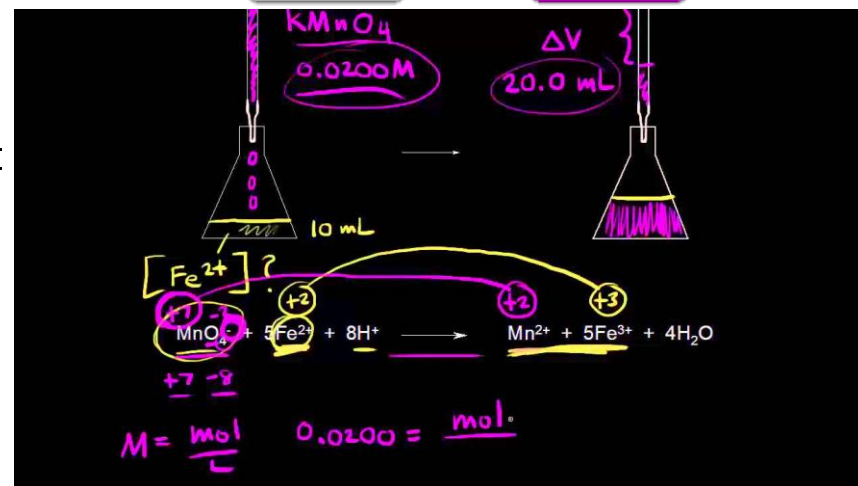
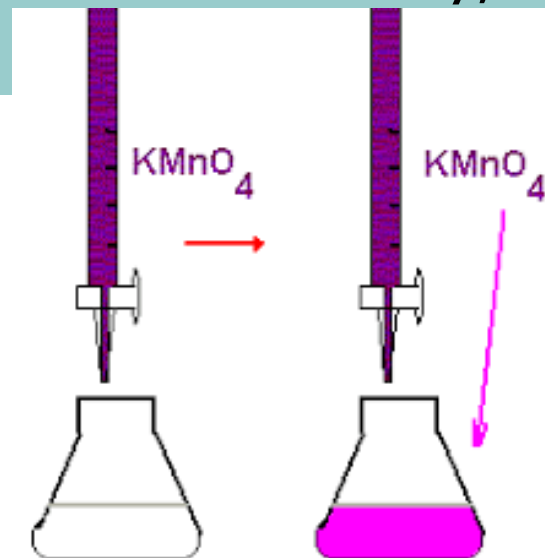
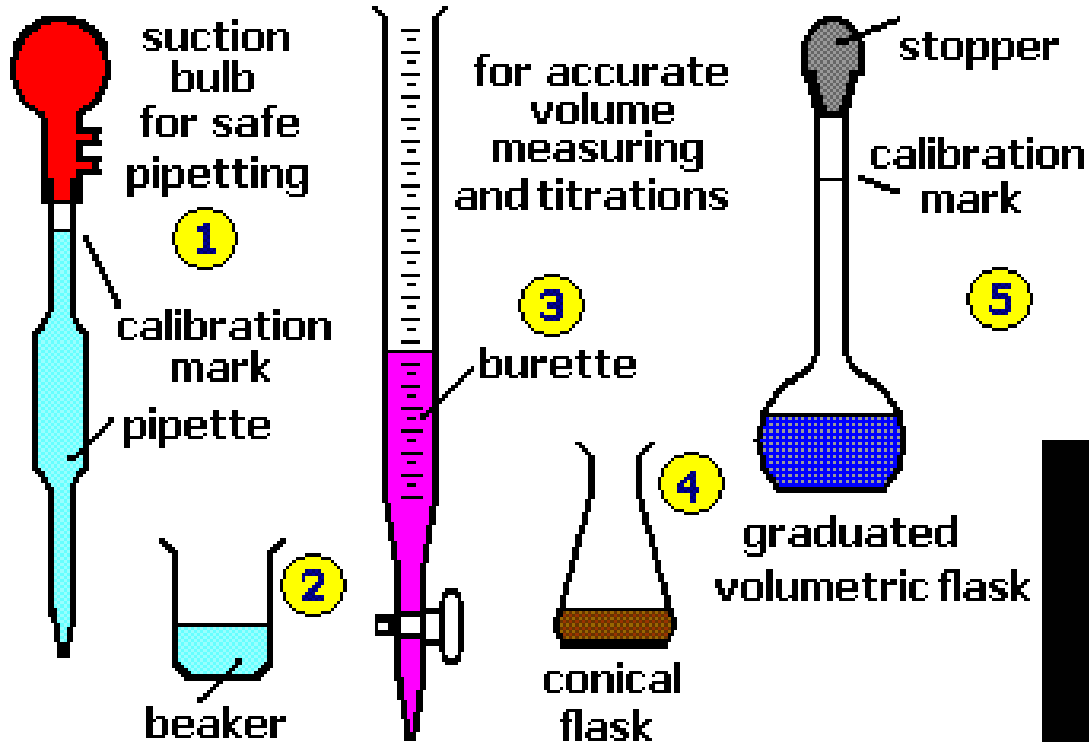


