1.Титрування калій тераоксоманганатом(VII) (Перманганатометрія)

При титруванні розчином калій тетраоксоманганату(VII) $KMnO_4$ відновників використовують пряме, зворотне і реверсивне титрування.

Окисники визначають титруванням залишку відновника (оберненим титруванням).

Рівень титрування 0.01, 0.02, 0.05 і 0.1 н розчин $KMnO_4$ ($f_{екв}(KMnO_4)$ = 1/5).

Первинні стандартні (вихідні) речовини при титруванні $KMnO_4$:

$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Оксалатна кислота-вода(1/2)), $Na_2C_2O_4$ (динатрій оксалат) тощо.

Найчастіше використовують $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Робота 1. Приготувати 50 $см^3$ первинного стандартного розчину оксалатної кислоти з молярною конценрацією речовини еквівалента $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 0.1 моль/$дм^3$

Хід роботи

1. Записують рівняння реакції оксалатної кислоти з калій тетраоксоманганатом(VII) і визначають $f_{екв}(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$ та молярну масу речовини еквівалента оксалатної кислоти.

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$H_2C_2O_4 - 2e = 2CO_2 + 2H^+$$

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$$

$\Delta z(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 2$, $f_{екв}(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 1/2$,

$\Delta(KMnO_4) = 5$, $f_{екв}(KMnO_4) = 1/5$.

M(1/2 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) = 1/2/M($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) = ½·126.06 г/моль = = 63.03

г/моль

2. Розраховують наважку речовини $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$:

$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 63.03 \cdot 0,1 \cdot 50/1000 = 0.32$ (г)

3. Взяття наважки $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$:

Дещо більшу, ніж розрахована, наваку $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ зважують на технохімічних вагах (з точністю до 0.01 г), а потім точно - на аналітичних вагах. Наважку оксалатної кислоти висипають через лійку в раніше приготовлену мірну колбу з дистильованою водою (половина колби), а бюкс із залишками речовини знову зважують на аналітичних вагах.

а) маса бюкса з речовиною $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ –

б) маса бюкса з залишками речовинин $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ –

в) масса речовини $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ –

4. Готують стандартний розчин оксалатної кислоти. Після повного розчинення кристалів оксалатної вислоти змивають лійку дистильованою водою, доливають води до риски і розчин добре перемішуютъ.

5. Розраховують поправочний коефіцієнт до молярної концентрації речовини еквівалента оксалатної кислоти у приготовленому розчині

$$К = m_{практ.}(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)/m_{розрах.}(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$$

Робота 2. Стандартизувати розчин калій тетраоксоманганату (VII) за оксалатною кислотою

Хід роботи

1. Підготовка мікробюретки (бюретки) до титрування. Заповнення мікробюретки розчином $KMnO_4$.

2. Підготовка розчину оксалатної кислоти до титрування.

У три конічні колби для титрування поміщають по 3 $см^3$ приготовленого стандартного розчину оксалатної кислоти, додають по 3 $см^3$ 1 М розчину сульфатної (VI) кислоти, 8- 10 $см^3$ дистильованої води і вміст кожної колби по черзі нагрівають на електричній плитці до 90 ^{O}C. (Нагрівати вміст колби до кипіння не можна, оскільки за цих умов оксалатна кислота внутрішньомолекулярно окиснюється-відновлюється:

$$H_2C_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O$$

Сам розчин $KMnO_4$ при доливанні до сильно гарячого розчину оксалатної кислоти теж внутрішньомолекулярно окиснюється-відновлюється:

$$2KMnO_4 = O_2 + MnO_2 + K_2MnO_4$$

3. Проведення титрування

Гарячу суміш у колбі титрують розчином $KMnO_4$. Перші добавлені 1-2 краплі $KMnO_4$ повільно знебарвлюються при перемішуванні, а додані наступні порції титранту відновлюються швидше, оскільки утворені манган(II)-катіони каталізують реакцією окиснення оксалатної кислоти $KMnO_4$. Отже, реакція оксалатної кислоти з $KMnO_4$ є автокаталітичною. Тому спочатку титрують повільно до нагромадження у розчині Mn^{2+}-іонів, після чого швидкість титрування збільшують. Титрують до появи незникаючого (1 хв) слабкорожевого кольору. Проводять 3-4 титрування до одержування відтворюваних результатів, на основі чого знаходять середнє значення величини об'єму розчину титранту $KMnO_4$ – $V_{ср}(KMnO_4)$.

