

А. Л. Подкорытов, Л. К. Неудачина, С. А. Штин

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебного пособия для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

**Москва ■ Юрайт ■ 2017
Екатеринбург ■ Издательство Уральского университета**

Авторы:

Подкорытов Анатолий Леонидович — доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Химического департамента Института естественных наук Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина;

Неудачина Людмила Константиновна — доцент, кандидат химических наук, заведующая кафедрой аналитической химии Химического департамента Института естественных наук Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина;

Штин Сергей Анатольевич — доцент, кандидат химических наук, преподаватель, доцент кафедры аналитической химии Химического департамента Института естественных наук Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина.

Рецензенты:

кафедра физики и химии Уральского государственного экономического университета (заведующий кафедрой — доктор химических наук, профессор *Стожко Н. Ю.*);

Шерстобитова Т. М. — кандидат технических наук, доцент кафедры химии Уральского государственного медицинского университета.

Подкорытов, А. Л.

П44

Аналитическая химия. Окислительно-восстановительное титрование : учеб. пособие для СПО / А. Л. Подкорытов, Л. К. Неудачина, С. А. Штин. — М.: Издательство Юрайт, 2017; Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. — 62 с. — Серия: Профессиональное образование.

ISBN 978-5-534-00111-2 (Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1964-0 (Изд-во Урал. ун-та)

Учебное пособие содержит описание теоретических основ одного из распространенных видов химического анализа — окислительно-восстановительного титрования. Подробно рассмотрены методы перманганатометрии, дихроматометрии, йодометрии, броматометрии.

В пособии приведены методики важнейших титриметрических определений, широко используемые в реальной аналитической практике.

Предыдущее издание пособия было выпущено издательством Уральского университета под названием «Окислительно-восстановительное титрование».

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Предназначено для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования естественно-научных специальностей, изучающих аналитическую химию.

УДК 543.545(075.32)

ББК 24.4я723



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

ISBN 978-5-534-00111-2

(Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1964-0

(Изд-во Урал. ун-та)

© Подкорытов А. Л., Неудачина Л. К.,
Штин С. А., 2015

© Уральский федеральный университет, 2015

© ООО «Издательство Юрайт», 2017

Предисловие

Методическое пособие «Окислительно-восстановительное титрование» предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки «Химия» и специальности «Фундаментальная и прикладная химия», в частности при изучении второй части общего курса «Аналитическая химия», а также спецкурса «Электрохимические методы анализа». С применением окислительно-восстановительного титрования студенты могут столкнуться при стандартизации растворов в ходе выполнения выпускных работ бакалавров и магистерских диссертаций.

В пособии в логической последовательности рассмотрены вопросы теории методов окислительно-восстановительного титрования, взаимосвязь теоретических основ методов с их практическим применением. Большое внимание уделено экспериментальным приемам осуществления окислительно-восстановительных процессов, факторам, влияющим на протекание окислительно-восстановительных реакций. Достаточно подробно изложены методики окислительно-восстановительного титрования различных систем. Рассмотрение этих вопросов в одном учебном пособии поможет студентам получить цельное представление о физико-химических основах применения окислительно-восстановительных реакций в аналитической химии.

Изучив материалы данного учебного пособия, студент должен освоить:

трудовые действия

- владеть навыками практического применения окислительно-восстановительных реакций для целей титриметрии;
- приготовления, стандартизации и хранения растворов для проведения химических анализов;
- правильного выбора необходимого раствора для получения определяемых веществ;

необходимые умения

- применять различные титранты для окислительно-восстановительных процессов;

- количественно определять анализируемый компонент путем точного измерения объемов растворов;

необходимые знания

- теория методов окислительно-восстановительного титрования;
- методики титрования различных систем;
- физико-химические основы применения окислительно-восстановительных реакций в аналитической химии.

ВВЕДЕНИЕ

Растворы веществ, обладающие либо ярко выраженными окислительными, либо восстановительными свойствами, применяются в качестве титрантов в методах окислительно-восстановительного титрования.

Окислительно-восстановительное титрование основано на взаимодействии определяемого вещества со стандартным (рабочим) раствором окислителя или восстановителя. Так же как и в других титриметрических методах анализа, количественное определение анализируемого компонента осуществляется путем точного измерения объемов растворов, вступающих между собой в химическую реакцию.