OXIDATION-REDUCTION (REDOX) TITRATIONS

Rubin Gulaboski

Faculty of Medical Sciences, Goce Delcev University, Stip
MACEDONIA



ОКСИДО-РЕДУКЦИСКИ ТИТРАЦИИ

titrant

Ce⁴⁺ titrant

Квантитативни
аналитички методи

Титрации

analyte

redox indicator

Fe²⁺

redox indicator

Киселинско-базни

таложни

комплексометриски

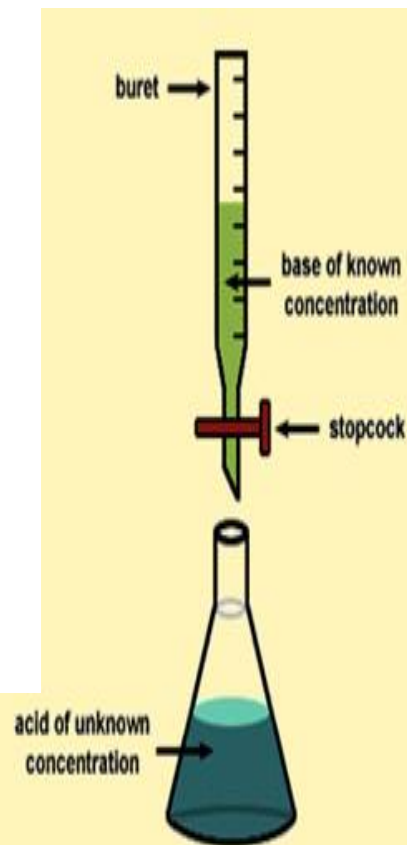
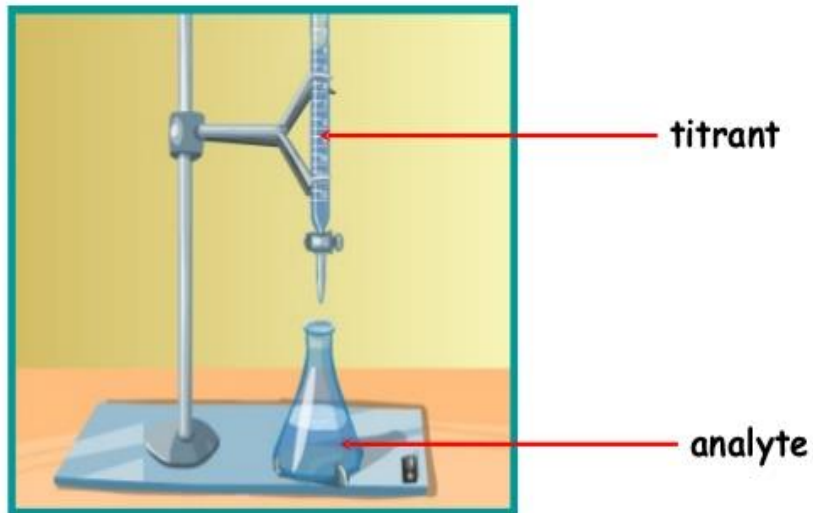
редокс

титрации	примери
Ацидо-базни	Определување на аспирин
комплексометриски	Тврдина на вода (Calcium и magnesium)
таложни	Хлориди (Cl^-) во вода
редокс	Определување на пероксид (H_2O_2)

	титрации	аналит	титрант	Индикатор
киселинско базни	Опредељување на аспирин во таблети	аспирин	NaOH	Phenolphthalein
комплексометри ски	Тврдина на вода (Ca ²⁺ i Mg ²⁺)	Calcium and magnesium (Ca ²⁺ , Mg ²⁺)	EDTA	Eriochrome black T Murexide
таложни	Опредељување на хлориди (Cl ⁻) во вода	хлориди	AgNO ₃ (сребро нитрат	Mohr, Volhard, Fajans
Redox	Водороден пероксид(H ₂ O ₂)	Водороден пероксид (H ₂ O ₂)	KMnO ₄	Нема индикатор

ВОЛУМЕТРИСКИ ТИТРАЦИИ -----ПРИНЦИПИ

Titration apparatus



Со „два збора„-ШТО Е СУШТИНАТА НА ВОЛУМЕТРИСКИТЕ ТИТРАЦИИ?

- при титрирање на некој **АНАЛИТ** (тој е во раствор во ерленмаер) Чија **концентрација НЕ ЈА ЗНАЕМЕ**, со **СТАНДАРДЕН РАСТВОР НА ТИТРАНТ-супстанца** чија **концентрација ЈА ЗНАЕМЕ** и **СЕ НАОЃА ВО БИРЕТА**, СЕ СЛУЧУВА **ХЕМИСКА РЕАКЦИЈА** помеѓу **АНАЛИТОТ** И **ТИТРАНТОТ**:
- пишуваме и **ИЗЕДНАЧУВАМЕ ХЕМИСКА РАВЕНКА ЗА ТАА РЕАКЦИЈА**
- ПРАВИМЕ **ОДНОС** на **$n(\text{analyte})/n(\text{titrant})$** , а тој однос е **Односот на СТЕХИОМЕТРИСКИТЕ КОЕФИЦИЕНТИ** од **ИЗЕДНАЧЕНАТА ХЕМИСКА РАВЕНКА** за реакцијата на **АНАЛИТОТ** И **ТИТРАНТОТ!!**
- Пресметувавме **$n(\text{analyte})$** од тој однос на **стехиом. коефициенти** Аналит/титрант, а **$n(\text{titrant})$** ќе го добиеме како производ

$$n(\text{титрант}) = c(\text{титрант}) \times V(\text{титрант потрошен за титрација})$$

...и на крај од производот **$m(\text{аналит}) = n(\text{analyte}) \times M(\text{analyte})$**
Ја добиваме **МАСАТА НА АНАЛИТОТ**



Титрациите може да бидат:

- Директни титрации
- Индиректни титрации
- Реверзни (повратни титрации)
- Јодометриски титрации

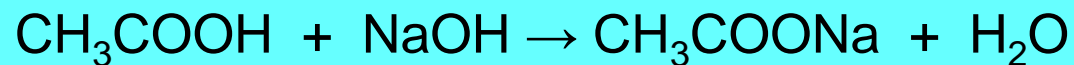
Директна титрација

аналит + титрант → продукти

Непозната конц.

Позната конц.

пример: определување на оцетна киселина



РЕДОКС ТИТРАЦИИТЕ СЕ КЛАСИФИЦИРААТ СПОРЕД ПРИРОДАТА НА УПОТРЕБЕНИОТ ТИТРАНТ.

1) Перманганометриски титрации: ТИТРАНТ
 KMnO_4

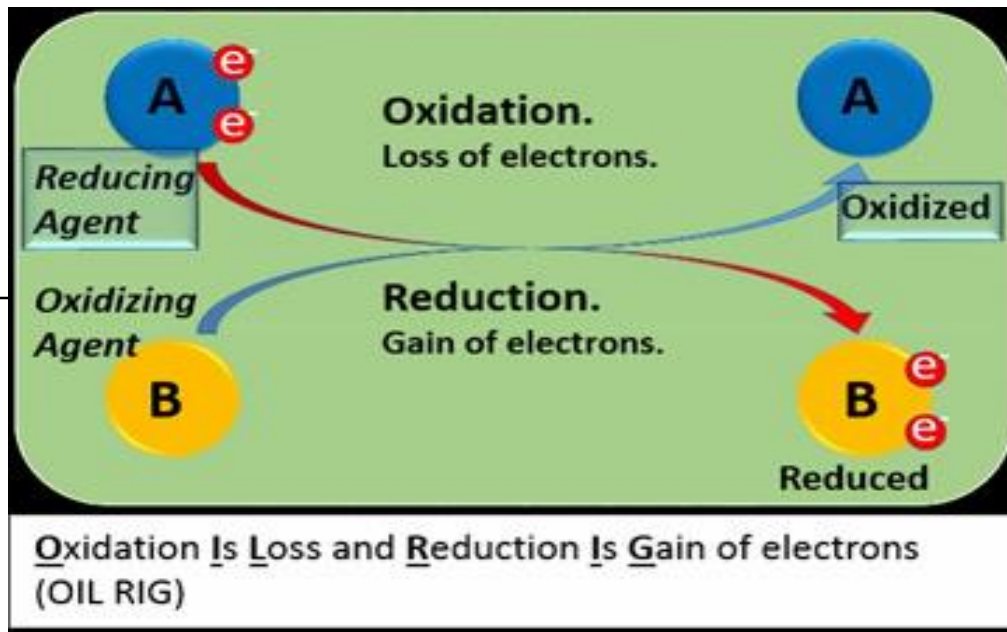
2) БИХРОМАТОМЕТРИСКИ ТИТРАЦИИ: титрант
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

