Недостатки:

- Иногда  $\text{H}_2\text{O}$ , которая образуется мешает определению многих органических веществ
- Окисление некоторых органических веществ сопровождается нежелательными явлениями гидролиза, замещения, присоединения.
- Реакция может быть не стехиометрической.

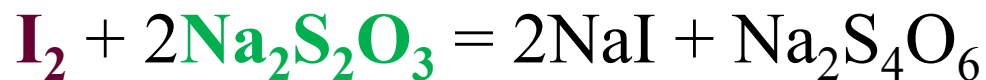
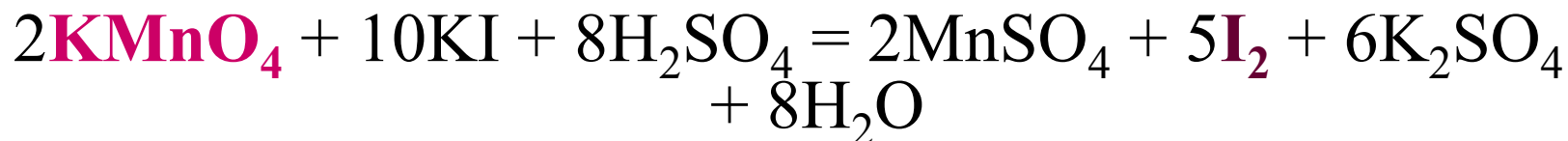
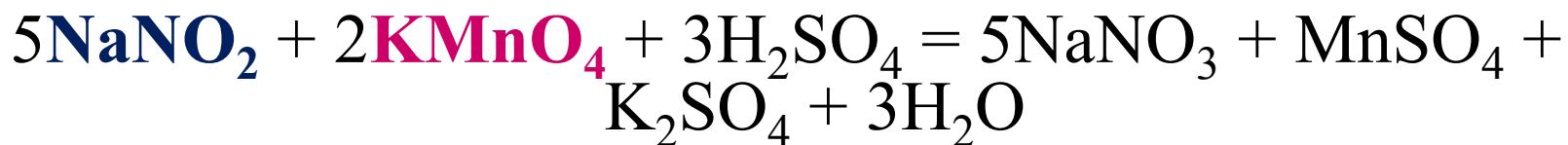
# Нитритометрия

**Титрант:**  $\text{NaNO}_2$  - втор. стандарт. раствор

**Стандартизация:** сульфаниловая кислота, калий перманганат и др.



Стандартизация натрий нитрита по **калий перманганату**



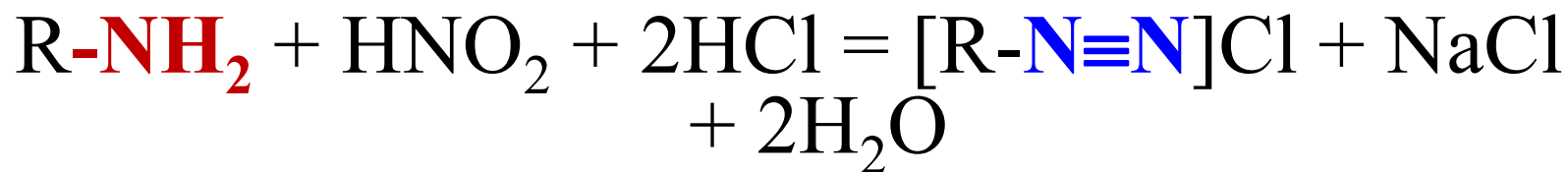
# Нитритометрия

Метод базируется на реакции, которая проходит в кислой среде:

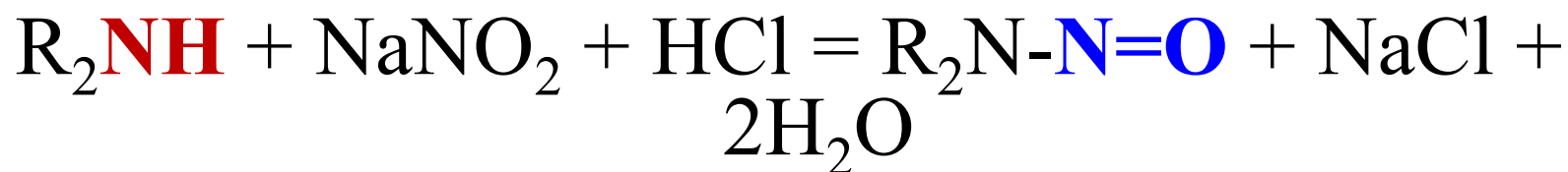


Большинство **нитритометрических определений** базируются на:

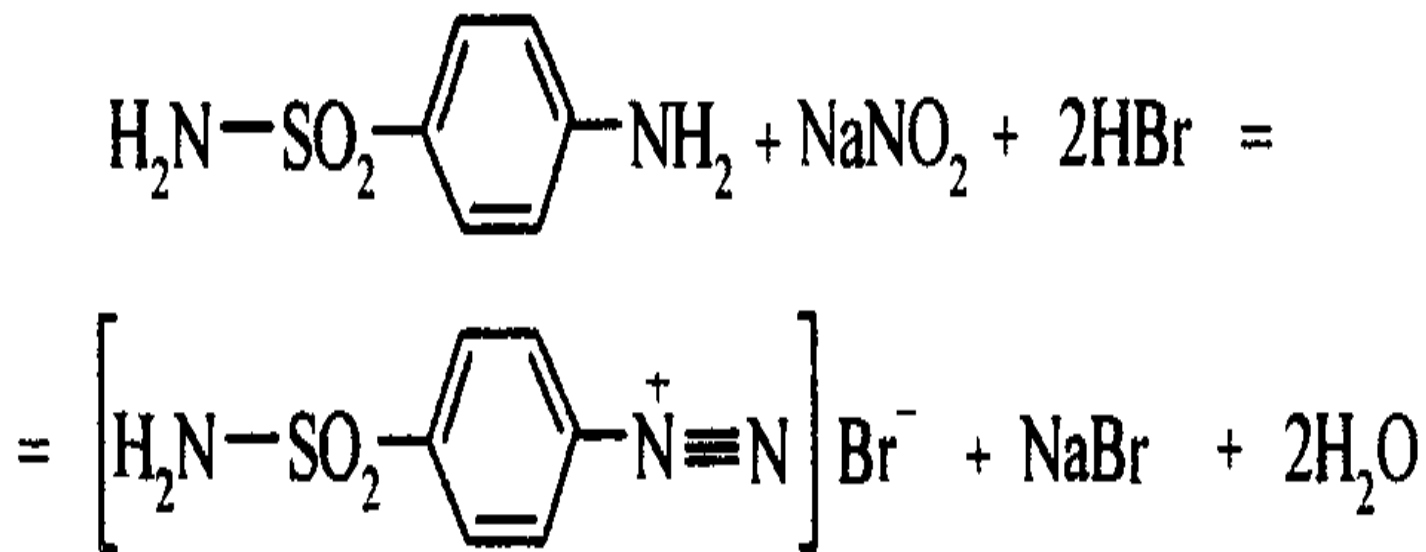
*1. диазотировании первичных аминов:*



*2. нитрозировании вторичных аминов:*



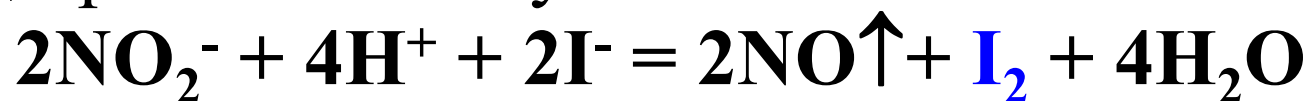
# Нитритометрическое определение стрептоцида



# Индикаторы нитритометрии

- **Внешний индикатор**

йод-крахмальная бумага



- **Внутренние индикаторы** дифениламин, тропеолин-00, сафранил.

- **Инструментальные методы**

(потенциометрия с *платиновым электродом*)

## Условия нитритометрических определений

- Большой **избыток хлоридной кислоты** (двойной).
- Титрование на холоде **0 – 10°C**.
- Добавление катализатора — кристаллического бромид калия **KBr**.
- Титрование проводить **очень медленно** (1 капля за минуту возле т.э.).
- Часто нельзя использовать **внутренний индикатор**, но им отдается предпочтение.