Методы окислительно-восстановительного титрования классифицируют обычно по названиям применяемых титрантов:

– *перманганатометрия* – метод, в котором используются реакции окисления перманганатом калия KMnO_4 ;

– *дихроматометрия* – метод, в котором используются реакции окисления дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

– *йодометрия* – метод, в котором используются реакции окисления йодом или восстановления йодид-ионами;

– *броматометрия* – метод, в котором используются реакции окисления броматом калия KBrO_3 ;

– *цериметрия* – метод, в котором используются реакции окисления сульфатом церия (IV) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$;

– *ванадатометрия* – метод, в котором используются реакции окисления ванадатом аммония NH_4VO_3 ;

– *титанометрия* – метод, в котором используются реакции восстановления солями титана (III);

– *хромометрия* – метод, в котором используются реакции восстановления соединениями хрома (II).

Прежде чем обсуждать особенности наиболее распространенных вариантов этих методов, сформулируем наиболее общие требования, предъявляемые к титрантам.

1. Титрант должен быть достаточно сильным окислителем или восстановителем, чтобы реагировать практически до конца с тит-

руемым веществом. Количественно это требование может быть охарактеризовано величинами стандартных электродных потенциалов полуреакций. Последние должны по крайней мере на 0,15–0,20 В отличаться от стандартных потенциалов полуреакций титруемых компонентов в более положительную сторону для окислителей и в более отрицательную – для восстановителей.

2. Титрант не должен быть настолько сильным окислителем или восстановителем, чтобы реагировать с другими компонентами раствора, помимо определяемого. Иначе говоря, во всех случаях протекание основной окислительно-восстановительной реакции не должно сопровождаться побочными процессами.

3. Титрант с определяемым веществом должен реагировать быстро. Некоторые реакции могут быть термодинамически разрешенными, однако кинетически заторможенными, т. е. не будут протекать с необходимой скоростью. Часто это наблюдается в тех случаях, когда в реакции происходит перенос нескольких электронов или образование (или разрыв) химических связей.

4. Способ обнаружения конечной точки титрования (КТТ) должен быть простым и воспроизводимым. Для этого используют визуальные способы и различные инструментальные методы. В данных методических указаниях обсуждаются только визуальные способы фиксации КТТ.

Окислительно-восстановительное титрование предъявляет конкретные требования и к определяемому веществу: оно должно достаточно полно и быстро реагировать с титрантом. На практике определяемый компонент (ион) пробы часто находится в степени окисления, которая не реакционноспособна по отношению к титранту, или представляет собой смесь одного и того же вещества, в котором атомы находятся в нескольких степенях окисления. В данных случаях раствор пробы нужно обработать вспомогательным реагентом – окислителем или восстановителем, чтобы перевести определяемый элемент в соответствующую степень окисления перед окончательным титрованием. Эти окислительные или восстановительные реагенты должны быстро количественно превращать определяемый элемент в требуемую степень окисления.

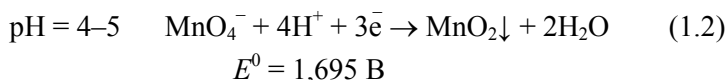
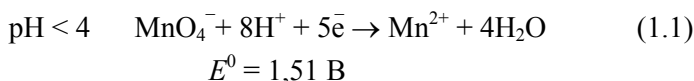
Кроме того, необходимо, чтобы была возможность удобно отделять и удалять избыток реагента (окислителя или восстановителя)

из раствора пробы, иначе он будет реагировать далее с титрантом. И наконец, реагент должен быть селективен.

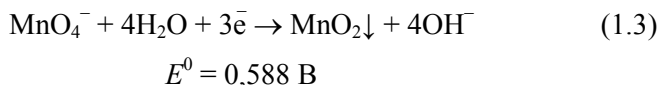
Поскольку данные методические указания посвящены проблемам практического применения окислительно-восстановительных реакций для целей титриметрии, в них не будут рассматриваться общие вопросы равновесия окислительно-восстановительных реакций, расчеты с помощью величин стандартных и реальных окислительно-восстановительных потенциалов, а также расчеты кривых титрования. Все это студенты должны проработать по соответствующим учебникам и методическим пособиям, подробный перечень которых приведен в списке рекомендуемой литературы и в планах коллоквиумов и семинарских занятий.

1. ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

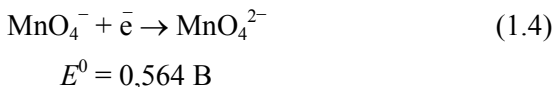
Сущность метода. Перманганат калия – один из первых титриметрических реагентов. В практику химического анализа введен французским химиком Ф. Ф. Маргеритом в 1846 г. Является сильнейшим окислителем, что следует из значений стандартных электродных потенциалов полуреакций (E^0) в кислых растворах:



Факторы, определяющие соотношение продуктов восстановления в реакциях (1.1) и (1.2), довольно сложны и зависят как от кинетики, так и от термодинамики процессов. В нейтральной, слабощелочной и слабокислой средах, т. е. при $\text{pH} = 5-8$, продуктом восстановления перманганата обычно является оксид марганца (IV):



В сильнощелочной среде ($\text{pH} \geq 9$) перманганат восстанавливается до манганат-иона:



Однако, за исключением некоторых реакций с органическими соединениями, перманганат обычно применяют при титровании в кислых средах, где концентрация ионов водорода составляет $0,1 \text{ моль/дм}^3$ и выше. При этом, согласно уравнению (1.1), продуктом реакции являются ионы Mn^{2+} .

Процесс восстановления MnO_4^- по реакции (1.1), наиболее часто используемой в титриметрии, имеет сложный характер.

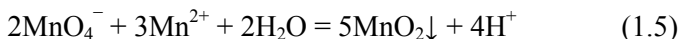
Перенос электронов происходит последовательно, в несколько стадий, с образованием промежуточных, часто нестойких и высокоактивных продуктов. При этом марганец помимо степеней окисления +7, +6, +4, +2, проявляющихся в реакциях (1.1)–(1.4), может принимать степень окисления +3. Это наименее устойчивая из всех степеней окисления марганца, но, как будет показано ниже, ионы Mn^{3+} играют определяющую роль в механизме взаимодействия перманганата с некоторыми восстановителями, обеспечивая обратимый одноэлектронный переход $Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$ на заключительных этапах восстановления перманганата. В водных растворах ион марганца (III) обычно диспропорционирует по реакции



Но ионы Mn (III) можно стабилизировать некоторыми анионами, например, фторидом, пирофосфатом, арсенатом.

Фиксирование конечной точки титрования. Одним из достоинств перманганата является интенсивная фиолетовая окраска, которая обычно служит индикатором при титровании. Чтобы придать заметную окраску 100 см³ воды, достаточно всего лишь 0,01–0,02 см³ 0,1 н раствора $KMnO_4$. Продукт реакции перманганата в кислой среде – Mn (II) – практически бесцветен, поэтому, если титруемый раствор бесцветен, о достижении точки эквивалентности можно судить по появлению бледно-розовой окраски в результате первых следов избытка титранта (обычно одна капля). В случае использования очень разбавленных растворов $KMnO_4$ конечную точку титрования устанавливают по изменению окраски дифениламиносульфоната натрия или ферроина (комплекс Fe^{2+} с 1,10-фенантролином).

Окраска перманганата в конечной точке титрования неустойчива и постепенно обесцвечивается в результате реакции Гияра:

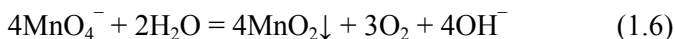


$$K_p = 1 \cdot 10^{47}$$

Но скорость установления этого равновесия в кислых растворах мала, поэтому окраска раствора в конечной точке титрования ослабляется постепенно.

Интенсивная окраска KMnO_4 осложняет измерение объемов реагента в бюретке. На практике более удобно за точку отсчета принимать поверхность жидкости, а не нижнюю часть мениска.

Приготовление, устойчивость и хранение растворов KMnO_4 . Перманганат редко бывает в таком чистом виде, чтобы его можно было непосредственно использовать в качестве первичного стандарта. Он всегда в той или иной степени загрязнен некоторым количеством диоксида марганца. Растворы перманганата калия неустойчивы, поскольку ион MnO_4^- способен окислять воду:



Как только начинает образовываться осадок диоксида марганца, скорость разложения KMnO_4 значительно возрастает в связи с катализирующим действием, оказываемым твердым диоксидом марганца. Поэтому необходимо устранить все возможные источники попадания этой примеси. Обычно свежеприготовленный раствор KMnO_4 нагревают до кипения, после чего фильтруют через невосстанавливающий фильтр, например через стеклянный пористый фильтр. Удаление MnO_2 фильтрованием заметно повышает устойчивость растворов перманганата калия.

Перед использованием раствор обычно оставляют при комнатной температуре на несколько дней. Приготовленный раствор хранят в сосудах со стеклянными пробками, тщательно очищенными от смазки и старого осадка MnO_2 . Рассеянный дневной свет не вызывает заметного разложения перманганата, но прямой солнечный свет очень быстро способствует разложению даже чистых растворов, поэтому их необходимо хранить в темных сосудах, избегая прямого солнечного света и попадания в них пыли.