3) Титрации со употреба на (I_2)

- јод**И**метрија
- Јод**О**метрија

Титрациите со употреба на јод како титрант или титрации каде јод се креира како продукт, се широко

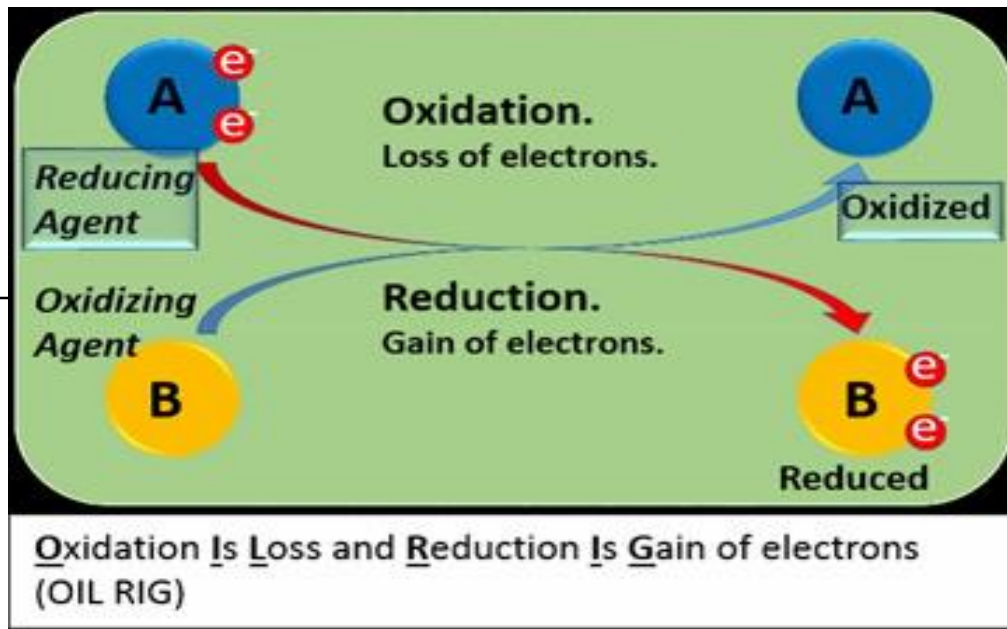
Применети во аналитичката хемија



РЕДУКЦИСКО СРЕДСТВО е елемент или соединение што **МОЖЕ ДА РЕДУЦИРА ДРУГ** елемент/соединение и е **ДОНОР НА ЕЛЕКТРОНИ** во една оксидо-редукциска реакција

Примери за редукциски средства:

Активни метали Na, Zn, Mg во ЕЛЕМЕНТАРНА СОСТОЈБА
NaH, CaH₂, и LiAlH₄.



ОКСИДАЦИСКО СРЕДСТВО е она што може да оксидира друг елемент или соединение- оксидациското средство е примач на електрони.

Примери за оксидациски средства:

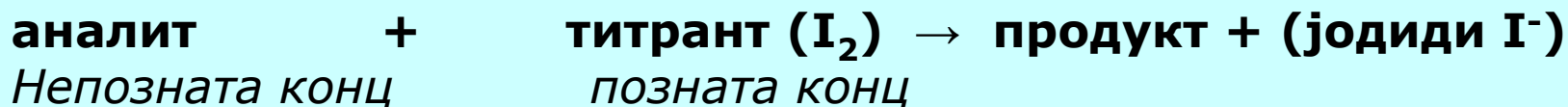
permanganate (MnO_4^-), chromate (CrO_4^{2-}), и dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), NaClO , (HNO_3), perhlorna kiselina (HClO_4), (H_2SO_4)

ТИТРАЦИИ СО ЈОД

јоДИметрија и јоДОметрија

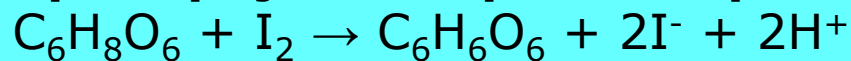
Кога едно редуциско средство што е **АНАЛИТ** се титрира **ДИРЕКТНО СО ЈОД I₂** (кога, значи, I₂ е титрант), методот се нарекува **јоДИметрија**.

Јодиметрија: титрација со само една реакција:



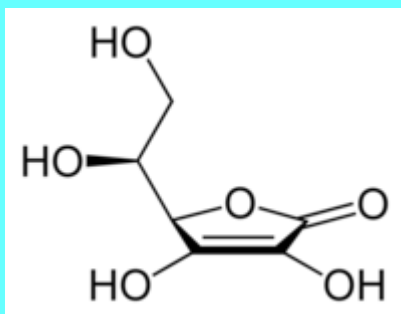
пример

пример: јодИметриско определување на Vitamin C

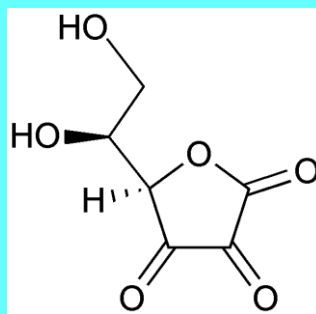


Јодот I₂ брзо ја оксидира (аскорбинска киселина) витамин C, C₆H₈O₆, при што се добива Дехидроаскорбинска киселина, C₆H₆O₆.