4. Розрахунок молярної концектрації речовини еквівалента титранту:

$(1/5\ KMnO_4) = c(1/2\ H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) / V(KMnO_4)$

2. Визначення вмісту, %, речовини ферум(2+)-йона в солі Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ способом піпеткування

Робота 1. Приготувати 50 $см^3$ розчину солі Мора з молярною концентрацією речовини еквівалента $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ 0.02 моль/$дм^3$

Хід роботи

1. Розрахунок наважки речовини солі Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$.

Наважку речовини солі Мора розраховують, виходячи з величини молярної маси речовини еквівалента $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ за рівнянням реакції:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$f_{екв}((NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O) = 1$, $f_{екв}(KMnO_4) = 1/5$.

Отже, молярна маса речовини еквівалента солі Мора дорівнює молярній масі речовини $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$.

2. Взяття наважки речовини *солі* Мора

Наважку речовини солі Мора ($(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$) беруть спочатку на технохімічних вагах,а потім уточняють на аналітичних вагах.

3. Приготування розчину солі Мора

Оскільки солі ферум(2+)-іона у водних розчинах сильно гідролізують, то сіль Мора розчиняють у дистильованій воді, підкисленій сульфатною(VI) кислотою. Для цього в мірну колбу на 50 $см^3$ додають 15 $см^3$ 1 *М* розчину сульфатної кислоти і кількісно переносять туди наважку солі Мора, довівши вміст колби водою до риски. Колбу щільно закривають і ретелъно перемішують.

4. Підготовка мікробюретки до роботи

Мікробюретку заповнюють стандартним розчином $KMnO_4$, дотримуючись правил роботи з забарвленими розчинами.

5. Підготовка розчину солі Мора до титрування

До 2 $см^3$ розчину солі $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ у конічній колбі для титрування: додають 1 $см^3$ 2 *М* розчину H_3PO_4

$$2H_3PO_4 + Fe^{3+} \rightarrow H_3[Fe(PO_4)_2] + 3H^+,$$

що сприяє більш чіткому переходу забарвлення в точці еквівалентності), 3 $см^3$ 1 М розчину H_2SO_4, 5 $см^3$ дистильованої води і перемішують.

6. Проведення титруваня розчину солі Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ розчином калій тетраоксоманганату(VII)

Титрування виконують на холоді оскільки за нагрівання ферум(II)-йон швидко окиснюється діоксигеном повітря до ферум(III)-йона. Вміст колби титрують з мікробюретки стандартним розчином $KMnO_4$ до блідо-рожевого кольору, При довготривалому стоянні розчину колір поступово зникає внаслідок проходження реакції:

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

Проводять 3-4 паралельні титрування до одержування відтворюваних результатів і знаходять середнє значення величини об'єму розчину титранту, витраченого на одне титрування $V_{ср}((KMnO_4))$.

7. Визначення титру розчину $KMnO_4$ за аналізованою речовиною ферум(2+)-йона, тобто визначають, яку масу речовини ферум(2+)-йона може окислити калій тетраоксоманганат(VII), що міститься в 1 $см^3$ цього розчину:

$$T(KMnO_4/Fe^{2+}) = c(1/5KMnO_4) \cdot M(Fe^{2+})/1000$$

8. Обчислення практичної маси речовиии ферум(2+)-йона в наважці *солі* Мора:

$m(Fe^{2+}) = T(KMnO_4/Fe^{2+})\cdot(KMnO_4)\cdot V_к(Fe^{2+})/V_п(Fe^{2+})$

$V_к(Fe^{2+})$ - об'єм колби приготовленого розчину солі Мора, $см^3$;

$V_п(Fe^{2+})$ - об'єм піпетки для аліквоти *солі* Мора, $см^3$.

