*Окислительно-восстановительные реакции в аналитической химии.*

Характерной особенностью реакций окисления – восстановления является переход электронов между реагирующими частицами. Частицу, принимающую электрон, называют *окислителем,* а отдающую электрон *- восстановителем*. Например, в реакции

|  |  |
| --- | --- |
| Fe2+ + Ce4+ = Fe3+ + Ce3+ | (3.19) |

электроны от Fe2+ переходят к Се4+, в результате чего степень окисления (и положительный заряд) иона церия уменьшается, а иона железа увеличивается. Ион Се4+ в данном случае является окислителем, а ион Fe2+ – восстановителем. Таким образом, процесс окисления одного вещества оказывается неразрывно связанным с восстановлением другого, поэтому реакции этого типа называются *окислительно-восстановительными.*

Каждую окислительно-восстановительную реакцию можно представить как сумму двух полуреакций, одна из которых отражает превращения окислителя, а другая – восстановителя. Например, в реакции (3.19) уравнение полуреакции с окислителем имеет вид

|  |  |
| --- | --- |
| Се4+ + *е-* = Се3+ | (3.20а) |

а с восстановителем

|  |  |
| --- | --- |
| Fe2+ = Fe3+ + *e-* | (3.20б) |

Суммирование (3.20) даёт уравнение химической реакции (3.19). Вполне понятно, что при суммировании необходимо предусмотреть, чтобы в соответствии с законом электронейтральности раствора число электронов, отдаваемых восстановителем, было точно равно числу электронов, принимаемых окислителем. На этом основан, в частности, *электронно-ионный метод* подбора коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях, наиболее наглядный и универсальный. Если в результате реакции происходит перестройка сложной многоатомной частицы, содержащей, например, атомы кислорода (MnO4-, H2O2 и т. д.), для уравнивания числа атомов в уравнение полуреакции в качестве участника процесса могут быть включены ионы водорода, гидроксид-ионы или молекулы воды. Если реакция происходит в кислой среде, в уравнение реакции можно включать ионы Н+, если в щелочной – ОН- ионы.

Найдём стехиометрические коэффициенты уравнения реакции окисления Fe2+ в кислой среде перманганатом:

|  |
| --- |
| Fe2+ + MnO4- → Fe3+ + Mn2+ |

Окислитель Mn4- в результате реакции превращается в ион Mn2+:

|  |
| --- |
| MnO4- → Mn2+ |

Чтобы уравнять число атомов в обеих частях уравнения, в левую часть полуреакции вводим 8Н+, тогда в правой части следует записать 4Н2О:

|  |
| --- |
| MnO4- + 8H+ = Mn2+ + 4H2O |

Для уравнивания числа зарядов в левую часть следует ввести 5 электронов

|  |  |
| --- | --- |
| MnO4- + 8H+ + 5*e*- = Mn2+ + 4H2O | (3.21) |

Как видно, для определения числа принятых электронов не потребовалось никаких сведений о степени окисления, валентности и т. п. характеристиках реагирующих частиц. Полуреакция с Fe2+ в данном случае не отличается от (3.21). Чтобы уравнять число отдаваемых и принимаемых электронов, коэффициенты полуреакции (3.21) необходимо умножить на 5:

|  |  |
| --- | --- |
| 5Fe2+ = 5Fe3+ + 5*e*- | (3.22) |

При суммировании (3.22) и (3.23) получаем

|  |  |
| --- | --- |
| MnO4- + 5Fe2+ + 8H+  = Mn2+ + 5Fe3+ + 4H2O | (3.23) |

Обычно уравнения полуреакции записывают непосредственно одно под другим, и справа от уравнений за вертикальной чертой указывают поправочный множитель, на который следует умножить стехиометрические коэффициенты полуреакции, чтобы уравнять число отдаваемых и принимаемых электронов. В рассмотренном примере эта запись будет иметь вид

|  |  |
| --- | --- |
| MnO4- + 8H+ + 5*e*- = Mn2+ + 4H2O | 1 |
|  |  |
| Fe2+ = Fe3+ + *e*- | 5 |
|  |  |
| MnO4- + 5Fe2+ + 8H+  = Mn2+ + 5Fe3+ + 4H2O | |

Наибольшее практическое применение нашли методы окислительно-восстановительного титрования с применением в качестве титрантов растворов окислителей.

В титриметрических методах, основанных на реакциях окисления-восстановления, для обнаружения конечной точки титрования используют следующие приёмы:

Исчезновение или появление окраски титранта или тируемого вещества;

специфические и окислительно-восстановительные индикаторы;

инструментальные методы (например, потенциометрическое титрование).

Так, при титровании раствора KMnO4 окончание титрования определяют по появлению розового окрашивания при появлении одной лишней капли избытка титранта.

В качестве специфического индикатора можно отметить, например, крахмал, образующий с иодом тёмно-синее соединение.

Окислительно-восстановительные (редокс-) индикаторы – в основном органические соединения, способные к окислению или восстановлению. Их окисленная и восстановленная формы имеют разные окраски. Индикаторами этого типа являются, например, дифениламин, фенилантраниловая, салициловая кислоты и др.