Ascorbic acid



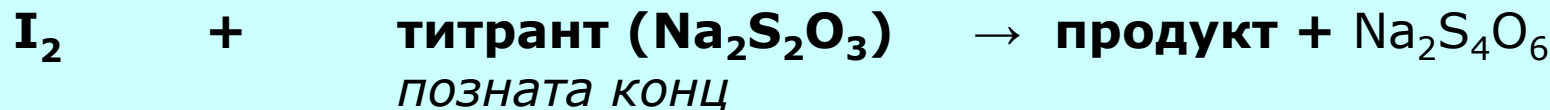
Dehydroascorbic acid



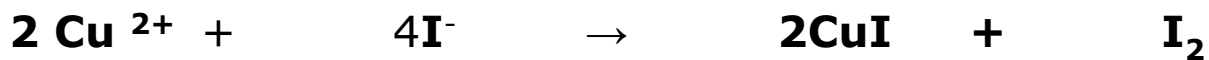
јодометрија, пак, е титрација на произведен јод (I_2) кога некој оксиданс се додава во раствор во кој има вишок на јодиди I^- (iodide) **точно познат волумен и позната концентрација**

Потоа, ЈОДОТ (I_2) се титрира со стандарден раствор на натриум тиосульфат $Na_2S_2O_3$.

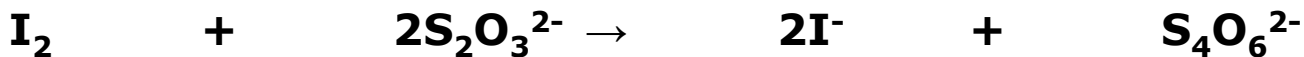
јодометрија: НЕ Е ДИРЕКТНА ТИТРАЦИЈА бидејќи има 2 реакции:



Пример: определување на бакар II јони



ANALIT so
nepoznata
koncentracija



Titrant тиосулфат
-standarden rastvor so
poznata koncentracija

јодиметриски титрации:

- a) Аналитот е РЕДУКЦИСКО СРЕДСТВО
- b) Една реакција
- c) Стандарден раствор за титрација во бирета: ЈОД(I₂)

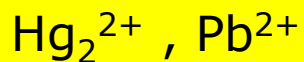
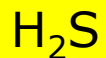
јодометриски титрации :

- a) Аналитот е оксидациско средство
- b) Има две реакции
- c) Стандарден раствор во бирета:
натриум тиосулфат Na₂S₂O₃

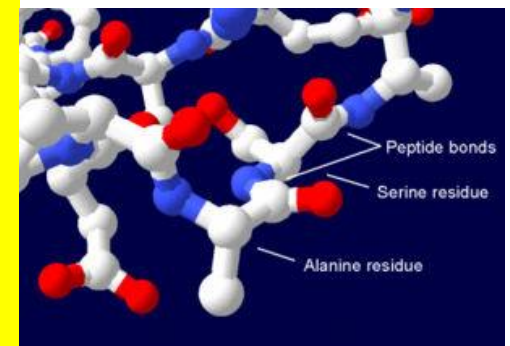
Аналитичка апликација:

јодиметриски титраци:

аналити што се анализираат (тие се редукциски средства)



ЦИСТЕИН, ГЛУТАТИОН, ГЛИКОЗА....



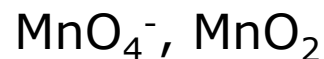
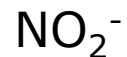
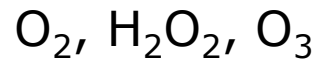
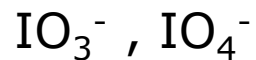
Section of a protein structure

Source: <http://en.wikipedia.org>

Аналитички апликации:

јодомерметриски титрации:

