

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



ЛЕКЦИЯ 8, часть
2

Реакции окисления-восстановления в химическом анализе Лектор Семенова Ирина Николаевна



Методы окислительно-восстановительного титрования

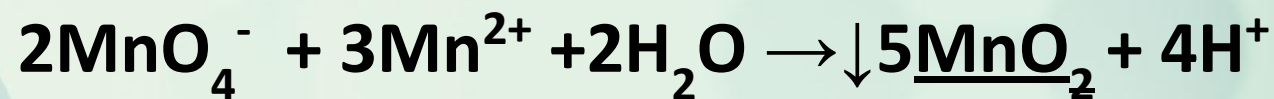
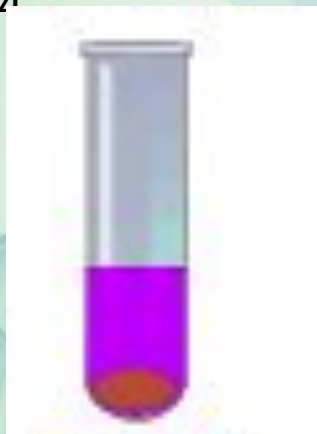
Титрант	Метод
KMnO_4	Перманганатометрия
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Хроматометрия
KBrO_3	Броматометрия
I_2	Иодиметрия
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Иодометрия



Перманганометрия

Титрант - KMnO_4 – вторичный стандарт.

В свежеприготовленном растворе перманганата калия возможны реакции, приводящие к уменьшению концентрации MnO_4^- :



MnO_2 оказывает автокаталитический эффект на разложение перманганата калия.

Поэтому раствор перманганата калия кипятят, а затем фильтруют через стеклянный фильтр.

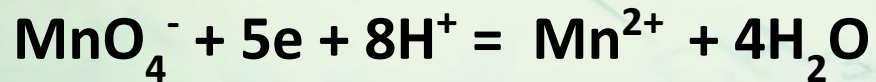


Перманганатометрия - метод безиндикаторный.

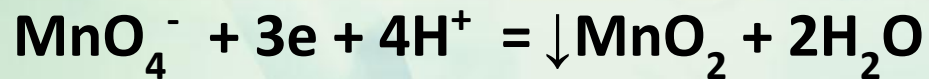
Конечную точку титрования определяют по появлению бледно-розовой окраски титруемого раствора.



$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$



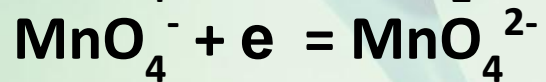
$$E^0 = 1,51 \text{ В} \quad f_{\text{ЭКВ}} = 1/5$$



$$E^0 = 1,69 \text{ В} \quad f_{\text{ЭКВ}} = 1/3$$



$$E^0 = 0,59 \text{ В} \quad f_{\text{ЭКВ}} = 1/3$$



$$E^0 = 0,56 \text{ В} \quad f_{\text{ЭКВ}} = 1/1$$

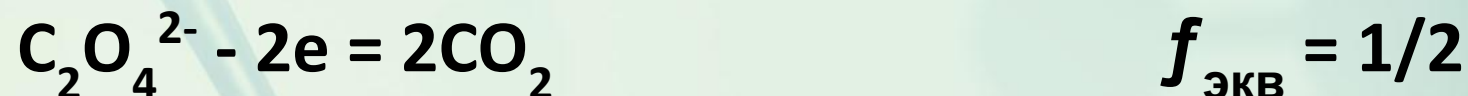
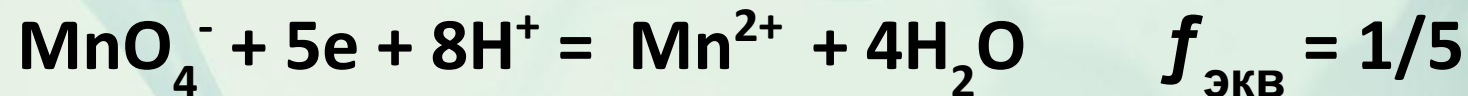
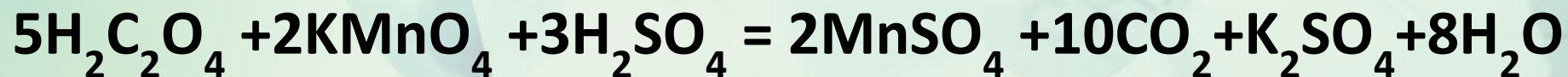
В качестве среды - H_2SO_4

Фактор эквивалентности определяется количеством электронов, участвующих в реакции.



