1. Визначення вмісту речовини гідроген пероксиду в розчині технічного гідроген пероксиду

Гідроген пероксид (H_2O_2) поступає в лабораторію у вигляді розчину з масовою часткою речовини 30% (пергідроль) або 3%. При зберіганні таких розчинів вміст H_2O_2 у них зменшується, оскільки проходить реакція самоокиснення-самовідновлення (дисмутації):

$$2H_2O_2 = O_2 + 2H_2O$$

Методи кількісного визначення речовини H_2O_2 грунтуються на окисно-відновних властивостях H_2O_2. Якість водних розчинів і вміст речовини, %, H_2O_2 у них контролюють, титруючи розчини H_2O_2 стандартним розчином $KMnO_4$:

$H_2O_2 - 2e = O_2 + 2H^+$

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

$f_{екв}(H_2O_2) = ½$, $M(1/2\ H_2O_2) = ½ \cdot M(H_2O_2)$

Вміст, %, речовини H_2O_2 у зразку визначають способом піпеткування.

Робота 1. Приготувати 50 $см^3$ 0.02 н розчину H_2O_2 ($f_{екв}(H_2O_2)= 1/2$).

Хід роботи

1. Взяття наважки гідроген пероксиду.

У скляний бюкс з пришліфованою кришкою поміщають 10 $см^3$ дистильованої води і зважують на аналітичних вагах. Потім у нього вносять піпеткою 0,3 г і знову зважують. (Наважку H_2O_2 розраховують, виходячи з масової частки, %, речовини H_2O_2 у пергідролі). Масу речовини пергідролю, яку взяли для аналізу, визначають за різницею двох зважувань.

2. Приготування водного розчину гідроген пероксиду

Наважку речовини пергідролю кількісно переносятъ через дійсну в

мірну колбу місткістю 50 $см^3$, скляний бюкс і стінки лійки промивають дистильованою водою, розчин у колбі доводять водою до риски і добре перемішують.

3. Мікробюретку готують до роботи, заповнюючи її стандартним (титрованим) розчином $KMnO_4$.

4. Підготовка розчину гідроген пероксиду до титрування

У конічну колбу для титрування відмірюють піпеткою 2 $см^3$ приготовленого розчину гідроген пероксиду, додають мірною пробіркою 5 $см^3$ H_2SO_4 (1:1) і 5 $см^3$ дистилъованої води.

5. Проведення титрування

Підготовлену суміш у конічній колбі для титрування титрують 0,02 *М* розчином $KMnO_4$ ($f_{екв}(KMnO_4 = 1/5)$ з мікробюретки до появи незникаючого злегка рожевого забарвлення. Перші добавлені краплі розчину $KMnO_4$ дуже повільно знебарвлюються, тому в колбу для титрування іноді додають по 2 краплі розчину Манган (II) хлориду ($MnCl_2$), який є каталізатором для перших доданих крапель $KMnO_4$. Титрування повторюють 3-4 рази до одержування відтворюваних результатів.

(Результати паралельних визначень не повинні відрідрізнятися білъш ніж на 0,04 – 0,08 $см^3$ $KMnO_4$).

Знаходять середнє значення величини об'єму розчину $KMnO_4$- $V_{ср}(KMnO_4)$.

6. Обчислення масової частки, %, речовини H_2O_2 у технічному гідроген пероксиді, який зналізують:

$$w(\%)(H_2O_2)=(1/2H_2O_2)\cdot c(1/5KMnO_4)\cdot V_{ср}(KMnO_4)\cdot V_к(H_2O_2)\cdot 100\%/1000\cdot$$

$$\cdot V_п(H_2O_2)\cdot\cdot m(H_2O_2).$$

2. Визначення окиснюваності води титруванням калій тетраоксоманганатом (VII)

Оскільки окисна здатність калій тетраоксоманганату (VII) ($KMnO_4$) менша, ніж $K_2Cr_2O_7$ чи KIO_3, то за умов визначення окиснюваності окиснюються не всі органічні сполуки, а самоокиснення не проходить до кінця. Тому цінність цього способу визначення окиснюваності води невелика, але він широко використовується у практиці водопостачання у зв'язку з винятковою простотою і оперативністю одержування результату.

Є кілька різновидностей визначення окиснюваності води з використанням калій тетраоксоманганату (VII) ($KMnO_4$) - на холоді або за слабкого нагрівання в кислому або лужному середовищі і тощо.