**Анализа на (аналити што имаат
оксидациско својства)**



Пример: ЈоДИ метриско определување на витамин С

АНАЛИТ: ВИТАМИН С

Титрант: Алкохолен раствор на ЈОД I₂

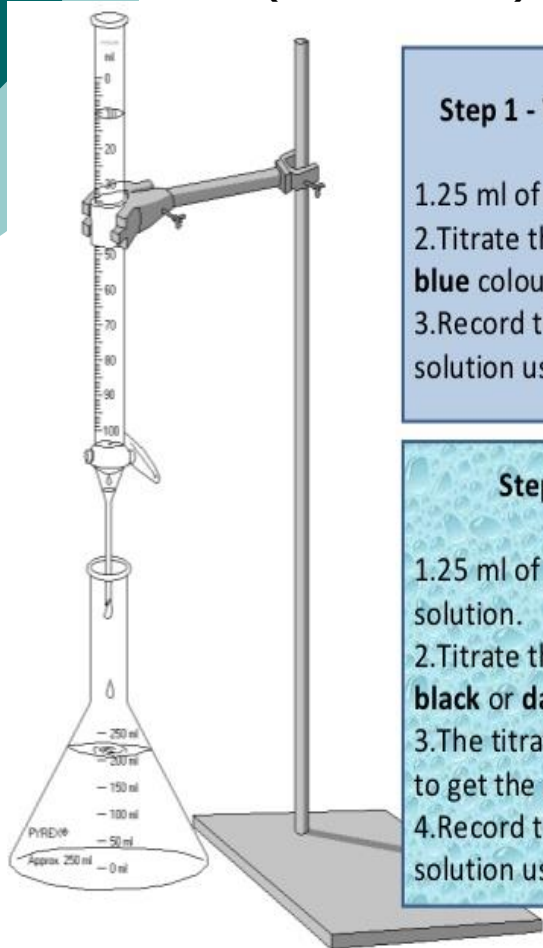
Индикатор: Скроб

Завршна точка на титрација: **Сино обојување-како резултат**

На комплекс на I₂ и СКРОБОТ

Реакција: C₆H₈O₆ + I₂ → C₆H₆O₆ + 2I⁻ + 2H⁺

n(vitamin C)/n(I₂) = 1/1

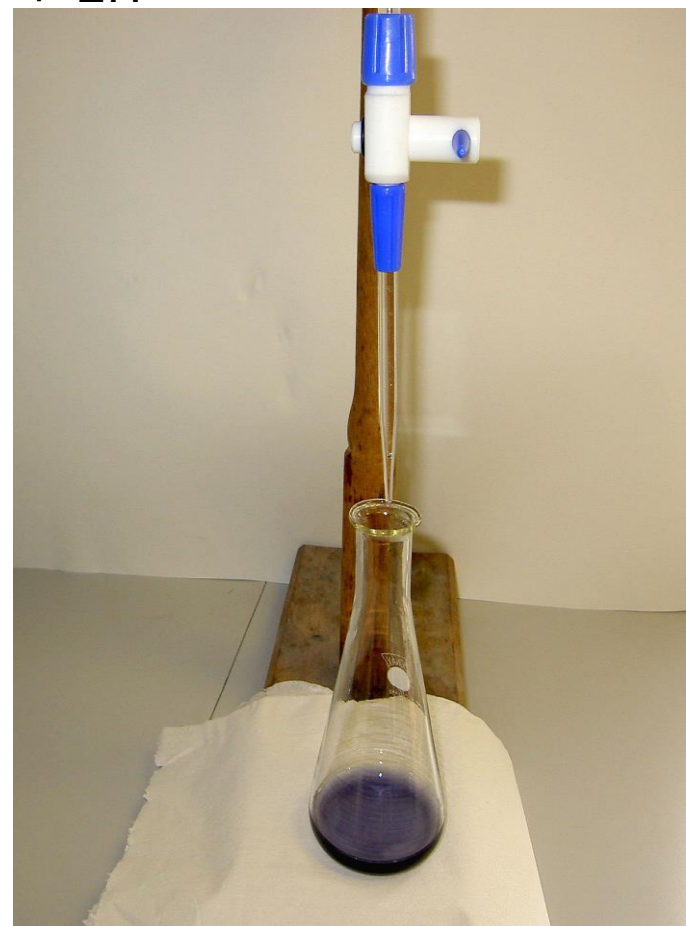


Step 1 - Titration of vitamin C standard solution (ascorbic acid):

- 1.25 ml of vitamin C + 10 drops of 1% starch solution.
2. Titrate the solution until end point reach (**light blue** colour is observed).
3. Record the initial and final volume of Iodine solution used.

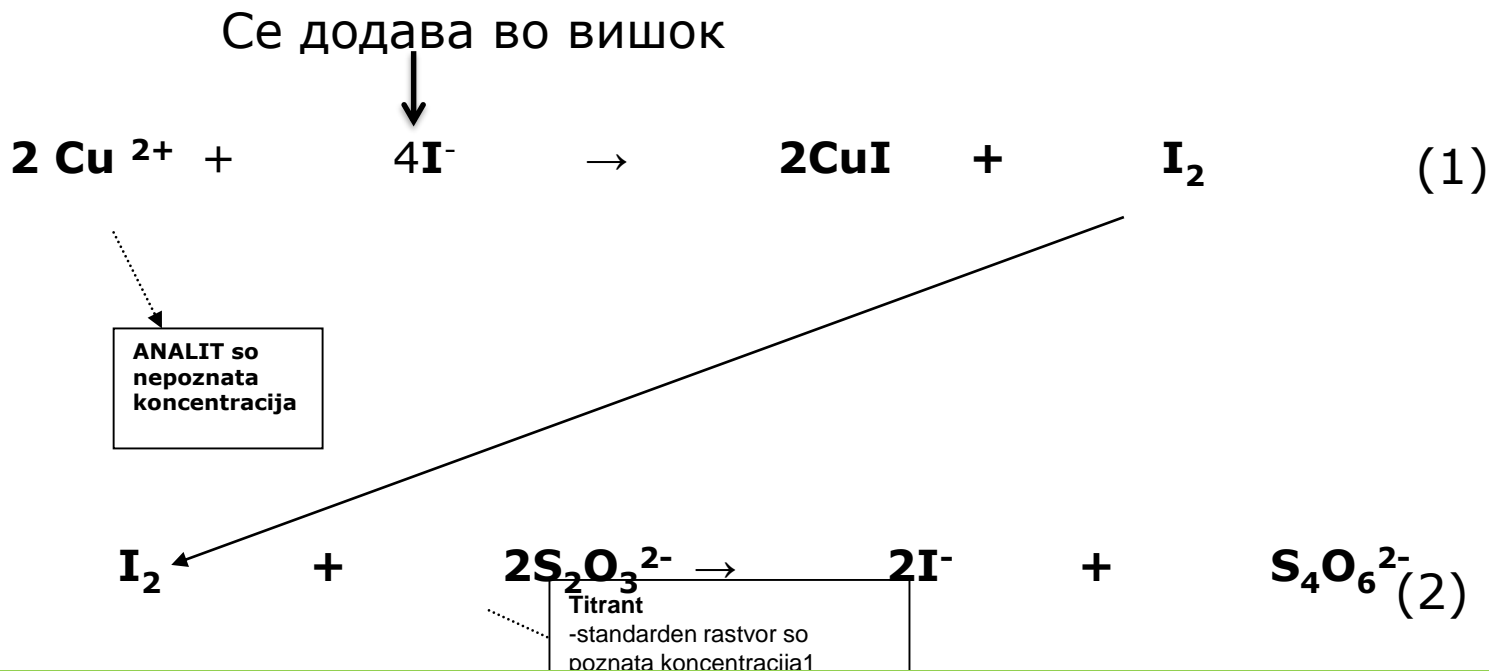
Step 2 - Titration of fruit juice samples (orange, blackcurrant, mango):

- 1.25 ml of juice sample + 10 drops 1% starch solution.
2. Titrate the solution until end point reach (**blue-black or dark brown** colour is observed)
3. The titration is repeated for another three times to get the average result.
4. Record the initial and final volume of Iodine solution used.



Пример: определување на бакар II јони со јодометрија-

...во ерленмаер додаваме вишок од NaI (точно познат волумен и позната концентрација на NaI), во раствор во кој се наоѓаат и бакар II јони (со непозната концентрација). При реакција на бакар II Јоните и јодидите се формира елементарен I₂, кој потоа се титрира со стандарден раствор на натриум тиосулфат



Од равенката (2): $n(\text{I}_2)/n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1/2$ или $n(\text{I}_2) = 1/2 \times n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$

Од равенката (1); $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{I}_2) = 2/1$ или $n(\text{Cu}^{2+}) = 2 \times n(\text{I}_2)$

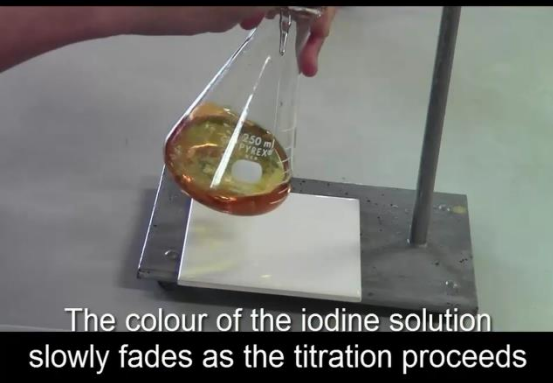
...со замена на $n(\text{I}_2) = 1/2 \times n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ во $n(\text{Cu}^{2+}) = 2 \times n(\text{I}_2)$ се добива дека

$$n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

Ili ...