Кислые и щелочные растворы KMnO_4 менее устойчивы, чем нейтральные.

Стандартизация раствора перманганата калия. Механизм реакций, используемых для стандартизации. В качестве веществ, подходящих для стандартизации раствора перманганата калия, предложены оксалат натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, металлическое железо.

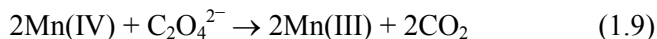
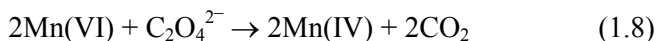
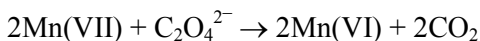
Наиболее удобными и доступными из них являются $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оба этих вещества должны быть химически

чистыми и строго соответствовать своим формулам. Очистка $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ легко достигается перекристаллизацией соли из водного раствора и высушиванием соли при 240–250 °С. Оксалат не гигроскопичен, не содержит кристаллизационной воды и не изменяется при хранении. Он легко растворяется в серной кислоте с образованием щавелевой кислоты. Уравнение реакции между щавелевой кислотой и перманганатом калия можно представить в виде

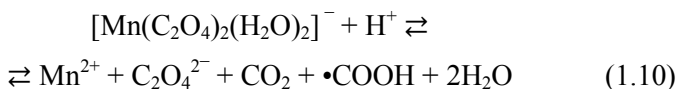


$$E_{2\text{CO}_2+2\text{H}^+/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0 = -0,49 \text{ В}$$

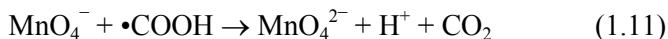
При добавлении раствора перманганата по каплям к подкисленному раствору оксалата натрия первые капли обесцвечиваются очень медленно (так называемый индукционный период). На этой стадии могут протекать реакции



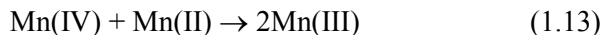
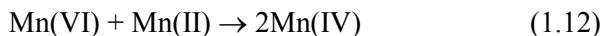
Образующийся по реакции (1.9) Mn(III) взаимодействует с оксалат-ионами с образованием ряда комплексов MnC_2O_4^+ , $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. Лимитирующей стадией, определяющей скорость восстановления MnO_4^- до Mn(II) , является процесс протонирования диоксалатного комплекса Mn(III) :



Затем карбоксильный радикал ($\bullet\text{CO}_2^-$ или $\bullet\text{C}_2\text{O}_4^-$) быстро реагирует с перманганатом:

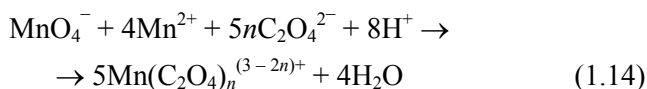


Ион манганата в кислом растворе в присутствии Mn(II) быстро восстанавливается до Mn(III) :

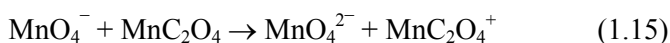


С накоплением в растворе ионов Mn(II), в частности в результате процесса (1.10), реакция значительно ускоряется, циклы (1.12), (1.13) повторяются. Подобные процессы, в которых катализатор не вводится в систему, а является одним из продуктов реакции, называются автокаталитическими.

Если ион Mn(II) находится в системе с самого начала, механизм реакции заключается в быстром окислении Mn(II) в присутствии оксалата с образованием оксалатных комплексов Mn(III) по схеме



Первый этап многостадийного процесса (1.14) состоит в переносе одного электрона от монооксалатного комплекса Mn(II):

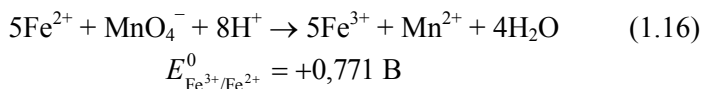


С образованием манганат-иона и Mn(III) идут процессы (1.10), (1.12), (1.13).