Окиснюваність води визнвчається за певних температурних умов (залежо від вимог споживача) обробкою її протягом 10 хв розчином калій тетраоксоманганату (VII) у присутності невеликої кількості речовини сульфатної (VI) кислоти – H_2SO_4. Частіше всього це визначення проводитъся за кімнатної температури (приклад: при аналізі води для молочного виробництва) або за температури кипіння води (приклад: для пиття і деяких інших цілей).

Окиснюваність води визначають у кислотному або лужному середовищі залежно від вмісту речовини хлорид-йонів. Якщо вміст речовини хлорид-йонів у воді до 300 мг/дм^3 то окиснюваність води визначають титруванням калій тетраоксоманганатом (VII) у кислому середовищі, при вмісті речовини хлорид-йонів 300-1000мг/дм^3 – у лужному середовищі, а при вмісті речовини хлорид-йонів понад 1000 мг/дм^3 окиснюваність визначають йодометричним методом у лужному середовищі.

Але будь-яка різновидністъ дозволяє оцінити наявність у воді лише речовин, які легко окиснюються калій тетраоксоманганатом (VII) – $KMnO_4$).

Майже для всіх без винятку реалъних природних або стічних вод (а не для їх імітатів) окиснюваність, визначена за допомогою калій тетраоксоманганату (VII) - $KMnO_4$, менша, ніж ХСК (хімічне споживання кисню).

Визначення окиснюваності води відноситься до слементів технічного аналізу, тобто аналізу різної сировини і продуктів її переробки стосовно до тих вимог і запитів, які ставляться до їх складу для даних цілей споживання і умов виробництва.

Так, прикдад: вода, яка використовується для живлення парових котлів, аналізується головним чином на вміст у ній кальцій і магній гідрогенкарбонатів [$Mg(HCO_3)_2$, $Ca(HCO_3)_2$], а також солей, які при кип'ятінні води дають кислу реакцію (приклад: $MgCl_2$ і т.п.), оскільки ці домішки у воді мають найбільш шкідливий вплив на парові котли, а саме, гідрогенкарбонати утворюють накипи на стінках котлів:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2,$$

а солі з кислою реакцією обумовлюють їх корозію:

$$MgCl_2 + H_2O \leftrightarrow Mg(OH)Cl + HCl$$

Якщо ж вода використовується для пиття і харчових цілей, то вона контролюється на запах, кольоровість, мутність і особливо на вміст можливих у воді шкідливих для організму людини домішок важких металів (наприклад, сполук Меркурію, Цинку, Плюмбуму, Барію та інших важких метал-йонів, а також сполук Арсену) чи різних органічних сполук.

Найшвидшим окисником органічних сполук, які є у воді, є не діоксиген, а хімічний окисник, приклад: калій тетраоксоманганат (VII), який практично і використовується для визначення окиснюваності води. В основі визначення окиснюваності води лежить титрування калій тетраоксоманганатом (VII).

Органічні сполуки окиснюються калій тетраоксоманганатом (VII) з невеликою швидкістю, тому окиснення їх ведуть за нагрівання.

Відновлення тетраоксоманганат (VII)-йона в кислому середовищі проходить за рівністю:

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

Надлишок MnO_4^- - йонів реагує з оксалатною кислотою:

$$5H_2C_2O_4 + 2\ MnO_4^- + 6H^+ = 10CO_2 + Mn^{2+} + 8H_2O$$

Відновлення тетраоксоманганат (VII)-йона в лужному середовищі проходить за іншою схемою:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$$

Надлишок MnO_4 — йонів і MnO_2 реагує з оксалатною кислотою:

$$H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 10CO_2 + Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$H_2C_2O_4 + MnO_2 + 2H^+ = 2CO_2 + Mn^{2+} + 2H_2O$$

Надлишок оксалатної кислоти відтитровуюгь стандартним розчином калій тетраоксоманганату(VII).

Робота 1. Визначити окиснюваність води титруванням калій тетраоксоманганатом(VII)

Хід роботи

1. Підготовки води до титрування

У конічну колбу для титрування (об'ємом ~ 250 $см^3$) відміряють піпеткою точно 100 $см^3$ дослілжуваної води, доливають, відмігривши мірною пробіркою, 5 $см^3$ сульфатної (VI) кислоти ($w(\%)(H_2SO_4)$= 30,00) і піпеткою точно 10 $см^3$ водного розчину калій тетраоксоманганату(VII) з молярною концентрацією речовини еквівалента $KMnO_4$ 0.0100 моль/$дм^3$ ($f_{екв}(KMnO_4)$ = *1/5)* і перемішують. Після цъого забарвлену калій тетраоксоманганатом (VП)

воду, залежно від умов визначення її окиснюваності, або залишають стояти 10 хв за кімнатній температури, або нагрівають. Для цього колбу закривають годинниковим скельцем, суміш у колбі нагрівають на електричній плитці до кипіння і кип'ятять протягом 10 хв від початку кипіння.

