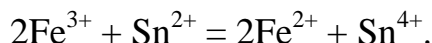
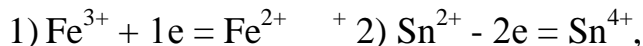


11 Окисно-відновні реакції в титриметрії

Окисно-відновними реакціями називають реакції переноса електрона, в результаті перебігу яких змінюється ступінь окиснення елементів:



Ця окисно-відновна реакція складається з двох напівреакцій:



які схематично можна записати у вигляді

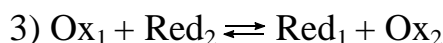


де Ox – окисник, а Red – відновник.

Ці реакції подібні кислотно-основним реакціям в яких спостерігається перенос протона:



Подібно реакціям, що перебігають між протолітами та зображуються схемою $\text{A}_1 + \text{B}_2 \rightleftharpoons \text{B}_1 + \text{A}_2$, можна записати окисно-відновну реакцію в загальному вигляді



Для оцінки окисно-відновної здатності речовин можна застосувати константу рівноваги. Запишемо вирази для констант рівноваги реакцій 1, 2 і 3:

$$1) K_1 = \frac{a(\text{Red}_1)}{a(\text{Ox}_1)} \quad 2) K_2 = \frac{a(\text{Ox}_2)}{a(\text{Red}_2)} \quad 3) K_3 = \frac{a(\text{Red}_1) \cdot a(\text{Ox}_2)}{a(\text{Ox}_1) \cdot a(\text{Red}_2)}$$

Так як хімічно реакції 1 та 2 не можна здійснити, реальною є реакція 3, її перебіг характеризує величина K_3 . Але реакції 1 і 2 можна розділити просторово, якщо перетворити енергію хімічної реакції в електричний струм.

Проведемо реакцію $2\text{FeCl}_2 + 2\text{KI} = 2\text{FeCl}_3 + 2\text{KCl} + \text{I}_2$ в електрохімічній комірці (рис. 11.1). На катоді перебігає реакція відновлення $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$, а на аноді – окислення: $2\text{I}^- - 2e = \text{I}_2$.

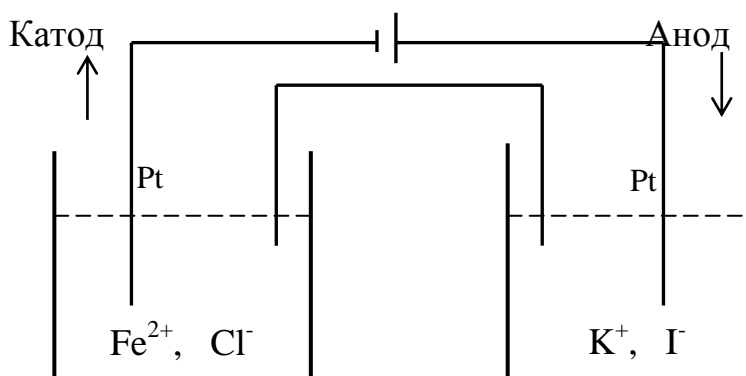


Рис. 11.1 Електрохімічна комірка.

На електрохімічні перетворення 1 моля речовини витрачається робота A :

$$A = -\Delta G = nFE; \quad E = -\frac{\Delta G}{nF}; \quad \Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K,$$

де ΔG – енергія Гібса, n – кількість перенесених електронів, F – число Фарадея, E – потенціал. Величиною потенціалу і характеризують відносну здатність окисника та відновника до переносу електрона. Окисник є акцептором електронів, а відновник – їх донором.

Підставимо в рівняння для потенціала величини K_1 та K_2 .

$$E_{Ox_1/Red_1} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Re d_1)}{a(Ox_1)} = E_1^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox_1)}{a(Re d_1)}$$

$$E_{Ox_2/Red_2} = E_{Ox_2/Red_2}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox_2)}{a(Re d_2)}.$$

Таким чином, рівняння потенціалу для будь-якої окисно-відновної пари описується рівнянням Нернста:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)}$$

де E – окисно-відновний потенціал системи;

E° – стандартний окисно-відновний потенціал системи;

R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль·К);

T – температура, К;

n – кількість прийнятих чи відданих електронів;

F – число Фарадея, 96500 Кл/моль;

$a(Ox)$ та $a(Red)$ – активність окисненої та відновленої форми відповідно.

