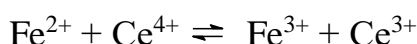


Окислительно-восстановительное титрование

1. Расчет кривых о-в титрования

Процесс титрования, основанного на протекании о-в реакции, можно описать с помощью зависимости равновесного потенциала системы от количества добавленного титранта. Форму кривой титрования можно предсказать, исходя из величин стандартных потенциалов полуреакций с участием титруемого вещества и титранта. В первом приближении величина скачка потенциала на кривой титрования равна разности E^0 полуреакций. До точки эквивалентности потенциал системы будет близок к E^0 титруемого вещества, а после точки эквивалентности – к E^0 титранта.

В качестве простейшего примера рассмотрим титрование 100 мл 0,1 М раствора ионов Fe^{2+} 0,1 М раствором Ce^{4+} .



$$E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 \text{ В} \quad E^{\circ}(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1.61 \text{ В}$$

Согласно уравнению реакции, каждый миллимоль Ce^{4+} окисляет 1 миллимоль Fe^{2+} , поэтому конечная точка будет достигнута после добавления 100 мл титранта. Для построения кривой титрования используем следующие соображения:

1. В области до точки эквивалентности потенциал системы определяет пара, образованная титруемым веществом (Fe^{3+}/Fe^{2+}), поскольку титрант (Ce^{4+}) постоянно расходуется. Равновесный потенциал можно рассчитать из уравнения Нернста, используя определение степени оттитрованности (τ).

$$E = E^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}, \quad \tau = \frac{c'}{c_0} = \frac{[Fe^{3+}]}{c_0} = \frac{[Ce^{3+}]}{c_0},$$
$$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{\tau \cdot c_0}{(1 - \tau)c_0} = E^0 + 0,059 \lg \frac{\tau}{1 - \tau}.$$

Например, при $\tau = 0.5$ $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ и $E = E^{\circ}(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0.77 \text{ В}$

2. В точке эквивалентности справедливы следующие соотношения между концентрациями реагирующих частиц: $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$ и $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$. Обозначим пару (Fe^{3+}/Fe^{2+}), образованную титруемым веществом, индексом

1, а пару, образованную титрантом, - индексом 2. Значение равновесного потенциала в точке эквивалентности можно найти из уравнения Нернста с учетом написанных выше соотношений:

$$E = \frac{z_1 E_1^0 + z_2 E_2^0}{z_1 + z_2} = \frac{1 \cdot 0,770 + 1 \cdot 1,61}{1 + 1} = 1,19 \text{ В.}$$

z – число переданных электронов

Аналогично рассчитывают E^0 полуреакции, являющейся суммой двух полуреакций с потенциалами E^0_1 и E^0_2 (правило Лютера).

$$E^0 = \frac{z_1 E_1^0 + z_2 E_2^0}{z_1 + z_2}.$$

3. После точки эквивалентности ($\tau > 1$) все количество определяемого вещества полностью окислено, и в растворе присутствует лишь пара, образованная титрантом ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$). Равновесный потенциал рассчитывают по формуле:

$$E = E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + \frac{0,059}{1} \lg(\tau - 1).$$

В частности при $\tau = 2$ $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ и равновесный потенциал равен стандартному потенциалу пары титранта $E = E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.61 \text{ В}$. На рисунке 1 приведен вид кривой титрования.

