

Лекция  
Методы ОВ титрования

## План

1. Сущность перманганатометрического метода, условия его проведения. Титрант метода.
2. Применение и общая оценка метода перманганатометрического титрования.
3. Дихроматометрия.
4. Иодометрия.

1. Сущность перманганатометрического метода, условия его проведения. Титрант метода.

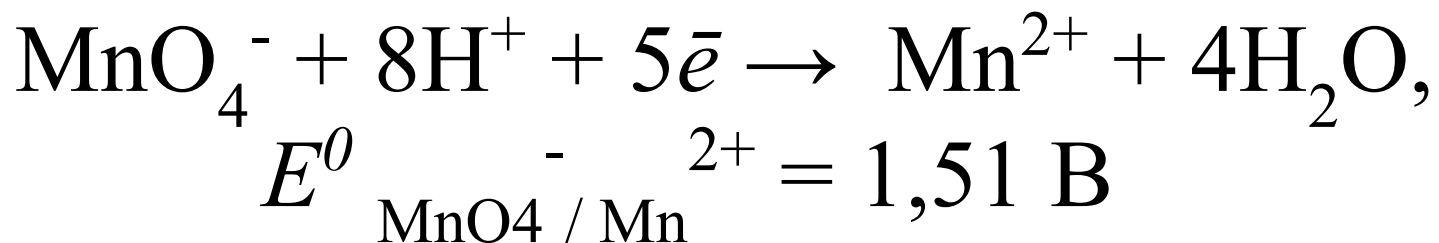
**Перманганатометрическое титрование, или**

**перманганометрия** - метод количественного определения веществ (восстановителей) с применением титранта – раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ .

В зависимости от кислотности титруемого раствора окислительные свойства перманганат-иона проявляются по-разному.

В сильноокислой среде перманганат-ион восстанавливается до катионов марганца (II)  $\text{Mn}^{2+}$ , которые обладают очень слабой розоватой окраской (практически бесцветны):

при  $\text{pH} < 7$



С ростом концентрации ионов водорода в растворе реальный потенциал рассматриваемой редокс-пары

$$E = E^{\circ} + (0,059 / 5) \lg ([\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^5 / [\text{Mn}^{2+}])$$

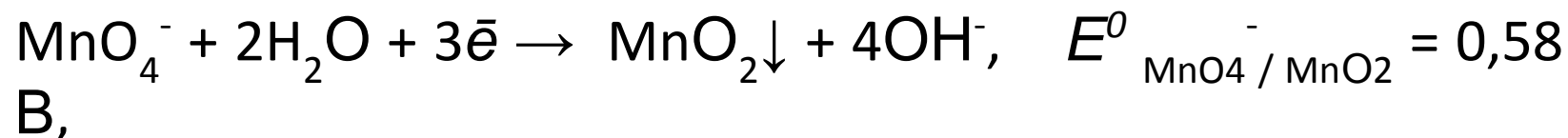
возрастает и эффективность перманганат-иона как окислителя повышается.

Т.к. в ОВ полуреакции участвуют ... электронов, то молярная масса эквивалента перманганата калия как окислителя в кислой среде равна

$$M(\text{KMnO}_4) / 5 = \quad \text{г/моль.}$$

В *нейтральной среде* перманганат-ион  
восстанавливается до диоксида марганца  $\text{MnO}_2$ :

при  $\text{pH} \geq 7$



Стандартный ОВ потенциал редокс-пары  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$  сравнительно невелик и при комнатной температуре равен  $E^0 = 0,60 \text{ В}$ , поэтому в нейтральной среде эффективность перманганата калия как окислителя значительно ниже, чем в сильноокислых растворах.

Кроме того, образующийся в результате ОВ реакции бурый осадок диоксида марганца затрудняет фиксацию *КТТ*, обладает развитой поверхностью и может адсорбировать определяемое вещество, что увеличивает ошибку анализа.



**Поэтому,**

**как титрант - окислитель**

**перманганат калия в**

**нейтральной среде**

**практически не**

**применяется.**

В *сильнощелочных средах* перманганат-ион восстанавливается до манганат-иона  $\text{MnO}_4^{2-}$ :  
при  $\text{pH} > 7$



Образующийся манганат-ион обладает зеленой окраской умеренной интенсивности, что затрудняет обнаружение изменения окраски раствора и фиксацию *КТТ*.

Манганат-ион вступает в реакцию с водой:  
$$3\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$$
  
с образованием бурого осадка диоксида марганца и перманганат-иона, что искажает результаты анализа.