9. Обчислення вмісту, %, речовини ферум(2+)-йона в *солі* Мора:

$w(\%)(Fe^{2+}) = [m(Fe^{3+})/ m(\text{солі Мора})]\cdot 100\ \%$

Але масову частку, %, речовини ферум(2+)-йона в солі Мора можна розрахувати також за рівністю:

$w(\%)(Fe^{2+})= [M(Fe^{2+})\cdot c(1/5KMnO_4)\cdot V(KMnO_4)\cdot V_k(Fe^{2+})\cdot 100\%]/1000\cdot V_п(Fe^{2+})\cdot$

$\cdot m(\text{солі Мора})$

3. Визначення вмісту, %, речовини натрій діоксонітрату(III) у технічному зразку натрій діоксонітрату(III)

Використовують спосіб піпеткування і реверсивне титрування (за методом Люнге).

Це пояснюється нестійкістю нітратів(Ш) у водних розчинах, особливо в кислому середовищі:

$$2NO_2^- + 2H^+ = 2HNO_2 = NO\uparrow + NO_2\uparrow + H_2O.$$

З метою уникнення втрат, змінюють порядок титрування.

Робота 1. Приготувати 50 $см^3$ водного розчину натрій діоксонітрату(III) з молярною концентрацією речовини еквівалента $NaNO_2$ 0,02 $моль/дм^3$

Хід роботи

1. Розрахунок наважки речовини $NaNO_2$, виходячи з рівняння:

$$5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$NO_2^- - 2e + H_2O = NO_3^- + 2H^+$$

$F(NaNO_2) = 1/2$, $M(f_{екв}(NaNO_2)NaNO_2) = f_{екв}(NaNO_2) \cdot M(NaNO_2)$

$m(NaNO_2) = M(1/2NaNO_2) \cdot c(1/2NaNO_2) \cdot V(NaNO_2)/1000$

Взяття точної наважки $NaNO_2$ та приготування розчину

Наважку $NaNO_2$ беруть на аналітичних вагах, кількісно переносять у колбу місткістю 50 $см^3$, доводять дистильованою водою до риски і старанно перемішують.

3. Підготовка мікробюретки до роботи. Приготовленим розчином $NaNO_2$ заповнюють мікробюретку, пам'ятаючи про правила роботи з безбарвними розчинами.

4. Проведення титрування стандартного розчину калій тетраоксоманганату(VII) аналізованим розчином натрій діоксонітрату(ПІ)

У конічну колбу для титрування беруть 2 $см^3$ 0,02 н розчину $KMnO_4$, ($f_{екв}(KMnO_4) = 1/5$), додають 5 $см^3$ 1 *М* розчину H_2SO_4, 5 $см^3$ дистильованої води (можна злегка нагрівати 40-45 ^OC) і титрують з мікрробюретки розчином $NaNO_2$ до знебарвлення розчину $KMnO_4$ від однієї краплі надлишку $NaNO_2$. Проводять не менше 3-4 титрувань до одержування відтворюваних результатів і знаходять середнє значення величини б'єму титранту $V_{ср}((NaNO_2))$.

5. Розрахунок масової частки, *%,* речовини натрій діоксонітрату (III) у технічному зразку його:

$$w(\%)(NaNO_2) = M(1/2NaNO_2) \cdot c(1/5KMnO_4) \cdot V_п(KMnO_4) \cdot V_к(NaNO_2) \cdot 100\% / V_{ср}(NaNO_2) \cdot 1000 \cdot m(NaNO_2)$$