Стандартизация раствора KMnO_4

Стандартизация перманганата калия проводится по оксалат-ионам ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$):

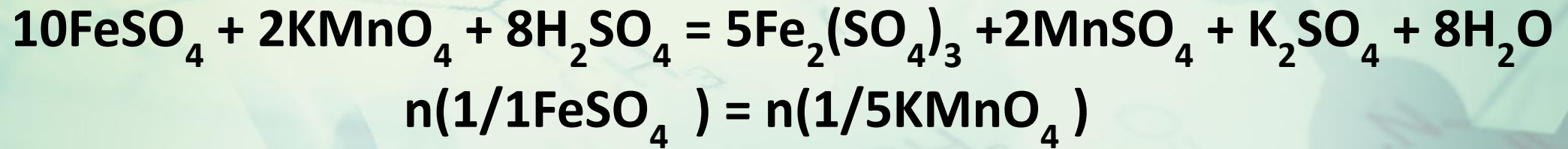


Скорость реакции очень маленькая, поэтому раствор оксалат-ионов перед началом титрования нагревают до 70-80 градусов. По мере протекания реакции в системе накапливаются ионы Mn^{2+} , и скорость реакции увеличивается, т.к. ионы Mn^{2+} являются катализаторами реакции, а такие реакции называются автокаталитическими.

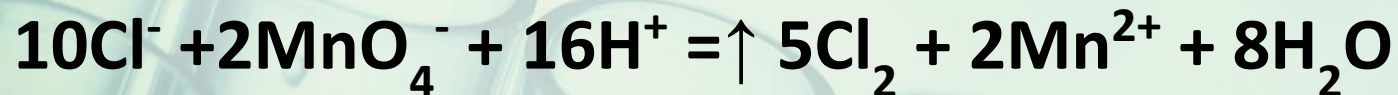


Практическое применение перманганатометрии

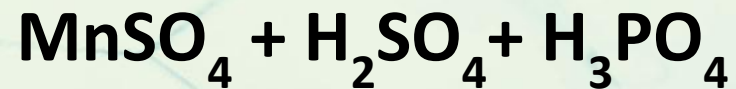
1. Восстановители ($C_2O_4^{2-}$; Fe^{2+}) (прямое титрование)



Обычно железосодержащие руды, минералы, сплавы растворяют в концентрированной HCl. При титровании Fe^{2+} -ионов MnO_4^- -ионами в присутствии хлорид-ионов реакция окисления ионов железа перманганат-ионами индуцирует окисление хлорид-ионов:



«Защитная смесь» Циммермана – Рейнгардта:



MnSO_4 – ингибирует окисление Cl^- -ионов;

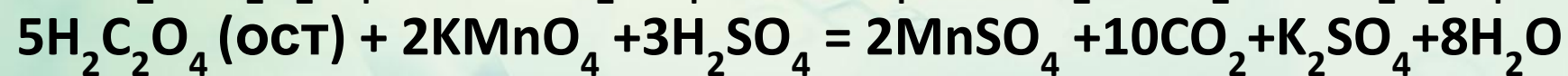
H_2SO_4 - препятствует образованию продуктов гидролитического разложения солей железа, создает необходимую кислотность;

H_3PO_4 – обесцвечивает желтый раствор образующихся Fe^{3+} -ионов, уменьшает реальный потенциал пары $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ за счет образования бесцветного фосфатного комплекса Fe^{3+} .

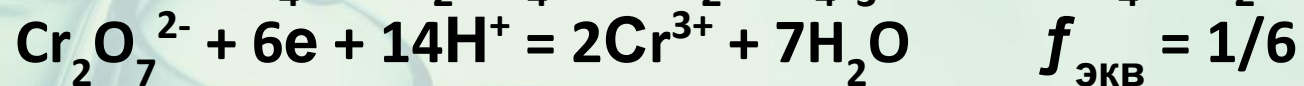
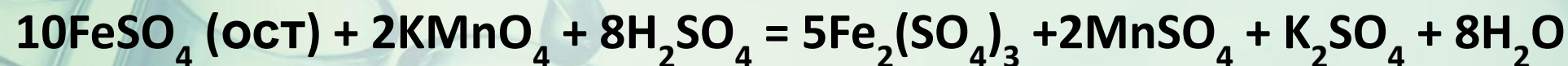
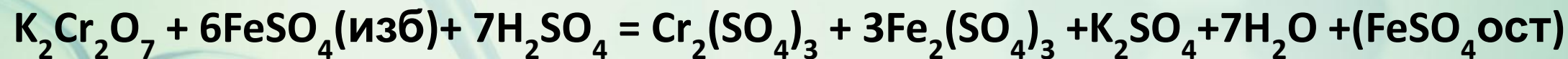


