

**Министерство здравоохранения
Республики Узбекистан
Ташкентский Фармацевтический
институт**

Кафедра неорганической, аналитической, физической и коллоидной химии

ТЕКСТЫ

**Лекции аналитической химии
для студентов II курса
Фармацевтического факультета
часть вторая**

Составитель

и.о. профессора, доцент

С.Д. Насирдинов

Ташкент - 2011 год.

Рецензенты:

Профессор кафедры неорганической
и аналитической химии химического
факультета национального университета Узбекистана

Доктор химических наук

О.Ф. Ходжаев

Заведующий кафедрой
фармацевтической химии
Ташкентского фармацевтического института

И.о. профессора, доцент

Қ. Убайдуллаев

Лекция 22. Методы окислительно-восстановительного титрования. Индуцированные и каталитические реакции. Перманганатометрическое титрование.

Время, отведённое для лекции – 2 часа.

Цель лекции: Формирование знаний студентов об индуцированных и каталитических окислительно-восстановительных реакциях, а также о перманганатометрическом титровании и его применении.

План лекции:

1. Индуцированные и каталитические реакции.
2. Перманганатометрическое титрование
 - а) Титрант и стандарт
 - б) Приготовление раствора титранта и его стандартизация
 - в) Применение перманганатометрии в анализе

Демонстрационные материалы:

1. Кодоскоп с экраном или мультимедиа.
2. Учебные плакаты:
 - Таблица стандартных редокс потенциалов
 - Демонстрация окислительного титрования раствором перманганата калия в сернокислой среде.

1. Индуцированные и каталитические реакции.

Окислительно-восстановительные реакции, применяемые в редоксиметрии, должны протекать быстро и до конца, а также строго стехиометрично.

Течение (наряду с нужной реакцией) побочных реакций вызывает дополнительную затрату титранта.

Пример: титрование Fe^{+2} с перманганатом калия проводят в кислой среде, однако далеко не безразлично какая, кислота применяется для этой цели.

При использовании серной кислоты расход титранта перманганата калия строго соответствует содержанию иона железа (II) и результат количественного определения получается точным. Тогда как при титровании в солянокислой среде результат получается завышенным из-за дополнительного расхода титранта на окисление хлорид ионов



$$E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 > E^\circ_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36 > E^\circ_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = 0,77$$

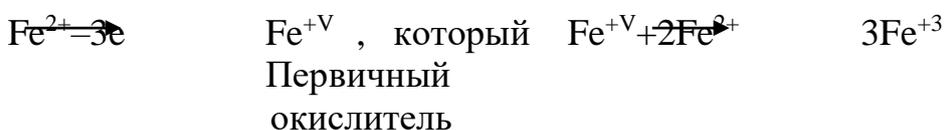
Судя по величине стандартных потенциалов, возможно окисление хлорид иона с перманганат ионом, однако, в действительности при концентрациях, используемых для титрования, при отсутствии ионов железа (II) эта реакция не идет, поэтому такие восстановители как щавелевая и мышьяковистые кислоты можно титровать перманганатом калия в солянокислой среде.

Следовательно, сам ион железа (II) индуцирует побочную реакцию окисления хлорид иона перманганат ионом.

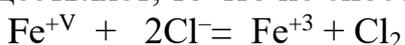
Таких индуцированных или сопряженных окислительно-восстановительных реакции известно много.

Причина течения индуцированных О.В.Р. заключается в наличии промежуточных стадий окислительно-восстановительного процесса.

Предполагают, что сначала образуется:



При наличии в растворе хлорид ионов первичный сильный окислитель осуществляет, то что не способен сделать перманганат ион:



Ионы хлора можно защитить от индуцированного окисления, если титровать железо (II) в присутствии соли Марганца (II), который окисляется первичным окислителем железа (V) легче чем хлорид ион:



Течение этой реакции не влечет ошибки так как ион марганца (IV) остается в растворе и окисляет эквивалентное количество ионов железа (II)



В данном случае ион марганца (II) оказывает каталитическое действие на окислительно-восстановительную реакцию.