Стандартный ОВ потенциал редокс-пары  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$  невелик и при комнатной  $t^\circ$  равен  $E^0 = 0,56 \text{ В}$ , т.е. в щелочных средах  $\text{KMnO}_4$  как окислитель менее эффективен, чем в кислых растворах.

**Следовательно,**

**КМnO<sub>4</sub> как титрант - окислитель в щелочных средах практически не применяется.**

**Вывод: перманганатометрическое титрование целесообразно проводить в сильноокислых средах.**



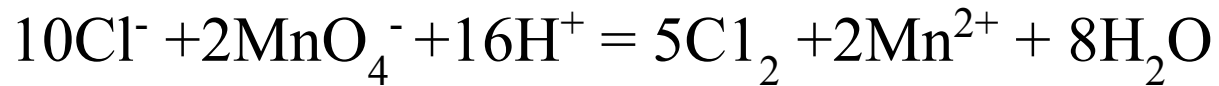
# УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

## 1. Влияние pH среды.

Перманганатометрическое титрование проводят в сильно кислой среде при концентрации ионов водорода  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1-2$  моль/л.

Кислая среда создается введением серной кислоты. Азотную кислоту применять нельзя, так как она сама является сильным окислителем и может окислять определяемое вещество.

Хлороводородную кислоту в перманганатометрии также не используют, так как хлорид-ионы окисляются перманганат-ионами до хлора по схеме:



При этом часть титранта расходуется на окисление хлорид-ионов, что вызывает перерасход титранта и увеличивает ошибку анализа.

В сернокислой среде указанные побочные процессы отсутствуют, поэтому *перманганатометрическое титрование ведут в сернокислой среде.*

2) **Влияние температуры.** Чаще всего перманганатометрическое определение проводят при комнатной температуре.

Исключением является реакция перманганат-иона с щавелевой кислотой и оксалатами, которую проводят при нагревании титруемого раствора.



3) **Фиксация конечной точки титрования.** При перманганатометрическом титровании обычно не применяют посторонний индикатор, так как сам титрант - раствор перманганата калия - обладает интенсивной малиново-фиолетовой окраской. Прибавление одной избыточной капли титранта в ТЭ приводит к окрашиванию титруемого раствора в розовый цвет.

Окраска раствора в КТТ неустойчива, раствор постепенно обесцвечивается

**Перманганатометрия –**

**безиндикаторное титрование**

#### **4) Ход титрования.**

Обычно в перманганатометрии к раствору определяемого вещества медленно, по каплям прибавляют раствор титранта, для того чтобы в растворе не было избытка окислителя перманганат-иона и не протекали побочные процессы.

**Титрант метода - водный раствор перманганата калия, чаще всего - с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.**

Сам кристаллический перманганат калия обычно содержит примеси диоксида марганца. Водные растворы перманганата калия неустойчивы из-за склонности перманганат-ионов окислять воду по схеме:



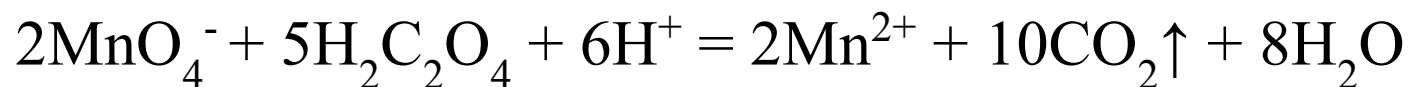
Разложение перманганат-ионов ускоряется на свету, при нагревании, под действием кислот и оснований, в присутствии катионов марганца(II)  $\text{Mn}^{2+}$ , диоксида марганца  $\text{MnO}_2$ , который осаждается на стенках сосуда, образуя темный налет.

**Стандартный раствор перманганата калия нельзя приготовить по точной навеске.**

Стандартизацию раствора перманганата калия проводят по различным установочным веществам:

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KI}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , по металлическому железу и т.д. мгновенно).

Часто стандартизацию проводят по стандартному раствору щавелевой кислоты на основе реакции:



При комн температуре реакция идет медленно; она ускоряется по мере накопления катализатора - катионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Поэтому исходный раствор щавелевой кислоты нагревают до  $\sim 60-80$  °С. В начале титрования горячий раствор обесцвечивается медленно; при достижении определенной концентрации катионов марганца(II) реакция протекает быстро.

Разработаны две методики стандартизации раствора перманганата калия по стандартному раствору щавелевой кислоты.

1) Медленно титруют аликвоту раствора щавелевой кислоты, нагретого до  $-60-80$  °С, до появления устойчивой розовой окраски раствора, постепенно ослабевающей при стоянии раствора в течение одной-двух минут.