$$m(\text{Cu}^{2+})/M(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

Завршна точка на титрација во **ЈОДОМЕТРИЈА**



The colour of the iodine solution slowly fades as the titration proceeds



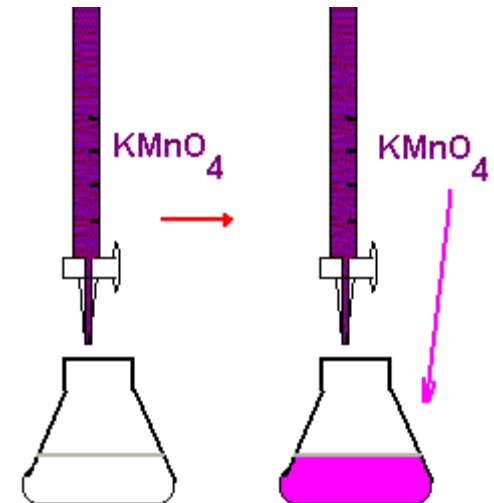
Пред завршна точка
На титрација-бојата на раствор
Е портокалова
Од ЈОДОТ

Веднаш по завршна точка
На титрација-бојата на раствор
Е БЕЗБОЈНА бидејќи целиот ЈОД
Е редуциран до ЈОДИДИ

Редокс Титрации

ПЕРМАНГАНОМЕТРИЈА

Оксидо-редукциски титрации
Железни јони и & перманганат



Што се прави со Оваа волуметриска метода?

Може, на пример, да се определи % на железни јони во примерок,
како резултат на реакција на
Размена на електрони помеѓу Fe^{2+} јоните и калиум перманганат (KMnO_4)

-Може да се определи концентрација на водород пероксид

Може да се определи концентрација на Бакар I јони

.....

На која реакција се темели
Оваа метода?



5 Fe^{2+} јони се оксидираат со 1 MnO_4^- перманганатни јони и се добиваат 5 Fe^{3+} јони.

Или претворено во МОЛОВИ:

5 молови на Fe^{2+} јони се оксидираат со 1 mol MnO_4^- јони, при што се добиваат 5 mol-а Fe^{3+} јони.

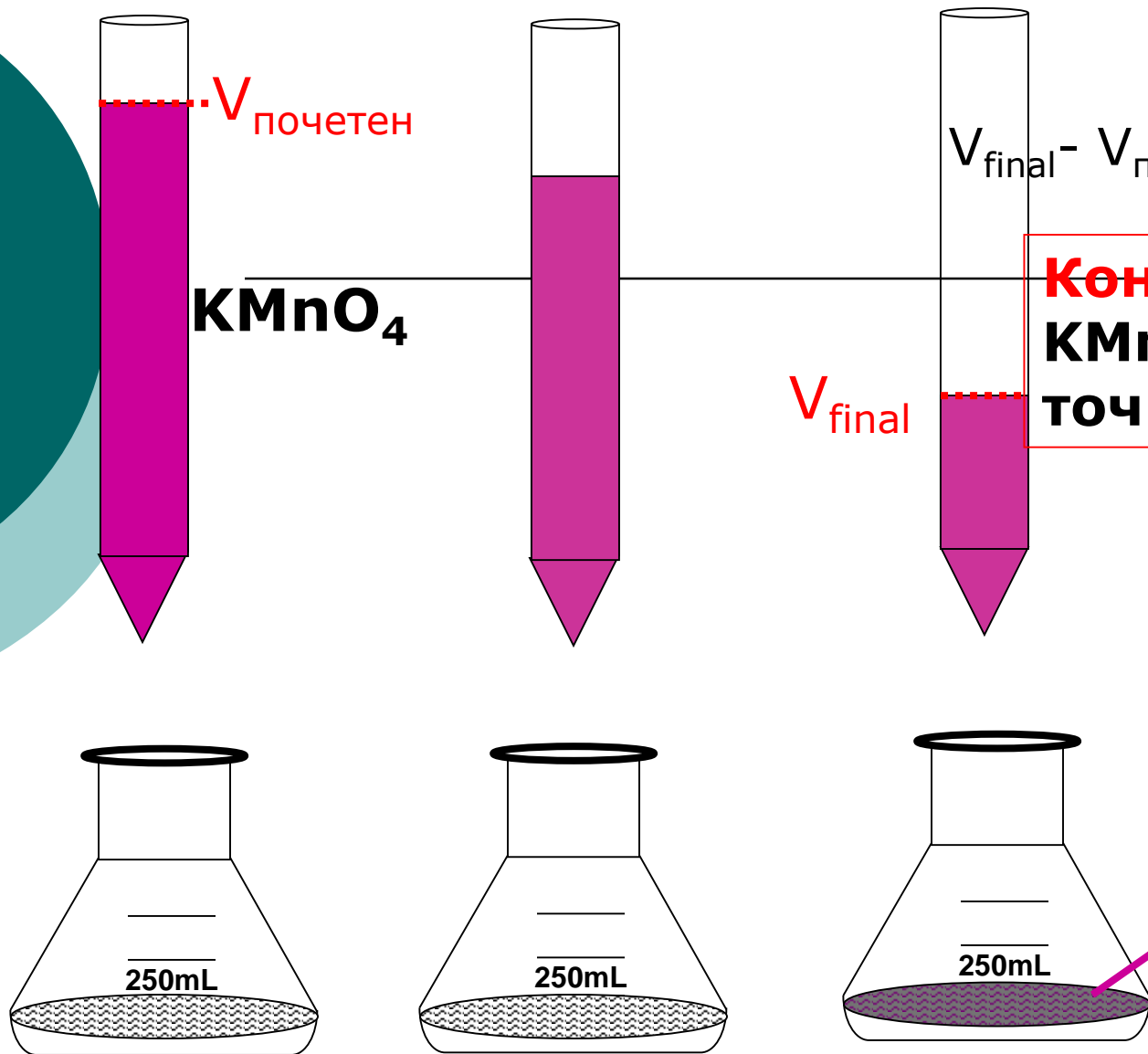
Математички

Запишано

од равенката произлегува
дека



$$n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \times n(\text{MnO}_4^{-})$$



$$V_{\text{final}} - V_{\text{почетен}} = V_{\text{употребен}} \text{ (во mL)}$$

Концентрацијата на KMnO_4 МОРА да се знае ТОЧНО.