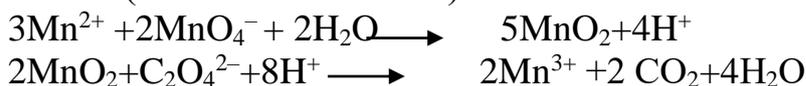
Медленно протекающие реакции не пригодны для титрования с другой стороны, скорость окислительно-восстановительной реакции зависит не только от величины ЭДС реакции.

Ускорение медленно идущих реакций возможно повышением температуры или каталитическим действием.



Э.Д.С. = $1,51 - (-0,49) = 2,01\text{В}$. где $1,51 = E^\circ_{\text{окис.}}$ $-0,49 = E^\circ_{\text{вост.}}$

Для начала реакции титрования необходимо нагреть титруемый раствор до 80° , причем дальнейший нагрев титруемого раствора не нужен, так как появившиеся в титруемом растворе первые ионы марганца (II) каталитически ускоряют реакцию титрования (Автокатализ О.В.Р.)



2.Перманганометрическое титрование.

Метод основан на реакциях окисления титруемого восстановителя ионом перманганата в сернокислой среде. Метод фармакопейный включён во все фармакопейные документы.

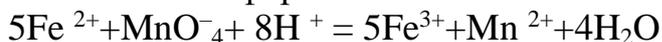
Окисление восстановителя возможно как в кислой, так и щелочной (или нейтральной) среде.

При окислении в кислой среде марганец (VII), входящий в состав титранта окислителя перманганат иона, восстанавливается в катион марганец (II) и образует соль анионом взятой кислоты.

Пример:

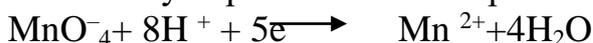


Или в ионной форме:



Э.Д.С. = $1,51 - 0,71 = 0,74\text{В}$

Поскольку перманганат ион принимает 5 электронов, для расчёта E_{KMnO_4} :



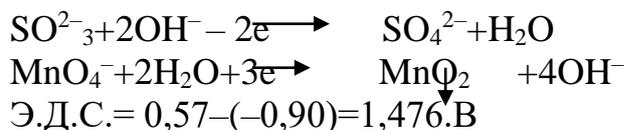
Эквивалент рассчитывают разделением его молярной массы на 5

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_M}{5} = 31,61$$

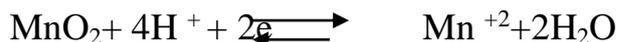
В нейтральной или слабо щелочной среде перманганат ион восстанавливается до марганца (IV), причем образуется двуокись марганца, выпадающая в виде бурого осадка.



$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{n} = \frac{52,68}{3}$$



Различное протекание реакции в кислой и щелочной среде можно объяснить равновесием:



Из уравнения видно, что при увеличении концентрации ионов водорода равновесие должно смещаться в сторону образования иона марганца (II).

Наоборот, при малых количествах ионов водорода равновесие смещается влево, следовательно, в нейтральной или слабо кислой среде более устойчивым является двуокись марганца.



Сопоставив оба случая титрования, нужно отметить что стандартный потенциал редокс-пары в кислой среде гораздо выше чем редокс потенциал в нейтральной среде, следовательно, окислительная активность перманганата в кислой среде несравненно выше, чем в нейтральной среде. Поэтому в кислой среде может быть оттитровано гораздо большее количество восстановителей, чем в нейтральной.

С другой стороны, при титровании в кислой среде образуется почти бесцветный ион марганца (II), тогда как в нейтральной среде выпадает темно-бурый осадок диоксида марганца, а точнее ее гидрат $\text{MnO}(\text{OH})_2$, что затрудняет фиксирование КТТ, к тому же рыхлый осадок MnO_2 сорбирует определение вещества искажая результаты анализа.

В силу этих причин в объемном анализе чаще всего используют реакции окисления перманганатом в сернокислой среде.

Условие перманганатометрического титрования.

1. Сернокислая среда $\text{pH} \approx 1-2$.
2. Температура – комнатная (исключение – при титровании H_2CrO_4 необходим нагрев в начале титрования).
3. КТТ фиксируется без индикатора, с появлением светло-розовой окраски титруемого раствора.

а) Приготовление раствора титранта.