$a = f \cdot C$, де C – концентрація речовини, моль/л; f – коефіцієнт активності.

Якщо $a(Ox) = a(Red) = 1$ моль/л та $a(H^+) = 1$ моль/л $E_{Ox/Red} = E^{\circ}$. Величини E° наведені в таблицях.

Якщо в рівняння Нернста підставити числові значення констант, температуру 298 К (25°C), замінити натуральний логарифм десятковим, то одержимо рівняння, зручне для розрахунків потенціалів для відомих концентрацій окисненої і відновленої форм систем.

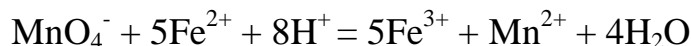
$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$$

Чим більшою є величина стандартного окисно-відновного потенціала пари, тим сильніший окисник у цій парі і навпаки. Наприклад:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0,78V; \quad E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ} = 1,5V$$

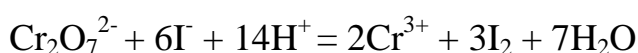
Окиснювальна здібність MnO_4^- більша ніж у Fe^{3+} , а відновна навпаки у Fe^{2+} більша ніж у Mn^{2+} .

Окисно відновні реакції перебігають завжди між сильнішими окисником і відновником у двох парах з утворенням слабкішої пари:



Таким чином за величинами окиснювально-відновних потенціалів можна визначати напрямок перебігу реакції:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,35\text{В}; \quad E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,53\text{В}$$

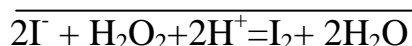
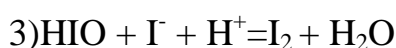
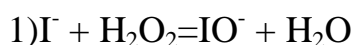


Чим більше різниця E^0 двох пар, тим більше така реакція зсунута праворуч:

$$\lg Kp = \frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot 0,059}{n}$$

11.1. Особливості перебігу red-ox реакцій

Кислотно-основні реакції в основному перебігають з великою швидкістю, миттєво, тобто це одноступеневі реакції. Окиснювально-відновні реакції, як правило, є складними. Вони перебігають у декілька стадій, а записуємо ми рівняння сумарних реакцій. Через багатоступінчатість red-ox реакції перебігають з невеликими швидкостями, лімітує швидкість одна стадія. У цьому відношенні ці реакції відрізняються від протолітичних реакцій. Наприклад, реакція між I_2 та H_2O_2 перебігає за трьома стадіями:

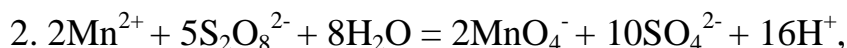


Відомо, що в титриметрії використовують швидкі реакції, тому в ряді випадків необхідно прискорювати перебіг реакції. Підвищити швидкість можна декількома шляхами: 1) підвищити температуру, 2) використати каталізатор.

Прикладом є реакції:



Для підвищення швидкості цієї реакції титрують підігрітий розчин $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, але після появи в розчині іонів Mn^{2+} , які є каталізатором, реакція перебігає миттєво.



швидкість цієї реакції прискорюють іони Ag^+ .

Є реакції які називають індукованими, наприклад:



За відсутності Fe^{2+} ця реакція перебігає дуже повільно, так як величини стандартних потенціалів не дуже різняться $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,5\text{В}$, $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,35\text{В}$

Іони Fe^{2+} індукують реакцію окиснення Cl^- іонами MnO_4^- .

Актор - MnO_4^- , індуктор - Fe^{2+} , а Cl^- - акцептор. Тому визначати Fe^{2+} за допомогою MnO_4^- не можна проводити в середовищі HCl внаслідок перебігу супряженої реакції окиснення іонів Cl^- до Cl_2 , що призведе до отримання завищених результатів при кількісному визначенні заліза.

11.2. Чинники, які впливають на величину потенціалу

На величину $E_{\text{Ox/Red}}$ впливають концентрації окисника і відновника, рН розчинів та температура.

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Із рівняння Нернста витікає, що зміна концентрацій окисника чи відновника призведе до зменшення чи збільшення величини окиснювально-відновного потенціалу, іноді на стільки, що реакція починає перебігати у напрямку, протилежному тому, який передбачається за величиною E^0 .