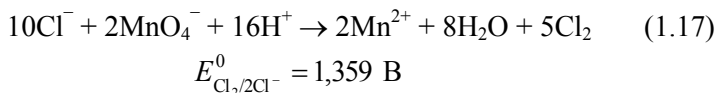
Рассмотренный выше довольно сложный механизм взаимодействия перманганата и щавелевой кислоты (оксалата) приводит к тому, что воспроизводимые и правильные результаты получают только при выполнении определенных эмпирических условий. Очень большую роль играет температура: обычно титрование проводят в растворах, температура которых 60–80 °С. В этих условиях скорость реакции достаточно велика, и весь сложный процесс взаимодействия перманганата с оксалатом можно описать суммарным уравнением (1.7).

Щавелевую кислоту или оксалат натрия используют обычно для стандартизации перманганата калия тогда, когда предстоит определение оксалатов.

Кроме упомянутых исходных веществ для стандартизации раствора перманганата калия используется особым образом очищенная железная проволока или электролитическое железо. Железо растворяют в хлороводородной кислоте, количественно переводят в Fe(II) (см. раздел «Дихроматометрия») и титруют перманганатом в соответствии с уравнением реакции



Известно, что реакция между Fe(II) и KMnO₄ в солянокислой среде дает завышенные результаты. Эта погрешность связана с индуцированным окислением хлорид-ионов по схеме



Напомним, что две реакции называют индуцированными, если одна из них, протекая независимо от другой, обуславливает или ускоряет вторичную реакцию, которая не может протекать в отсутствие первой. В данном случае основная реакция (1.16) индуцирует не протекающую в разбавленных растворах побочную (вторичную) реакцию (1.17). Здесь MnO₄⁻ – актор, вещество, действующее в обеих реакциях; Fe(II) – индуктор, вещество, непосредственно реагирующее с актором; Cl⁻ – акцептор, вещество, реагирующее с актором только в присутствии индуктора.

Хлор, образующийся по реакции (1.17), может окислять Fe(II) ($E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$):



Если бы весь хлор оставался в растворе, количество окисленного им Fe(II) было бы строго эквивалентно количеству перманганата калия, затраченного на образование хлора. В действительности часть хлора успевает улетучиться, что и является причиной повышенного расхода титранта. Для устранения этого источника погрешности на практике используют два основных приема: удаление хлороводородной кислоты перед титрованием выпариванием раствора с серной кислотой или добавление смеси Рейнгарда – Циммермана с последующим титрованием в присутствии HCl. Смесь Рейнгарда – Циммермана состоит из сульфата марганца (II), концентрированных серной и фосфорной кислот. Действие данной смеси сводится прежде всего к обеспечению необходимой концентрации катализатора Mn(II). Определяющая роль Mn(II) обоснована выше при рассмотрении механизма реакции перманганата

с оксалатом. Кроме того, увеличение концентрации ионов Mn(II) понижает потенциал обратимой окислительно-восстановительной пары Mn^{3+}/Mn^{2+} . Фосфорная кислота связывает в комплекс образующиеся при титровании ионы Fe(III) и устраняет желтую окраску его хлоридных комплексов, мешающую установлению конечной точки титрования. При этом введение в раствор фосфорной кислоты (и в меньшей степени серной) также понижает потенциал пары Mn^{3+}/Mn^{2+} ($E_{Mn^{3+}/Mn^{2+}}^0 = 1,51$ В) и Fe(III)/Fe(II), в результате чего интенсифицируется основная реакция между MnO_4^- и Fe(II) и ингибируется (в основном ионами Mn^{2+}) индуцированная реакция окисления хлорид-ионов.

Примеры перманганатометрических определений

В кислой среде. Как отмечалось выше, за исключением определения некоторых органических соединений перманганат калия в титриметрии применяют главным образом в сильнокислой среде, когда он восстанавливается по реакции (1.1). Некоторые примеры наиболее важных перманганатометрических определений в кислой среде приведены в табл. 1.1.

В щелочной среде. Главной трудностью определения органических веществ в щелочной среде перманганатометрическим методом является малая скорость протекания реакций, которая связана с прочностью многочисленных ковалентных и малополярных связей С-С и С-Н и сложным многостадийным механизмом протекания большинства из них. Экстремальные условия (увеличение времени, повышение температуры) могут привести в случае перманганата калия к нежелательным побочным эффектам, описанным выше, и в конечном итоге к нестехиометричности реакций органических веществ с $KMnO_4$.

Тем не менее некоторые органические вещества можно определять данным методом, используя восстановление MnO_4^- в щелочной среде по реакции (1.4). Органические соединения при этом обычно окисляются до карбонат-иона. По окончании реакции восстановления перманганата до манганата раствор подкисляют и титруют раствор $KMnO_4$ раствором Fe(II) или другого восстановителя.