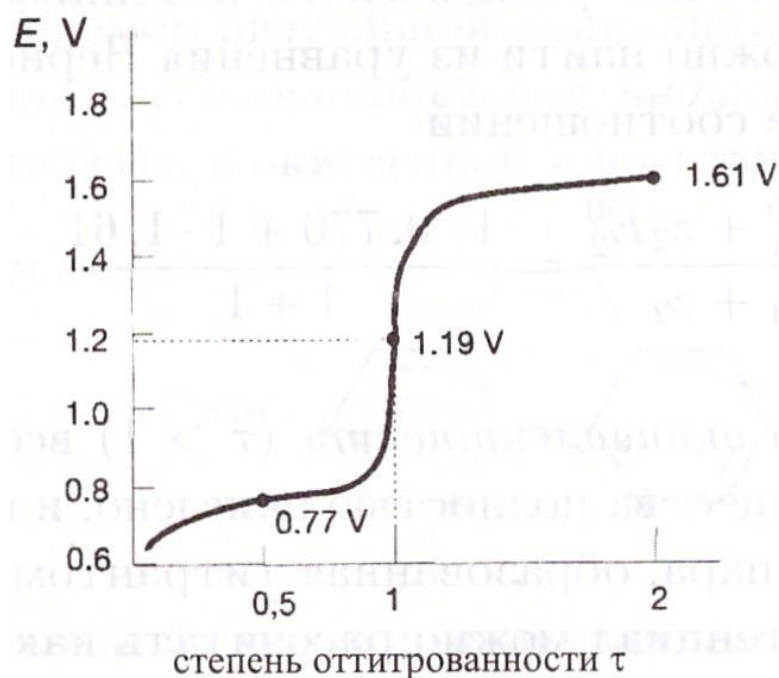
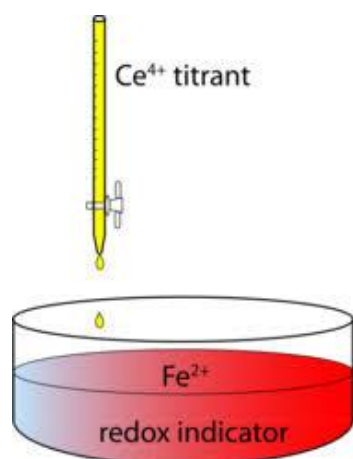


Рис. 1. Кривая о-в титрования раствора Fe(II) раствором Ce(IV)

2. Индикация конечной точки окислительно-восстановительного титрования. При о-в титровании индикацию можно осуществлять *потенциометрическим методом* путем непосредственного измерения электродного потенциала. Если одна из форм веществ, участвующих в реакции, интенсивно окрашена (например, красно-фиолетовый ион MnO_4^- в перманганатометрии), возможна визуальная индикация без применения специальных индикаторов.

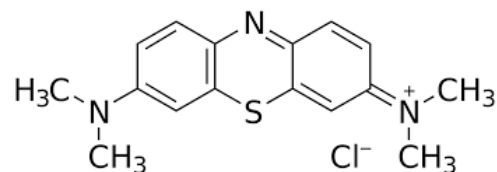
Наиболее общим приемом визуальной индикации является использование *окислительно-восстановительных индикаторов* - веществ, способных существовать в окисленной и восстановленной форме и изменяющих свою окраску в зависимости от о-в потенциала системы. Под действием окислителя или восстановителя в структуре редокс-индикатора происходят изменения, вызывающие изменение окраски. Таким образом, в растворе редокс-индикатора существует равновесие между окисленной и восстановленной формами, имеющими разную окраску, которое сдвигается при изменении потенциала системы: $Ind_{Ox} + ne^- \rightleftharpoons Ind_{Red}$

Принимая, что изменение цвета раствора замечается на глаз, если концентрация одной из окрашенных форм в 10 раз и более превышает концентрацию другой формы, получаем интервал перехода окраски индикатора в вольтах

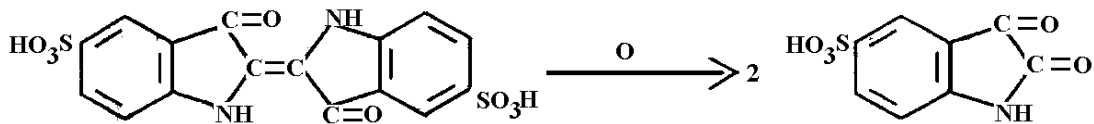
$$\Delta E = E^0_{Ind_{Ox}/Ind_{Red}} \pm 0.059/n.$$

Примеры наиболее часто применяемых о-в индикаторов: дифениламин ($E^0 = 0,76$ В), ферроин ($E^0 = 1,06$ В),