Приклад: $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,53\text{В}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,16\text{В}$;

Теоретично реакція повинна перебігати у такому напрямку: $\text{I}_2 + \text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^-$, але в дійсності вона перебігає за рівнянням $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$ з утворенням малорозчинної сполуки CuI . Розрахуємо величину реального потенціалу системи: $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-1}$ моль/л; $[\text{I}^-] = 10^{-1}$ моль/л; $\text{ДР}(\text{CuI}) = 10^{-12}$; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,16\text{В}$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,16 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 0,16 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{10^{-11}} = 0,81 + 0,059 \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

$$[\text{Cu}^+] = \frac{\text{ПР}}{[\text{I}^-]} = \frac{10^{-12}}{10^{-1}} = 10^{-11} \text{ моль / л}$$

$E_{\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- / \text{CuI}}^0 > E_{\text{I}_2 / 2\text{I}^-}^0$, тому реакція перебігає у напрямку, зворотному до теоретичного. Причиною цього є зв'язування Cu^+ в малорозчинну сполуку CuI .

Якщо в окисно-відновній реакції приймають участь протони або гідроксид-іони то в рівнянні Нернста необхідно враховувати їх концентрацію. Наприклад:



В цій напівреакції приймають участь протони, тому потенціал цієї системи залежить від рН.

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

В деяких випадках від рН розчину залежить напрямок перебігу реакції. Наприклад, для реакції $AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$ Різниця між E_1^0 і E_2^0 мала: $E_{AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-}}^0 = 0,54B$, $E_{I_2 / 2I^-}^0 = 0,53B$, тому реакція зворотна.

$$E_{AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-}} = 0,54 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[AsO_4^{3-}][H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]}$$

Змінюючи рН розчину можна зменшувати або збільшувати потенціал окисно-відновної пари AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-} , і в кислому середовищі реакція буде зсунута праворуч, а в слабкокислому та слабколужному - ліворуч.

Таким чином, у нас є важелі, за допомогою яких можна керувати окисно-відновними реакціями згідно з тими цілями, які ставляться в аналізі.

11.3. Застосування реакцій окиснення-відновлення

Окисно-відновні реакції знаходять широке застосування як в якісному так і в кількісному аналізі.

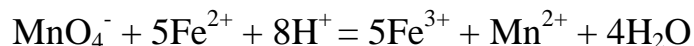
1. Реакції відкриття у якісному аналізі: $Mn^{2+} + H^+ + O_x = MnO_4^-$ поява забарвлення, $Cr^{3+} + H^+ + O_x = Cr_2O_7^{2-}$ – поява забарвлення

2. Розчинення аналізованих зразків: $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$



3. Маскування заважаючих іонів, наприклад, усунення заважаючого впливу іонів заліза (II) при визначенні Ni^{2+} за реакцією $Ni^{2+} + Dm = NiDm_2$ (Dm – диметилглюксим), Fe^{2+} окиснюються до Fe^{3+} . Вплив таким чином усувається.

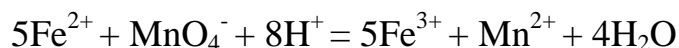
4. Визначення окисників та відновників у титриметрії. Наприклад:



11.4. Криві окисно-відновного титрування

Робочі розчини в окисно-відновній титриметрії – це розчини окисників та відновників: $K_2Cr_2O_7$, I_2 , $Na_2S_2O_3$ та інші.

Відомо, що для правильного вибору індикатора необхідно знати величину стрибка титрування поблизу точки еквівалентності. Розрахуємо криву титрування іонів Fe^{2+} іонами MnO_4^-



$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51B$, $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77B$, $C(H^+) = 1$ моль/л, $C_o(Fe^{2+}) = C_o(MnO_4^-) = 0,1$ н, $V_o = 100$ мл.