2. Проведення титрування

До гарячої суміші речовин у колбі піпеткою додають 10 $см^3$ розчину оксатна кислота-вода (1/2) з молярною концентрацією речовини еквівалента $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 0,0100 моль/$дм^3$ ($f_{екв}(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 1/2$) і залишок оксалатної кислоти-вода(1/2), яка не прореагувала з $KMnO_4$, відтитровують розчином калій тетраоксоманганату (VII) з молярною концентрацією еквівалента $KMnO_4$ 0,0100 моль/$дм^3$ ($f_{екв}(KMnO_4 = 1/5)$ до появи незникаючого протягом 1-2 хв блідо-рожевого кольору.

Проводять три досліди і знаходять середнє значення величини об'єму розчину $KMnO_4$,який витрачено на титрування залишку оксалатної кислоти – $V_{ср}$ ($KMnO_4$).

3. Обчислення окиснюваності води

Окиснюваність води, виражену у грамах на 100 $дм^3$ води, обчислюють за формулою:

$$A(H_2O) = \{c(1/5KMnO_4) \cdot [V_1(KMnO_4) + V_2(KMnO_4)] -$$

$$-[c(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)]\} \cdot 1000 \cdot M(1/4O_2),$$

де $A(H_2O)$ - окиснюваність води, г;

$V_1(KMnO_4)$ - об'єм розчину калій тетраоксоманганату(VII), який додають до води перед кип'ятінням, $см^3$;

$V_2(KMnO_4)$ - середній об'єм роззчину калій тетраоксоманганату(VII), який витрачений на титрування залишку оксалатної кислоти, $см^3$;

$c(1/5KMnO_4)$ - молярна концентрація речовини еквівалента $KMnO_4$ ($f_{екв}(KMnO_4 = 1/5)$, моль/дм^3;

$c(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$ - молярна концентрація речовини еквівалента $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($f_{екв}(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 1/2$), моль/дм^3

$V(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$ - об'єм доданого розчину оксатна кислота-вода(l/2) до аналізованої води після окиснення в ній $KMnO_4$ органічних сполук, см^3;

$M(1/4O_2)$ - молярна маса речовини еквівалента діоксигену,г/ммоль;

$M(1/4O_2)$= 0,008 г/ммоль або $M(1/4O_2)$ = 8 г/моль або M(1/2O) - молярна маса речовини еквівалента Оксигену;

M(1/2O)= 0,008 г/ммоль або M(1/2O) = 8 г/моль;

1000 - коефіцієнт для перерахунку см^3 у дм^3 і на 100 дм^3.

Молярну концентрацію речовини еквівалента розчину оксалатна кислота-вода(l/2) встановлюють за стандарт-титром калій тетраоксоманганату(VII).

Приклад обчислень окиснюваності води за результатами титрування:

$V(H_2O)$ = 100 см^3

$c(1/5\ KMnO_4)$ = 0,0100 моль/дм^3

$V_1(KMnO_4)$ = 10,00 см^3

$V_2(KMnO_4)$ = 5.60 см^3

$c(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$ = 0,0100 моль/дм^3

$V(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$ = 10,00 см^3

$A(H_2O)$ - ?

Розв’язування

1. Яка окислюваність води?

$$A(H_2O) = \{c(1/5KMnO_4)\cdot[V_1(KMnO_4) + V_2(KMnO_4)] -$$

$$-[c(1/2H_2C_2O_4\cdot 2H_2O)\cdot V(H_2C_2O_4\cdot 2H_2O)]\}\cdot 1000\cdot M(1/4O_2),$$

$$A(H_2O) = [0.0100 \text{ ммоль/см}^3\cdot(10{,}00 \text{ см}^3 + 5{,}60 \text{ см}^3)\ ] -$$

$$- [0{,}0100 \text{ ммоль/см}^3\cdot 10{,}00 \text{ см}^3]\cdot 1000\cdot 0{,}008 \text{ г/ммоль} = 0{,}500 \text{ г}$$

В.: $A(H_2O)$ = 0,500 г на 100 дм^3 води.