Титрование перманганатом проводят без индикатора, так как одна капля раствора KMnO_4 даже при концентрации равной 0,01 н окрашивает в конце титрования 50 см³ раствора в отчетливый розовый цвет. Обычно применяют 0,05 н раствор KMnO_4 .

Следует иметь ввиду, что перманганат нечист, он всегда содержит примеси продуктов восстановления.



Отсюда следует, что приготовить стандартный раствор перманганата по точной навеске нельзя!

Приготовленный раствор перманганата калия приближенной концентрации фильтруют через стеклянные фильтры и выдерживают 7-10 дней в темном месте для того, чтобы прошли все окислительно-восстановительные процессы с примесями, содержащимися в воде или попавшими в раствор с пылью. Только после этого концентрация раствора перманганата становится постоянной.

Нужно также помнить, что перманганат окисляет резину, корковые пробки, бумагу, кожу, руки. Поэтому надо избегать их соприкосновения с раствором перманганата калия.

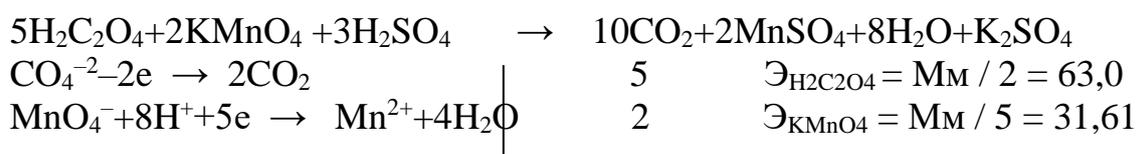
Для титрования используют бюретки с стеклянными кранами. Оставлять раствор KMnO_4 в бюретке не рекомендуется, так как от него на стенках бюретки остается коричневый налет (который легко отмывается раствором щавелевой кислоты).

б) Стандартизация титранта перманганата калия

Установить точную нормальность и титр раствора KMnO_4 можно растворами стандартов восстановителей $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или металлическим железом растворенным в кислоте. Наиболее удобными являются $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Оба эти вещества химически чисты, строго соответствуют своим формулам и легко перекристаллизовываются.

Уравнение реакции стандартизации:



$$\text{Э.Д.С} = 1,51 - (-0,49) = 2,06 \text{ Вольт.}$$

Несмотря на большую величину ЭДС, эта реакция не проходит, самопроизвольно, т.е. при добавлении KMnO_4 к щавелевой кислоте малиновая окраска первой капли титранта не исчезает

Это явление связано с тем, что ион марганца (VII) находится в составе сложного перманганат иона и для освобождения его из окружения атомов кислорода требуется энергия активации. Для разрыва ковалентной связи между атомами углерода аксалат иона так же требуется некоторая энергия активации.

Поэтому перед титрованием к аликвотному объему раствора щавелевой кислоты добавляют серную кислоту и нагревают до 75-80°.

Прибавляют 1-2 капли раствора перманганата и только после исчезновения окраски первой капли, добавляют следующую каплю. Дальнейшее обесцвечивание

капель титранта происходит моментально, т.е. без нагревания раствора, так как появившиеся первые ионы марганца (II) автокаталитически действуют на скорость реакции.

Нормальность раствора титранта рассчитывается по уравнению

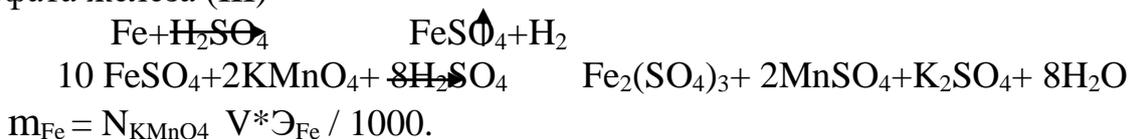
$$N_{\text{KMnO}_4} = N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} * V / V_{\text{KMnO}_4} \text{ г.экв. / литр.}$$

в) Применение перманганометрии

Перманганометрия применяется для анализа ряда химических соединений и лекарственных препаратов, обладающих свойствами восстановителей: H_2O_2 , MnO_2 , NaNO_2 , восстановленного железа и др.