1) До точки еквівалентності розрахунки ведемо за рівнянням Нернста для пари Fe^{3+}/Fe^{2+} , яку титрують. Відновник Fe^{2+} до точки еквівалентності знаходиться в надлишку порівняно з титрантом. $f = \frac{V_T}{V_o}$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_1^o + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o + 0,059 \lg \frac{V_T C_T}{V_o C_o - V_T C_T} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{f}{1-f}$$

2) У точці еквівалентності $E_{m.e.} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$.

$$E_{m.e.} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}; \quad (11.1)$$

$$E_{m.e.} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}, \text{ або } 5E_{m.e.} = 5 \cdot 1,51 + 0,059 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \quad (11.2)$$

Для розрахунку значення потенціалу в т.е. просумуємо рівняння 11.1 і 11.2:

$$6E_{m.e.} = 5 \cdot 1,51 + 0,77 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-]}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]} \quad (11.3)$$

Із рівняння реакції маємо: $5[Fe^{2+}] = [MnO_4^-]$, $5[Fe^{3+}] = [Mn^{2+}]$, тоді рівняння 11.3 прийме вигляд $E_{m.e.} = \frac{5 \cdot 1,51 + 0,77}{6}$, або в загальному вигляді $E_{m.e.} = \frac{aE_1^o + bE_2^o}{a+b}$

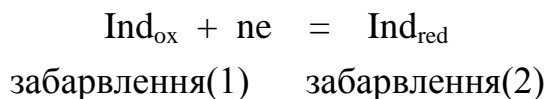
3) Після точки еквівалентності розрахунки ведуть за рівнянням для пари титранта MnO_4^-/Mn^{2+} :

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = 1,51 + 0,012 \lg \frac{C_o V_T - C_o V_o}{V_o C_o} = 1,51 + 0,012 \lg \frac{C_T V_T - C_o V_o}{V_o C_o} = 1,51 + 0,012 \lg \frac{f-1}{f}$$

Величина стрибка титрування визначається різницею $E_1^o - E_2^o$. Хід кривої red-ox титрування не залежить від C_o та розведення, бо при розрахунках у рівняння Нерста входить відношення концентрацій.

11.5. Індикатори в red-ox методах титрування

У процесі red-ox титрування змінюється співвідношення між окисненою і відновленою формами, що призводить до зміни величини E . Поблизу точки еквівалентності потенціал змінюється різко, на цій же ділянці кривої титрування індикатор повинен змінювати забарвлення. Red-ox індикатори – це органічні окисники або відновники, в яких відновлена та окиснена форми мають різне забарвлення:



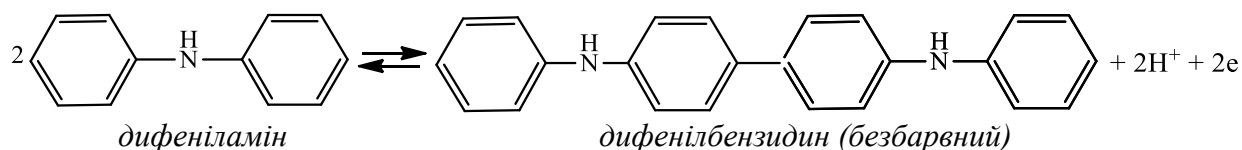
$$E = E_{Ind_{ox}/Ind_{red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]}$$

При титруванні до розчину, який титрують, додають невелику кількість індикатора, а оскільки вміст реагуючих речовин набагато більший, тому вони обумовлюють потенціал системи. Система Ind_{ox}/Ind_{red} реагує на ці величини потенціалів різним відношенням концентрацій $Ind_{ox}:Ind_{red}$. При $[Ind_{ox}] \cong 10 [Ind_{red}]$, бачимо забарвлення Ind_{ox} , якщо навпаки – Ind_{red} . Таким чином інтервал ΔE , де спостерігається перехід забарвлення:

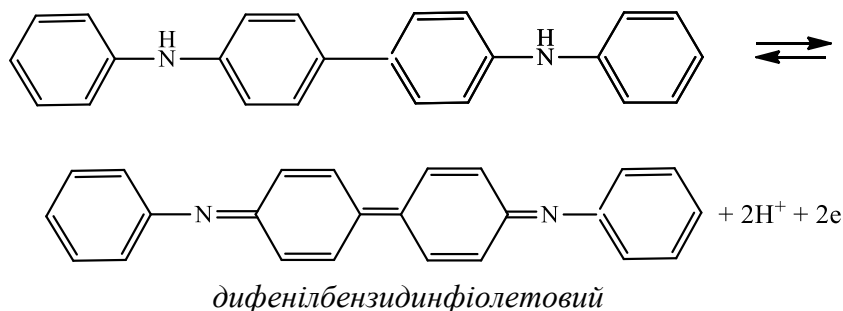
$$\Delta E = E_{Ind_{ox}/Ind_{red}}^0 \pm \frac{0,059}{n}$$

Найчастіше використовують у якості red-ox індикаторів – дифеніламін, фенілантронілову кислоту.