Завршна точка
 На титрација:
 Слабо розово
 обојување

$$V_{\text{KMnO}_4 \text{ употребено}} \text{ (in L)} = \frac{V_{\text{употребено}} \text{ (во mL)}}{1} \times \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}}$$

молвитена MnO_4^- = конц.на MnO_4^- $\times V_{KMnO_4}$ употребен (во L)

молви Fe^{2+} = 5 \times [молви MnO_4^-]

маса of Fe^{2+} = $\frac{55.85 \text{ g / mol } Fe^{2+}}{\quad}$ \times молви of Fe^{2+}

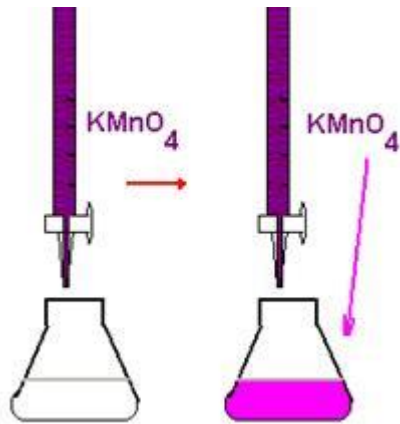
Проблеми со KMnO_4

Тој е нестабилен на светлина и се распаѓа до:



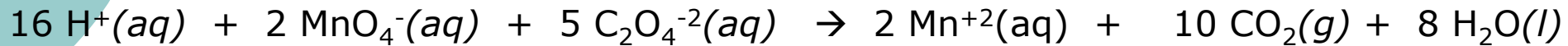
Значи-МОРА ДА ЈА ЗНАЕМЕ ТОЧНАТА КОНЦЕНТРАЦИЈА НА KMnO_4
И за таа цел правиме стандардизација на KMnO_4
со примарен стандард-ОКСАЛНА КИСЕЛИНА $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Титрација на оксалати со KMnO_4



Примарен стандард

Секундарен стандард



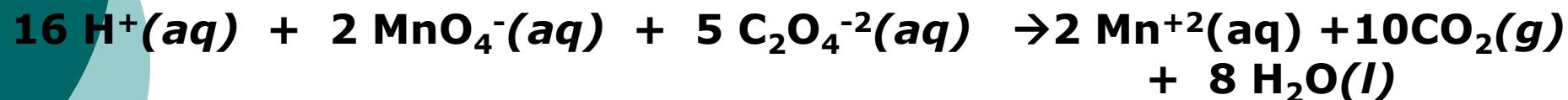
Запамти: Оваа метода функционира во КИСЕЛА СРЕДИНА и СО ЗАГРЕВАЊЕ НА РАСТВОР-„ТОПЛА ТИТРАЦИЈА,,. Притоа, Во ЕРЛЕНМАЕР ставаме ОКСАЛНА КИСЕЛИНА со позната Коцентрација и познат волумен, а титрираме со KMnO_4

Од равенката погоре гледаме дека

....5 оксалатни $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ јони се оксидираат со 2 перманганатни MnO_4^- јони

---завршна точка на титрација е Обојување слабо розево на раствор

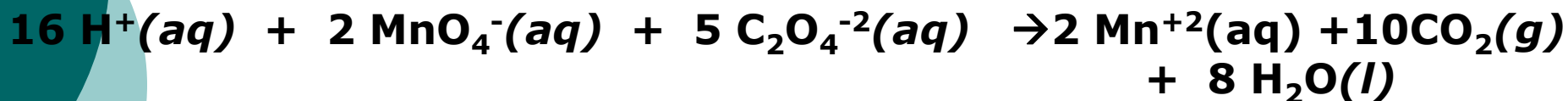
Титрација на оксалати со KMnO_4



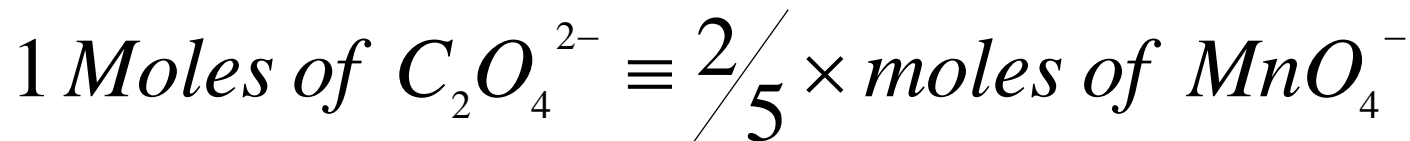
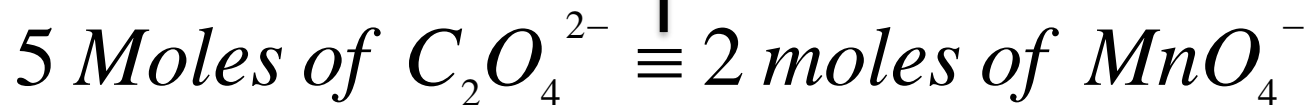
Значи равенката ни кажува дека:

5 мола $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ оксалатни јони се оксидираат со 2 mol-а MnO_4^-
И даваат 10 moles CO_2 .

Заклучок од равенката



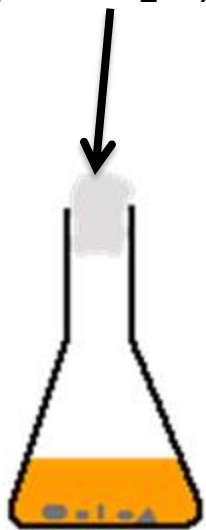
Овој знак „ \equiv “ е
„се еквивалентни на“



БИХРОМАТСКИ ТИТРАЦИИ-РЕДОКС ТИТРАЦИИ

Определување со ТИТРАНТ-Калиум БИХРОМАТ- -стандарден раствор со портокалова боја

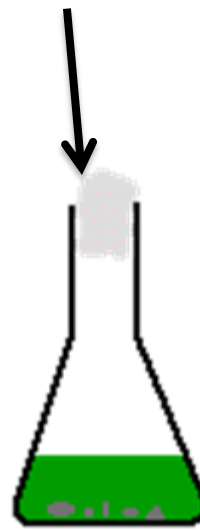
Определувањето на железо II јоните со оваа метода се базира на реакцијата (исто во СИЛНО КИСЕЛА СРЕДИНА!)