2. Окислители (MnO_2 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (обратное титрование)

MnO_2 - пиролюзит



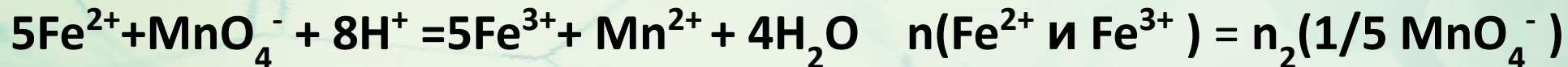
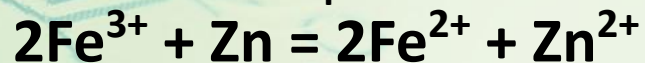
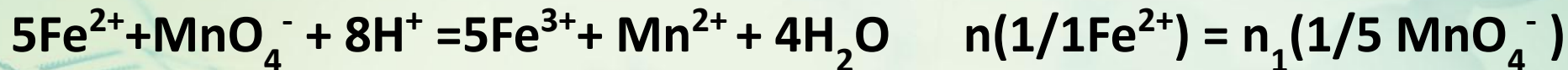
$$n(1/2 \text{MnO}_2) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - n(1/5\text{KMnO}_4)$$



$$n(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(1/1\text{FeSO}_4) - n(1/5\text{KMnO}_4)$$

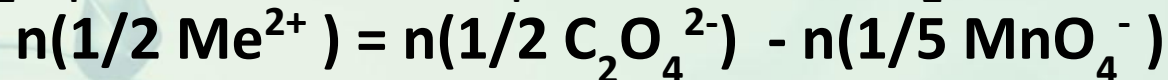
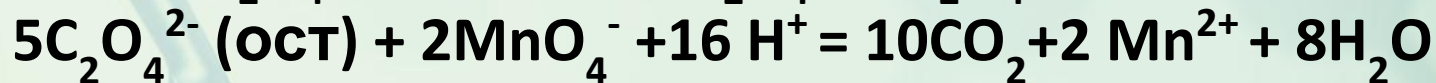


3. Смесь Fe^{2+} и Fe^{3+}

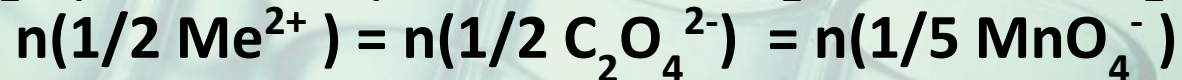
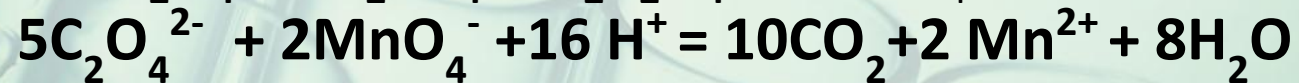
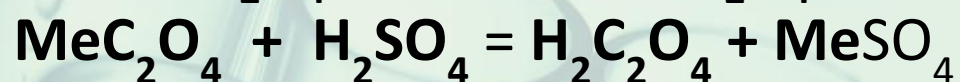
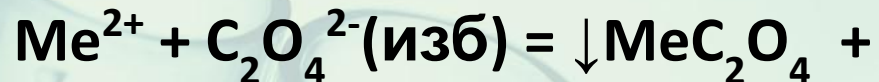


4. Вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами

1) Способ обратного титрования



2) Способ титрования заместителя



- **Достоинства перманганатометрии:**

1. **Высокий окислительный потенциал $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}$**
2. **Достаточная скорость большинства реакций;**
3. **Возможность проводить титрование в средах с различной кислотностью;**
4. **Отсутствие индикатора;**
5. **Легкодоступность перманганата калия.**



Недостатки перманганатометрии

1. KMnO_4 – вторичный стандарт;
2. Необходимость строгого соблюдения условий проведения титрования;
3. Осложнения, возникающие в присутствии хлорид-ионов.