1. **Дифеніламін (ДФА)** – це безбарвна органічна речовина, яка погано розчиняється в воді. Як індикатор застосовують його розчин в концентрованій сульфатній кислоті. Під дією окисників ДФА перетворюється спочатку в безбарвний дифенілбензидин (перехід необоротний), який при подальшому



окисненні перетворюється на забарвлену в синій колір сполуку – дифенілбензидинфіолетовий (перхід оборотний):



$E_{ДФА(ox)/ДФА(red)}^0 = 0,76\text{В}$, $\Delta E = 0,76 \pm \frac{0,059}{4}$ -це інтервал переходу забарвлення ДФА.

2. **Фенілантронілова кислота (ФАК)**, $E_{ФАК}^0 = 1,08\text{В}$.

Red-форма має синє забарвлення, ox-форма має червоно-фіолетове забарвлення, обидва індикатори зворотні.

Для системи $I_2/2I^-$ застосовують адсорбційний індикатор - крохмаль.

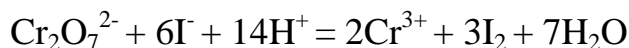
11.6. Способи титрування

В окисно-відновному титруванні розрізняють декілька способів: пряме, зворотне та замісне.

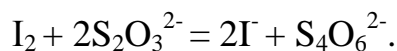
Пряме титрування можливе, якщо для пар титранта та визначуваної речовини $\Delta E^{\circ} \geq 0,4\text{В}$, при цьому досягається велика швидкість та повнота перебігу реакції.



Якщо швидкість реакції мала або немає можливості підібрати індикатор, використовують **зворотне титрування**.



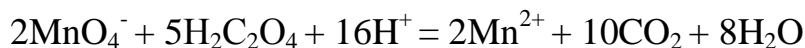
У цьому випадку крохмаль не можна використати, бо забарвлення змінюється на початку титрування, тому I_2 , який утворився, титрують тіосульфат-іонами.



Замісне титрування. При визначенні кальцію його спочатку осаджують у вигляді калькій оксалату, який потім розчиняють у кислоті.



Після розчинення осаду CaC_2O_4 , кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, яка утворилась, титрують KMnO_4 .



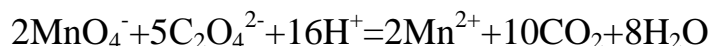
$$m(\text{Ca}) = \frac{V(\text{KMnO}_4)C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)M(\frac{1}{2}\text{Ca})}{1000}.$$

11.7. Методи окисно-відновної титриметрії

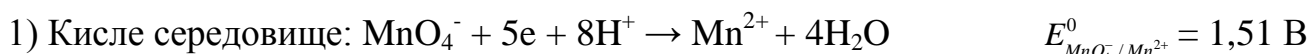
Залежно від використаної реакції методи окисно-відновної титриметрії поділяють на перманганатометрію, хроматометрію, йодометрію, цериметрію та інші.

11.7.1. Перманганатометрія

У перманганатометрії застосовують у якості титранта (робочого розчину) – 0,05; 0,1н розчини KMnO_4 . Стандартизують розчини після приготування та відстоювання (10 діб) за $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ або $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (первинний стандарт):



Іони MnO_4^{-} сильний окисник ($E_{\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = 1,51\text{В}$), за його допомогою визначають відновники. Залежно від концентрації протонів іон MnO_4^{-} може відновлюватися до Mn^{2+} , MnO_2 , MnO_4^{-} .



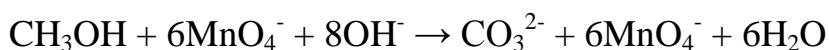
$$E_{\text{MnO}_4^-+4\text{H}^+/\text{MnO}_2+2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,67 \text{ В}$$



Використовують переважно реакцію 1).