2) К нагретому раствору щавелевой кислоты быстро прибавляют 95% требуемого объема раствора перманганата калия, нагревают смесь примерно до 60°C и заканчивают титрование, уже медленно прибавляя оставшуюся часть стандартизуемого раствора перманганата калия до получения устойчивой розовой окраски титруемого раствора, исчезающей в течение одной-двух минут.

Данная методика позволяет получить результаты с меньшей ошибкой.

Стандартизованный раствор перманганата калия хранят в темной склянке в темном месте. Концентрацию раствора периодически проверяют, поскольку по причинам, описанным выше, она несколько изменяется при хранении раствора.

# Применение метода перманганатометрии:

1. **Прямым титрованием** в кислой среде определяют восстановители со стандартными потенциалами менее 1 В.
2. **Обратным титрованием** можно определить нитрит-ионы, т.к. при прямом титровании в кислых средах протекает побочная реакция выделения оксидов азота. Обратным титрованием можно определить органические вещества, обладающие восстановительными свойствами, которые медленно взаимодействуют в перманганат-ионами, а также окислители.
3. **Методом Кубеля** определяют суммарное содержание восстановителей (органических веществ) в сточных и природных водах.

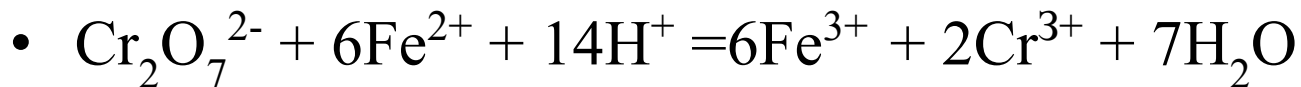


## 2. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ.

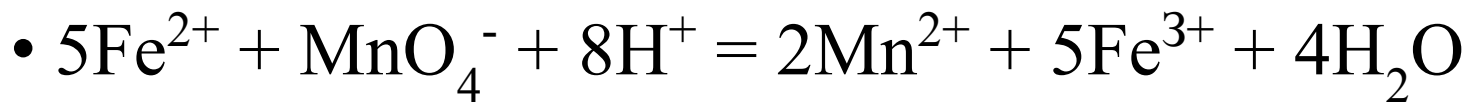
Перманганатометрическое титрование применяют преимущественно для определения веществ, играющих по отношению к перманганат-иону роль восстановителей, таких, как  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MgO}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ , металлическое железо и некоторые другие металлы, карбоновые кислоты, соединения с гидразогруппами  $\text{R-NH-NH-R}$ , для определения общей окисляемости воды и почвы (т.е. для определения суммы восстановителей, присутствующих в этих объектах).

- Перманганатометрию применяют для определения не только восстановителей, но и окислителей, используя обратное титрование.

- Так, например, можно определять дихромат-ионы. Для этого к аликвоте анализируемого раствора дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  прибавляют известное количество раствора  $FeSO_4$ , избыточное по сравнению со стехиометрическим количеством. При этом железо(II) окисляется до железа(III):



- Избыток непрореагировавшего железа (II) оттитровывают стандартным раствором перманганата калия по реакции:



# ДОСТОИНСТВА МЕТОДА:

- 1) титрование проводится без постороннего индикатора;
- 2) широкий диапазон изменения рН раствора;
- 3) высокое значение стандартного ОВ потенциала редокс-пары  $\text{MnO}_4^- , \text{H}^+ \mid \text{Mn}^{2+}$  позволяет определять большое число веществ;
- 4) перманганат калия доступен и сравнительно недорог.

# НЕДОСТАТКИ МЕТОДА:

- 1) невозможность приготовления стандартного раствора титранта по точной навеске,
- 2) его нестабильность при хранении,
- 3) необходимость строгого соблюдения условий проведения титрования, регламентируемых соответствующей аналитической методикой (часто необходимо нагревание строгое выдерживание условий, описанных в методике ).

### 3. ДИХРОМАТОМЕТРИЯ

Титрант метода:  $K_2Cr_2O_7$  – перв. стандар. раствор;  
 $CrO_3$  в  $CH_3COOH$  (ледяная).

Реакция метода:  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$   $E = 1,33$  В  
Среда: кислая (сульфатная, хлоридная или фосфатная).

Индикаторы:- дифениламин, N-  
фенилантраниловая кислота,  
дифениламиносульфоновая кислота -  
хемилюминесцентные (силоксен) ,  
лейкометиленовый голубой.

Определяемые вещества: **восстановители** –  
прямое титрование:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  
аскорбиновая кислота, глицерин,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ;  
**окислители** – обратное титрование:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  
 $\text{MnO}_4^-$  и др.

