

(4 години) **Метод окислення – відновлення.** **Оксидиметрія.**

Метод окислення – відновлення – це об'ємно – аналітичний, титрометричний метод між стандартним розчином і визначальною речовиною. В основі цього методу лежать окислювально – відновні реакції. Для кількісного аналізу можуть бути використані окислювально – відновні реакції, які ідуть до кінця з достатньою швидкістю та мають постійне відношення мас між окислювачем та відновником.

Стандартними розчинами в оксидиметрії є розчини окисників та відновників. За допомогою стандартних, титрованих розчинів окисників визначають кількісний вміст відновників (наприклад : іони Fe^{2+} , Mn^{2+} в їх солях). І навпаки. За допомогою стандартних розчинів відновників визначають кількісний вміст окисників (наприклад : Fe^{3+} , Cu^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cl^- , Br^-).

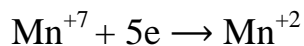
Методи оксидиметрії застосовуються для кількісного визначення окисників та відновників при дослідженні харчових продуктів на вміст дубільних речовин, нітратів, щавелової кислоти, кальція.

В залежності від того який стандартний розчин застосовується методи бувають : перманганатометрія, йодометрія, хроматометрія.

Коефіцієнти в рівняннях реакцій окислення – відновлення визначають співвідношення мас окисника та відновника, їх розраховують за кількістю відданих чи прийнятих електронів.

Грам – еквівалент окисника та відновника визначають діленням молекулярної маси відповідно на кількість відданих чи прийнятих електронів.

Наприклад : $\text{K}^+\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^{-2} \rightarrow \text{Mn}^{+2}\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$

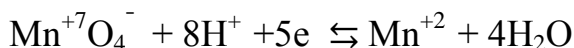


$$E_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4} / 5$$

Метод перманганатометрії.

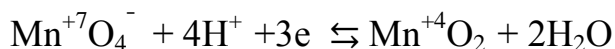
Це метод оксидиметрії, при якому робочим стандартним розчином є KMnO_4 – перманганат калію. Окислювальна здібність перманганату калію залежить від умов, в яких відбувається реакція.

В кислому середовищі . MnO_4^- приєднує 5 електронів, відновлюється до Mn^{+2}



В цих умовах $E_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4} / 5 = 158,04 / 5 = 31,608$

В лужному середовищі. MnO_4^- приєднує 3 електрони, відновлюється в Mn^{+4}O_2



В цих умовах $E_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4} / 3 = 52,68\text{Г}$

В нейтральному $\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^-$ відновлюється до $\text{Mn}^{+6}\text{O}_3^{2-}$



$$E_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4} / 1 = 158,04\text{Г}$$

Практично окислення перманганатом проводять у кислому середовищі, бо в лужному і нейтральному виділяється MnO_2 темно – бурого кольору, що затрудняє визначення кінця реакції.

Для підкислення використовують сульфатну кислоту, KMnO_4 буде не тільки робочим розчином, а і індикатором. $\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^-$ дають червоно – фіолетовий колір, а при відновленні під час титрування знебарвлюються, бо переходять в іони Mn^{+2} . Обезбарвлення буде іти до тих пір доки в розчині є відновник, як тільки він окислиться і при найменшому надлишку $\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^-$ з'явиться рожеве забарвлення розчину. Робочий розчин готується 0.1н, але краще 0.05н. Окислення іде повільно тому розчин нагрівається.

Операції перманганатометрії:

1. Приготування стандартного розчину KMnO_4 . (Окисник) Точний розчин з наважки приготувати не можливо тому що, KMnO_4 має домішки диоксиду марганцю. Тому розчин готують приблизно потрібної концентрації.
2. Установчою речовиною використовують щавелеву кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3. Готують не 0.1н, а 0.05н розчин KMnO_4
4. Титрування відбувається в кислому середовищі (H_2SO_4). Тому для розрахунків беруть:
 $E_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4} / 5 = 158,04 / 5 = 31,61$
5. Розраховують наважку для приготування наприклад 250мл 0.05н KMnO_4 .

В 1000мл 0.05н розчину - $31,61 \cdot 0,05\text{Г}$ KMnO_4
250мл - X KMnO_4

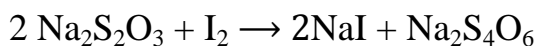
$$X = 250 \cdot 31,61 \cdot 0,05 / 1000 = 0,3951\text{Г.}$$

Йодометрією можна визначати як відновники так і окисники.

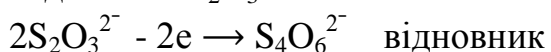
Робочим розчином є розчин йоду I_2 і розчин тіосульфату натрію $Na_2S_2O_3$.

Визначення відновників.

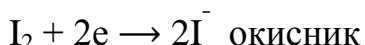
Проводять прямим титруванням їх розчином йоду. Прикладом прямого титрування є визначення тіосульфату.



Відновник $S_2O_3^{2-}$ окислюється:



Окисник I_2 відновлюється :



При титруванні тіосульфату йодом буре забарвлення зникає. Тому точку еквівалентності визначають за допомогою індикатора – крохмалю, який йод забарвлює в синій колір.

Але пряме титрування йодом застосовують не завжди, бо реакція протікає дуже повільно, при цьому йод не встигає прореагувати з відновником і забарвлює крохмаль раніше точки еквівалентності. Тому при визначенні відновників застосовують метод зворотнього титрування. При зворотньому титруванні до певної кількості відновника додають відміряний об'єм робочого розчину йоду, взятий в надлишку. При цьому частина йоду витрачається на окислення – відновлення, а той надлишок що залишився відтитрують розчином тіосульфату натрію у присутності крохмалю. Кінець реакції визначають за зникненням синього забарвлення.

При йодометричних визначеннях окислювачів може виникнути значна помилка внаслідок окислення крохмалю йодом. Реакція проходить досить повільно, але при тривалій дії йоду на крохмаль частина йоду витрачатиметься на цю побічну реакцію і результати визначення будуть невірними. Крім того, у кислому розчині крохмаль поступово гідролізується, що також призводить до помилки. Тому титрування йоду тіосульфатом спочатку ведуть, не добавляючи індикатора; розчин крохмалю доливають перед кінцем титрування, щоб по можливості зменшити час, протягом якого крохмаль і вільний йод перебувають разом в одному розчині.