За допомогою перманганатометрії визначають відновники (пряме титрування): Fe, Sn, уран, оксалати, нітроти, H_2O_2 ; окисники (зворотне титрування). Окисники відновлюють титрованим розчином $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, надлишок якої відтитровують KMnO_4 у кислому середовищі. Так визначають MnO_2 , PbO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та інші. Інертні іони (замісне титрування): Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} .

Для визначення органічних сполук використовують відновлення надлишку MnO_4^- в лужному середовищі



Після закінчення відновлення розчин підкислюють і титрують залишок MnO_4^- розчином Fe(II) або іншого відновника. Так визначають форміатну, тартратну, цитратну, саліцилову кислоти, гліцерин, фенол, формальдегід та інші органічні сполуки.

Перманганатометрія це один з небагатьох методів, який не потребує використання індикаторів. Індикатором є розчин самого титранта, який має інтенсивне забарвлення, тому після точки еквівалентності достатньо навіть однієї зайвої краплі титранта для появи інтенсивного забарвлення розчину. Недоліком є можливість окиснення органічних домішок.

11.7.2. Хроматометрія

У хроматометрії як робочий розчин використовують 0,05 і 0,1н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ є первинним стандартом, тому його робочі розчини не стандартизують.

$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,35\text{В}$, тобто окиснююча здатність $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ трішки менша, ніж у MnO_4^- , але з його допомогою визначають тільки відновники.

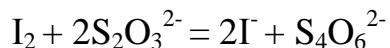
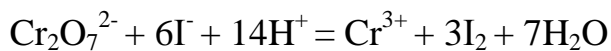


Індикатори - дифеніламін, фенілантранілова кислота.

11.7.3. Йодометрія

Робочі розчини у йодометрії I_2 , $Na_2S_2O_3$. Розчин I_2 стандартизують за допомогою титрованого розчину $Na_2S_2O_3$: $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$.

Розчин $Na_2S_2O_3$ стандартизують за допомогою первинного стандарту $K_2Cr_2O_7$:

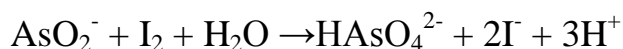


$E_{I_2/I_2^-}^0 = 0,53V$, що свідчить про значно слабкішу здатність I_2 як окисника. При цьому I^- іони проявляють значну відновну здатність. Тому за допомогою цієї системи можна визначити як окисники, так і відновники (реакції наведені вище).

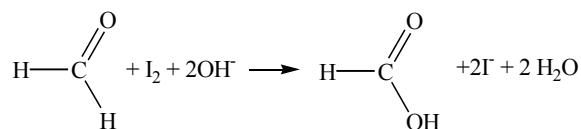
У йодометрії застосовують специфічний індикатор на I_2 – крохмаль, який додають у кінці титрування, коли розчин набуває солом'яно-жовтого кольору, так як великі кількості йоду руйнують крохмаль. Титрування йоду $Na_2S_2O_3$ проводять на холод, так як нагрівання може привести до часткової втрати йоду внаслідок випаровування, а також нагрівання зменшує чутливість йодкрохмальної реакції.

Застосування йодометрії:

- 1) визначення відновників: As (III), Sb (III), Sn (II), H_2S – титрують безпосередньо розчином I_2

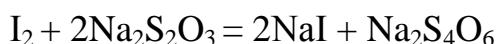


- 2) органічні сполуки визначають зворотним титруванням: формальдегід, сахара, ацетон, спирти та інше.



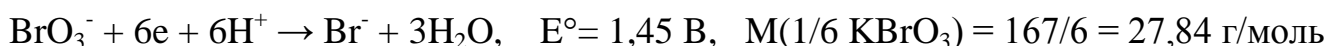
Визначення проводять у лужному розчині, надлишок I_2 відтитрують після підкислення.

- 3) Окисники визначають замісним титруванням – додають KI, I_2 який утворився, відтитрують $Na_2S_2O_3$



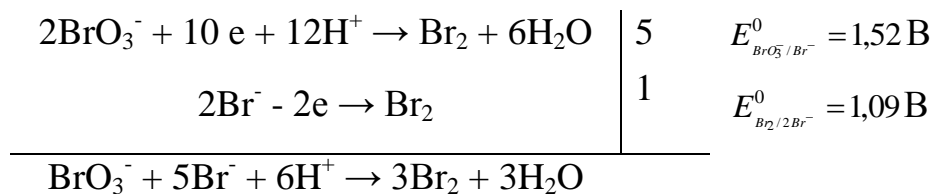
11.7.4. Броматометрія

У броматометрії застосовують робочий розчин $KBrO_3$, який готують за точною наважкою його кристалічної солі, титр розчину бромату іноді перевіряють йодометричним методом.