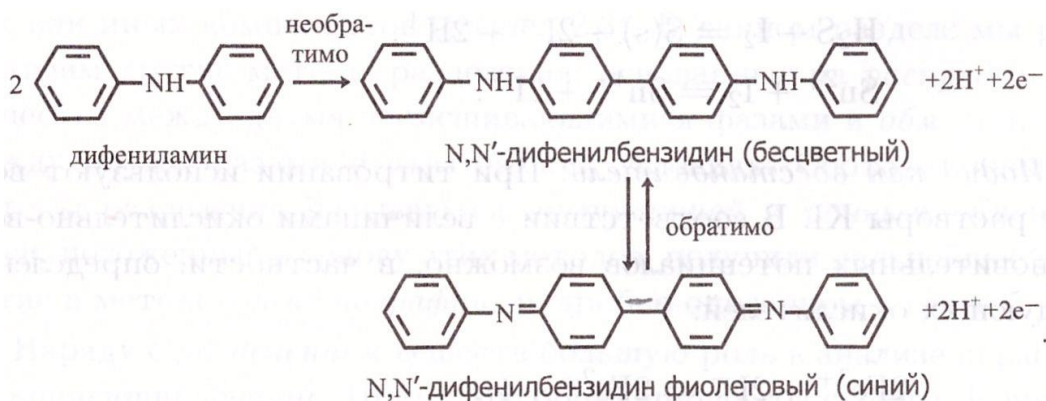
метиленовый голубой ($E^0 = 0,01$ В)



индигосульфоновая кислота ($E^0 = -0,11$ В)



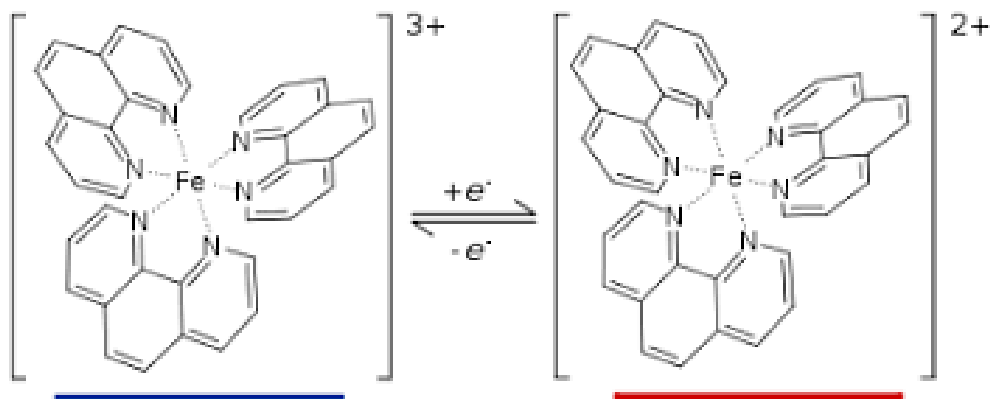
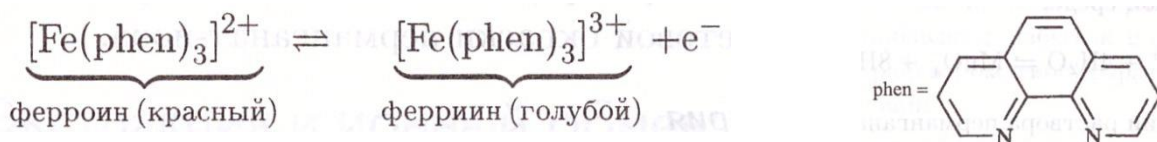
Одним из наиболее широко известных редокс-индикаторов является дифениламин. Под действием окислителей дифениламин по необратимой реакции сначала образует дифенилбензидин, далее бесцветный дифенилбензидин обратимо окисляется до окрашенного в интенсивный сине-фиолетовый цвет дифенилбензидин фиолетового:



Стандартный потенциал, характеризующий последний процесс, равен 0.76 В, и интервал перехода дифениламина при $[H^+] = 1.0$ моль/л составляет $\Delta E = 0.76 \pm 0.029$ В.