Oxidation state = +6



Завршна точка на титрација-
Промена на боја на
растворот
Од зелена во портокалова
При вишок $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



Oxidation state = +3



- 1. Rubin Gulaboski**, Theoretical contribution towards understanding specific behaviour of “simple” protein-film reactions in square-wave voltammetry”, *Electroanalysis*, 31 (2019) 545-553.
- 3. V. Mirceski, D. Guziejewski, L. Stojanov, Rubin Gulaboski**, Differential Square-Wave Voltammetry, *Analytical Chemistry* 91 (2019) 14904-14910 <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.analchem.9b03035>.
- 4. Rubin Gulaboski, P. Kokoskarova, S. Petkovska**, Time independent methodology to assess Michaelis Menten constant by exploring electrochemical-catalytic mechanism in protein-film cyclic staircase voltammetry, *Croat. Chem. Acta*, 91 (2018) 377-382.
- 5. Rubin Gulaboski, I. Bogeski, P. Kokoskarova, H. H. Haeri, S. Mitrev, M. Stefova, Marina, J. Stanoeva-Petreska, V. Markovski, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl**, *New insights into the chemistry of Coenzyme Q-0: A voltammetric and spectroscopic study.* *Bioelectrochemistry* 111 (2016) 100-108.
- 6. Rubin Gulaboski, V. Markovski, and Z. Jihe**, *Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features,* *Journal of Solid State Electrochemistry* 20 (2016) 3229-3238.
- 7. Haeri, Haleh H. I. Bogeski, Rubin Gulaboski, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl**, *An EPR and DFT study on the primary radical formed in hydroxylation reactions of 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone.* *Mol. Phys.* 114 (2016) 1856-1866.
- 8. V. Mirceski, D. Guziejewski and Rubin Gulaboski**, *Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms,* *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 34 (2015) 1-12.
- 9. Rubin Gulaboski and V. Mirceski**, *New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave*

- 11. R. Gulaboski, S. Petkovska, A Time-Independent Approach to Evaluate the Kinetics of Enzyme-Substrate Reactions in Cyclic Staircase Voltammetry, ANALYTICAL & BIOANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY 10 (5), 566-575**
- 12. R. Gulaboski, I. Bogeski, P. Kokoskarova, H. H. Haeri, S. Mitrev, M. Stefova, Marina, J. Stanoeva-Petreska, V. Markovski, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl, New insights into the chemistry of Coenzyme Q-0: A voltammetric and spectroscopic study. Bioelectrochem. 111 (2016) 100-108.**
- 13. R. Gulaboski, V. Markovski, and Z. Jihe, Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features, J. Solid State Electrochem., 20 (2016) 3229-3238.**
- 14. V. Mirceski, D. Guzijewski and R. Gulaboski, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, Maced. J. Chem. Chem. Eng. 34 (2015) 1-12.**
- 15. V. Mirceski, D. Guzijewski and R. Gulaboski, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, Maced. J. Chem. Chem. Eng. 34 (2015) 1-12. 7. Gulaboski and V. Mirceski, New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, Electrochim. Acta, 167 (2015) 219-225.**
- 16. V. Mirceski, Valentin and R. Gulaboski, Recent achievements in square-wave voltammetry (a review). Maced. J. Chem. Chem. Eng. 33 (2014). 1-12.**
- 17. V. Mirceski, R. Gulaboski, M. Lovric, I. Bogeski, R. Kappl and M. Hoth, Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress, Electroanal. 25 (2013) 2411–2422.**

- 19. V. Mirčeski and R. Gulaboski, "Surface Catalytic Mechanism in Square-Wave Voltammetry", Electroanal. 13 (2001) 1326-1334.**
- 20. V. Mirčeski, R. Gulaboski and I. Kuzmanovski, "Mathcad-a Tool for Numerical Calculation of Square-Wave Voltammograms", Bull. Chem. Technol. Macedonia, 18 (1999) 57-64.**
- 21. Scholz, F.; Schroeder U.; Gulaboski R. Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets Springer Verlag, New York, pp. 1-269, 2005.**
22. Gulaboski R. in Electrochemical Dictionary, A J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz (eds.) Springer, 2nd Edition in 2012.
- 23. I. Bogeski, R. Kappl, C. Kumerow, R. Gulaboski, M. Hoth and B. A. Niemeyer "Redox regulation of calcium ion channels: Chemical and physiological aspects, Cell Calcium 50 (2011) 407-423.**
- 24. V. Mirceski, S. Komorsky Lovric, M. Lovric, Square-wave voltammetry, Theory and Application, Springer 2008 (F. Scholz, Ed.)**
25. Rubin Gulaboski, **Theoretical Contribution Towards Understanding Specific Behaviour of "Simple" Protein-film Reactions in Square-wave Voltammetry, Electroanalysis 2018,**
<https://doi.org/10.1002/elan.201800739>
- 26. R. Gulaboski, V. Mirčeski, M. Lovrić and I. Bogeski, "Theoretical study of a surface electrode reaction preceded by a homogeneous chemical reaction under conditions of square-wave voltammetry." Electrochem. Commun. 7 (2005) 515-522.**
28. R. Gulaboski, C. M. Pereira. M. N. D. S. Cordeiro, I. Bogeski, E. Fereira, D. Ribeiro, M. Chirea and A. F. Silva,
"Electrochemical study of ion transfer of acetylcholine across the interface of water and a lipid-modified 1,2-dichloroethane " J. Phys. Chem. B 109 (2005) 12549-12559.
- 29. F. Scholz and R. Gulaboski "Determining the Gibbs energy of ion transfer across water-organic liquid interfaces from the open-circuit potential." Chem. Phys. Chem. 6 (2005) 1-12**

33. **R. Gulaboski**, F Borges, CM Pereira, M Cordeiro, J Garrido, AF Silva, Voltammetric insights in the transfer of ionizable drugs across biomimetic membranes-Recent achievements *Combinatorial chemistry & high throughput screening* 10 (2007), 514-526.

34. **Rubin Gulaboski**, Fernanda Borges, CM Pereira, M. N. D. S Cordeiro, J Garrido, AF Silva, ***Combinatorial chemistry & high throughput screening*** 10 (2007), 514-526

35. V Mirceski, **R Gulaboski**, Simple Electrochemical Method for Deposition and Voltammetric Inspection of Silver Particles at the Liquid–Liquid Interface of a Thin-Film Electrode, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), 2812-2820

36. **R Gulaboski**, V Markovski, Z Jihe, Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features, *Journal of Solid State Electrochemistry* 20 (2016), 3229-3238

37. **Rubin Gulaboski**, Valentin Mirceski, Milivoj Lovric, Square-wave protein-film voltammetry: new insights in the enzymatic electrode processes coupled with chemical reactions, ***Journal of Solid State Electrochemistry*** 23 (2019) 2403–2506