За цією реакцією визначають відновники.

Бромат-іони в кислому середовищі в присутності бромід-іонів виділяють вільний бром:



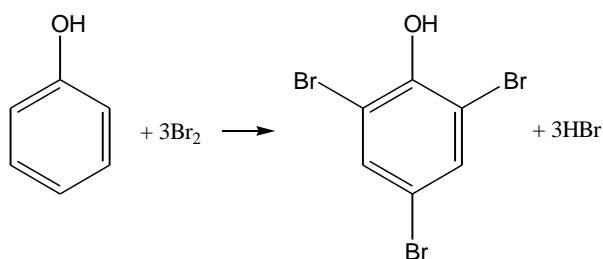
Розчин, який містить бромат- і бромід-іони, в кислому середовищі веде себе як розчин броду і застосовується для визначення:

1) відновників (As(III), Sb(III), Sn²⁺, N₂H₄ та ін.)



(титрування проводять при 70°C індикатор – метиловий оранжевий, титрують до знебарвлення);

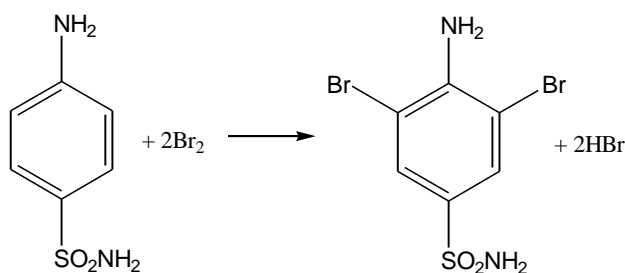
2) похідних ароматичних амінів і фенолів



$$1/z(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})=1/6$$

фенол

трибромфенол

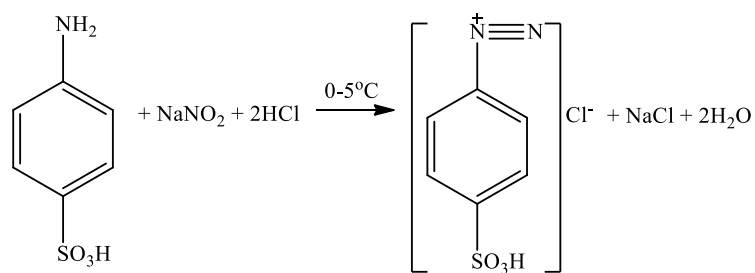


$$1/z(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S})=1/4$$

стрептоцид

11.7.5. Нітритометрія

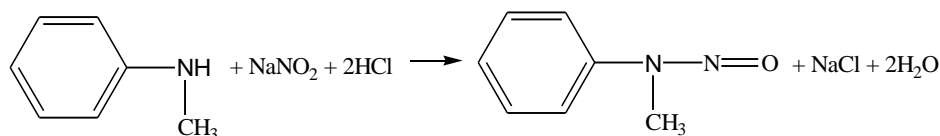
Метод базується на окиснювально-відновних і діазотуючих властивостях азотистої кислоти. Робочий розчин – NaNO₂ (готують як вторинний стандартний розчин). Точну концентрацію нітриту натрію встановлюють за сульфаніловою кислотою:



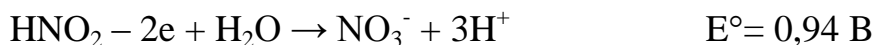
Більшість нітритометричних визначень базується на реакціях діазотування первинних ароматичних амінів:



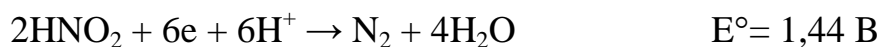
і нітרוзуванні вторинних амінів:



Нітрит-іони в залежності від умов проявляють окиснювальні або відновні властивості. H_2O_2 , $KMnO_4$, активний хлор в хлорному вапні, церій (IV) і інші окисники окиснюють нітрит-іони до нітрат-іонів:

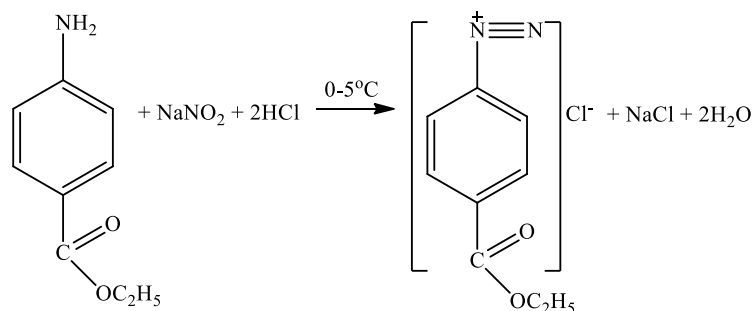


Відновники, наприклад сульфамінова кислота, відновлюють NO_2^- до N_2 (N_2O):



В методі використовують внутрішні (дифеніламін, тропеолін 00, сафранін як індивідуально, так і в суміші з метиленовим синім) і зовнішні індикатори (йодкрахмальний папір).

Нітритометричний метод аналізу широко застосовують для визначення багатьох фармацевтичних препаратів, які містять ароматичну аміногрупу: новокаїну, сульфаніламідних препаратів, *p*-амінобензойної кислоти та її похідних.



Умови нітритометричних визначень похідних ароматичних амінів:

- 1) титрування в багатьох випадках виконують при низькій температурі $0 - 10^\circ C$ і в присутності подвійного надлишку HCl ;

- 2) для прискорення реакції діазотування додають каталізатор – кристалічний KBr, титрують повільно, при енергійному перемішуванні, поблизу точки еквівалентності зі швидкістю 1 крапля в хвилину;
- 3) перевагу надають внутрішнім індикаторам.

11.8. Індикаторна помилка окисно-відновного титрування

Індикаторна помилка виникає, якщо E°_{Ind} не співпадає з $E_{\text{т.е.}}$ або не попадає в інтервал стрибка титрування.

Приклад: $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, $E_{\text{т.е.}} = 1,4\text{В}$, $E^{\circ}_{\text{ФАК}} = 1,08$, де ФАК - фенілантранілова кислота

При $E^{\circ}_{\text{Ind(ox)/Ind(red)}} < E_{\text{т.е.}}$ відновник недотитровано. У розчині залишаються недотитровані іони Fe^{2+}

$$E^{\circ}_{\text{ФАК}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \lg \frac{f}{1-f},$$

Де f – частка відтитрованого Fe^{2+} , $(1-f)$ – частка недотитрованого Fe^{2+} , тобто

$$1,08 = 0,77 + 0,059 \lg \frac{f}{1-f} \cdot \lg \frac{f}{1-f} = \frac{1,08 - 0,77}{0,059} = 5,25$$

$$\frac{1-f}{f} - \text{це відносна помилка, } \lg \frac{1-f}{f} = -5,25; \frac{1-f}{f} = 10^{-5,42};$$

$$\text{ППТ} = \frac{1-f}{f} \cdot 100\% = 10^{-3,25} = 0,00056. \text{ Тобто з ФАК можна титрувати}$$

перманганатом.

При $E^{\circ}_{\text{Ind(ox)/Ind(red)}} > E_{\text{т.е.}}$ розчин буде перетитровано.

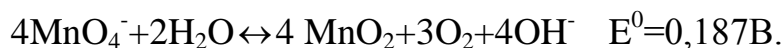
$$E^{\circ}_{\text{Ind(ox)/Ind(red)}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} (\text{титрант}) + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f-1}{f}, \text{ ППТ} = \frac{f-1}{f}$$

11.9. Лабораторні роботи

11.9.1. Приготування та стандартизація робочого розчину KMnO_4

Приготування розчину KMnO_4 . Калій перманганат не задовольняє вимогам вихідних речовин і тому приготувати його робочий розчин, виходячи з наважки, немає можливості. Препарат KMnO_4 завжди містить домішки MnO_2 і інших продуктів його відновлення.

Розчини KMnO_4 нестійкі, так як має місце реакція:



Швидкість цієї реакції дуже мала, її прискорюють кислоти, основи, солі мангану(II) і, особливо, MnO_2 , а також нагрівання і дія світла.