Если потенциал в растворе не превышает 0.73 В, индикатор бесцветен, при $E > 0.79$ В раствор приобретает интенсивную сине-фиолетовую окраску.

Свойствами редокс-индикаторов обладают также фенилантраниловая кислота, ферроин и другие вещества. Например, комплекс 1,10-фенантролина с Fe^{2+} (ферроин) способен окисляться до ферриина согласно уравнению:



Переход окраски происходит при $E = 1.06 \text{ В}$.

Менее удобны в работе так называемые *необратимые индикаторы*, разрушающиеся и обесцвечивающиеся под действием избытка окислителя. В качестве таких необратимых редокс-индикаторов используют, например, метиловый оранжевый, метиловый красный и др.

Известное значение в редокс-методах сохранили цветные реакции и использование собственной окраски титранта. Например, при различных иодометрических определениях, когда в качестве титранта используют раствор иода, точку эквивалентности определяют по появлению синей окраски соединения включения - иодкрахмала. Чувствительность реакции очень высока и позволяет фиксировать концентрации иода на порядок меньше, чем по собственной окраске иода. Если иод титруют тиосульфатом натрия, то точку эквивалентности фиксируют по исчезновению синей окраски. К этому же типу индикаторов можно отнести и интенсивно окрашенные титранты, например, KMnO_4 в перманганатометрии. В этом случае конец титрования определяют по не исчезающему розовому окрашиванию раствора, вызванному добавлением избыточной капли перманганата.

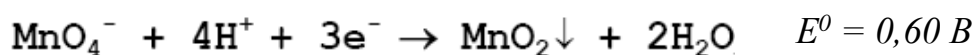
В качестве примеров рассмотрим подробнее методы перманганатометрического, иодометрического и броматометрического титрования.

3. Перманганатометрический метод титрования

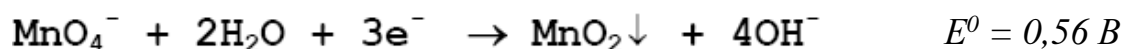
Наибольшее распространение в аналитической практике получил перманганатометрический метод определения в кислых средах: восстановление MnO_4^- до Mn^{2+} проходит быстро и стехиометрично.



При титровании в кислой среде чаще всего используют серную кислоту. Хлороводородную и азотную применять не следует, т.к. могут идти конкурирующие о-в реакции. В зависимости от кислотности растворов реакция восстановления перманганат-иона протекает различно. Реальный потенциал полуреакции сильно зависит от pH среды. Так, в слабощелочной или нейтральной средах:



Определению конечной точки титрования будет мешать бурый осадок MnO_2 . При титровании в щелочной среде промежуточно образующиеся манганат-ионы MnO_4^{2-} , имеющие зеленую окраску, также затрудняют фиксацию конечной точки титрования.



Итак, наиболее сильными окислительными свойствами перманганат-анион обладает в кислой среде, о чем свидетельствуют значения стандартных о-в потенциалов. В перманганатометрическом титровании прямым методом определяются многие восстановители: Fe(II) , H_2O_2 , NO_2^- , Sb(III) , Mn(II) , органические кислоты. Используя метод заместительного титрования, определяют катионы, образующие малорастворимые оксалаты (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и др.). Обратным титрованием определяют окислители: Fe^{3+} , нитраты, дихромат. Все определения преимущественно ведут в сернокислой среде (0.05 М H_2SO_4 и выше).

К основным достоинствам этого метода относят возможность титрования без индикатора. Перманганатометрия – *безындикаторный* метод титрования, точка эквивалентности фиксируется по появлению розовой окраски от первой избыточной капли окрашенного титранта. При длительном стоянии окраска исчезает, так как протекает реакция:

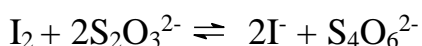


4. Йодометрия. Этот метод о-в титрования основан на реакциях, связанных с окислением восстановителей свободным I_2 или с восстановлением окислителей йодидом калия. В основе всех

иодометрических определений лежит реакция: $2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$. Несмотря на невысокое значение потенциала ($E^0_{I_2/2I^-} = 0.54 \text{ В}$), метод широко используется как для определения окислителей, так и восстановителей. Индикацию осуществляют потенциометрическим методом или визуально с крахмалом, образующим с йодом соединение включения интенсивно синего цвета.