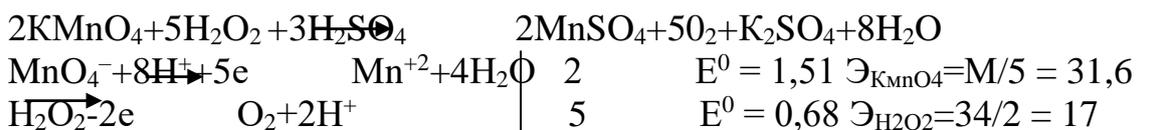
Определение восстановителей прямым титрованием.

1) При анализе железа (II) его точную навеску растворяют в мерной колбе водой до метки, и аликвотную часть раствора титруют 0,1 н KMnO_4 до появления розовой окраски в титруемом растворе. При растворении железа в H_2SO_4 образуется сульфат железа (II), который окисляется затем перманганатом до сульфата железа (III)



2) Определение процентного содержания перекиси водорода. В предстоящей провизорской деятельности вам придется контролировать содержание перекиси водорода в приготовленных растворах пергидроля.

Навеску (а) раствора перекиси водорода разбавляют в мерной колбе, к аликвотной части (Va) этого раствора добавляют разбавленную серную кислоту и титруют 0,1 н раствором перманганата калия до появления слабозеленой окраски



Методом обратного титрования определяют количество окислителей.



$$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \left(\frac{N_{\text{FeSO}_4} * V - N_{\text{KMnO}_4} * V}{1000} \right) \mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

Определение окисляемости воды.

Природная вода обычно содержит в своем составе некоторое количество восстановителей. При оценке чистоты воды проводят анализ на содержание в ней суммы различных восстановителей (органической и неорганической природы). Окисляемость воды выражают в миллиграммах восстановителей в одном литре или кубическом дециметре воды мг/дм³

Ход анализа.

К 100 см³ аликвотной части титруемой воды прибавляют 5 см³ 2 н серной кислоты и добавляют избыток 0,1 н раствора перманганата калия, кипятят в течении 10 минут.

За это время реагирует такое количество перманганата, которое эквивалентно количеству восстановителей, содержащихся в воде.

Остаток перманганата оттитровывают раствором щавелевой кислоты до полного обесцвечивания малиновой окраски перманганат иона.

Окисляемость воды рассчитывает по уравнению:

$$\text{Окисляемость воды} = \text{Э}_{\text{O}_2} * \left(\frac{\text{N} * \text{V} - \text{N} * \text{V}}{\text{Fe SO}_4 \quad \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \right) * \frac{\text{W} * 1000 \text{ мг/дм}^3}{\text{V}_{\text{алк}}}$$

Где W= 1дм³=1000см³

Э_{O2} = 32 / 4 = 8

V_{алк} = 100 см³

По величине окисляемости качество воды разделяется:

Качество воды:	Содержание восстановителей
– чистая	до 1 мг/дм ³
– питьевая	1-2 мг/дм ³
– сомнительная	3-4 мг/дм ³
– грязная	более 4-х мг/дм ³

ЛИТЕРАТУРА.

1. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика” ч. II ВШ. М.2003г. 159 – 166с.
2. Пономарёв В.Д. «Аналитическая химия» «ВШ» 1982 ч II 116-119.

Раздаточные материалы

Ключевые фразы и ситуационные задачи к лекции 22

1. Индуцированные окислительно-восстановительные реакции – реакции индуцируемые промежуточным продуктом [Fe(V)] обладающим сильным окислительным свойством.

2.Автокатализ – ускорение реакции окисления (аксалат иона) продуктом реакции восстановления (MnO_4^- - до Mn^{2+})

3. Перманганатометрия – определение восстановителей прямым, безиндикаторным методом титрования, титрованным раствором перманганата калия.

4.Окисляемость воды – число миллиграмм эквивалентов восстановителей содержащихся в 1 дм³ испытуемой воды.

Ситуационные задачи

1.Почему для создания кислой среды можно использовать соляную кислоту при перманганатометрическом титровании щавелевой кислоты, а при титровании соли Мора вместо соляной рекомендуется использовать серную кислоту?

2. В чем необходимость нагрева титруемой смеси двух кислот ($H_2C_2O_4+H_2SO_4$) в начале перманганатометрического титрования.

3.Укажите причины, по которым перманганат калия не отвечает требованиям стандартного вещества.