# Преимущества дихроматометрии:

- 1)  $K_2Cr_2O_7$  – первичный стандартный раствор – устойчивый во времени;
- 2) можно титровать в присутствии  $Cl^-$
- 3)  $Cr_2O_7^{2-}$  - медленно реагирует с органическими веществами, присутствующими в дистиллированной воде;
- 4)  $K_2Cr_2O_7$  достаточно сильный окислитель и может окислять много органических веществ (этим отличается от  $I_2$ )
- 5) не требует нагревания
- 6) используется для определения окислителей и восстановителей
- 7) можно титровать 2- и 3-компонентные смеси в присутствии концентрированной  $H_3PO_4$ .

## Недостатки дихроматометрии:

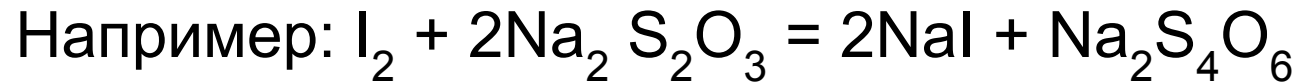
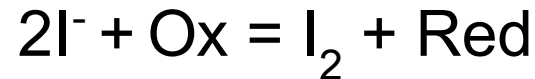
- 1) .Окислитель более слабый, чем  $\text{KMnO}_4$ ;
- 2) .Медленное протекание реакции;
- 3) .Необходимы индикаторы;
- 4) .Часто обратное титрование, потому что невысокая скорость реакции.



# 4. ЙОДОМЕТРИЯ

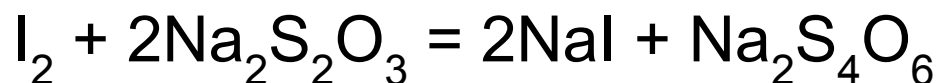
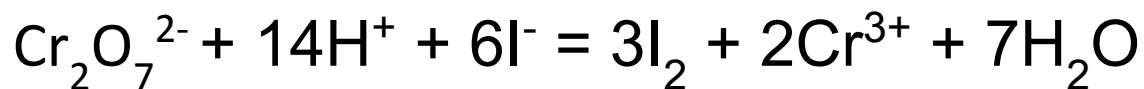
Йодометрия - метод определения окислителей косвенным титрованием заместителя – иода ( $I_2$ ) стандартным раствором  $Na_2S_2O_3$ .

В основе лежит реакция:



Титрант:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,1; 0,01;.0,02 моль/л)  
втор. стандартный раствор (т.к.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (крист.) при хранении обезвоживается,  
поэтому вначале готовят  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с  
приблизительной концентрацией, а затем  
его стандартизируют).

Стандартизация: по стандартным растворам  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :

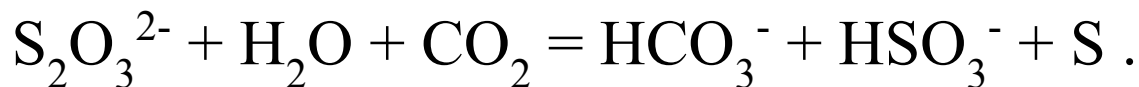


Индикатор метода – 1 % крахмал, который добавляют перед окончанием титрования, когда р-р принимает зеленовато-желтую окраску и титруют до перехода окраски из синей в светло-зеленую

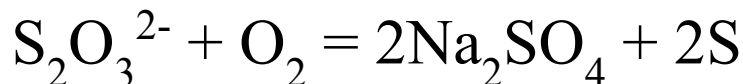
# ЙОДОМЕТРИЯ

Особенности приготовления натрий тиосульфата и крахмала:

- 1) Растворы  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при хранении изменяют свой титр из-за неустойчивости тиосульфат-ионов, которые разлагаются в кислой среде с выделением свободной S.



- 2) Окисляются кислородом воздуха также с выделением S:



- 3)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  разлагаются на свету и в присутствии микроорганизмов

- 4) Растворы  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  наиболее устойчивы при pH= 9-10, поэтому для стабилизации раствора в него вводят  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{NaHSO}_4$ .

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

- 6) 1% крахмал стабилизируют с помощью  $\text{HgI}_2$

# Йодометрия

- Определяемые вещества: окислители -  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MgO}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{I}_2$ .
- Возможно также определение восстановителей с избытком иода, непрореагировавшее количество которого определяется титрованием тиосульфата натрия.

# Преимущества и недостатки

## **Достоинства :**

- высокая точность определения;
- можно использовать в неводном титровании;
- возможно определение широкого круга веществ.

## **Недостатки метода:**

- растворы йода и тиосульфата – вторичные стандартные растворы;
- титранты неустойчивые;
- невозможность титрования в очень кислых и щелочных растворах;
- часто приходится использовать обратное титрование;
- возможна адсорбция йода осадками.