Иод как окислитель. Для титрования используют стандартные растворы I_2 в KI . Присутствие KI необходимо для обеспечения хорошей растворимости иода в воде (за счет образования комплекса KI_3). При титровании раствором иода крахмал добавляют в титруемый раствор в начале титрования.

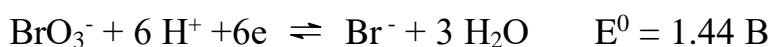
Иодид как восстановитель. При титровании используют водные растворы KI , при этом применяют метод заместительного титрования. К анализируемому раствору добавляют избыток иодида, а затем выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. При этом образуется тетраионат-ион:



Например, при определении меди (II) к раствору добавляют избыток иодида калия и выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия (титрант). В качестве индикатора используется крахмал.

5. Броматометрия

Бромат-ион – сильный окислитель, легко восстанавливающийся до бромид-иона в кислой среде:



Зависимость о-в потенциала пары бромат/бромид от кислотности среды описывается уравнением:

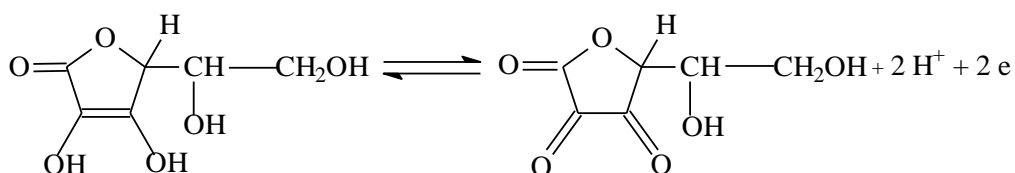
$$E = E^0 - \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Br^-]}{[BrO_3^-] \cdot [H^+]^6} = E^0 - 0,059 \text{ pH} - \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Br^-]}{[BrO_3^-]}$$

В кислых растворах бромат-ион способен реагировать с бромид-ионом, образуя бром: $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O$.

При взаимодействии с кислыми растворами восстановителей более сильных, чем Br^- , бромат-ион первоначально количественно

восстанавливается до бромид-иона. После того, как реакция с определяемым веществом закончится, начинается окисление бромида до брома. Появление окраски брома может служить индикатором при титровании. Для установления конечной точки можно вводить индикаторы, например, метиловый оранжевый и метиловый красный, которые необратимо бродируются с образованием неокрашенных продуктов. Существуют индикаторы, которые обратимо реагируют с бромом и поэтому более пригодны для использования. Бромат калия может быть получен в чистом виде и используется в качестве первичного стандарта. Растворы реагента устойчивы.

Броматометрический метод титрования широко применяется для определения аскорбиновой кислоты. В водных растворах она является слабой двухосновной кислотой: $pK_{1a} = 4.21$; $pK_{2a} = 11.79$. Растворы аскорбиновой кислоты обладают сильными восстановительными свойствами. Применение аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя основано на реакции ее окисления до дегидроаскорбиновой кислоты, не проявляющей кислотных свойств:



O-в потенциал пары дегидроаскорбиновая кислота/аскорбиновая кислота в достаточно кислых средах составляет $E^0 = 0.39 \text{ В}$.

Прямое титрование аскорбиновой кислоты броматом калия дает хорошие результаты, если анализируемый раствор содержит соляную кислоту в требуемой концентрации (0.8 М HCl). Реакция между броматом и аскорбиновой кислотой описывается уравнением:



Для регистрации конечной точки титрования в титруемый раствор добавляют немного иодида калия и крахмал. Первая избыточная капля

титранта приводит к окислению иодид-ионов до иода, который с крахмалом образует комплекс, окрашенный в синий цвет. Таким образом, конечную точку титрования устанавливают по появлению синей окраски комплекса йод-крахмал.