# **Лабораторне заняття № 10**

**Тема: МЕТОДИ ОКСИДИМЕТРІЇ. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРІЯ.**

**Мета:** засвоїти теоретичні основи методу перманганатометрії. Вміти готувати титранти, виконувати їх стандартизацію, а також проводити кількісні визначення методом перманганатометрії.

**Теоретичні положення**

Методи об’ємного аналізу, які базуються на реакціях окиснення-відновлення використовуються для кількісного визначення окисників чи відновників в розчині, що аналізують.

Всі редокс-методи класифікуються в залежності від характеру основного титранту, що застосовується в конкретному випадку титрування. Якщо титрантом є окисник, то така група редокс-методів називається оксидиметрія; якщо титрант – відновник, то методи називаються редоксметрією.

Оксидиметрія – метод визначення відновників шляхом титрування їх стандартними розчинами окисників, а редоксметрія – метод визначення окисників шляхом титрування їх стандартними розчинами відновників.

Процеси окисно-відновного титрування можна представити графічно у вигляді кривої титрування, що відображає зміну окисно-відновного потенціалу Е розчину, що титрується, в міру додавання до нього стандартного (титрованого) розчину окисника або відновника.

Для визначення кінцевої точки титрування в редокс-методах застосовують специфічні та редокс-індикатори, а також безіндикаторні методи тоді, коли титрант має забарвлення, яке зникає при взаємодії з речовиною, що визначається (наприклад, у методі перманганатомертії); коли продукт реакції має інтенсивне забарвлення, що має місце, наприклад, у барометричному методі. До специфічних індикаторів відноситься, наприклад, крохмаль в йодометрії і дає з йодом комплекс синього кольору.

Вибір редокс-індикаторів здійснюється за характером кривих титрування виходячи з того, щоб інтервал переходу забарвлення індикатора був у межах стрибка титрування.

Методи, що основані на реакціях окиснення-відновлення, зазвичай називають за титрантом, який використовують:

Перманганатометрія – використовують титрант калію перманганат.

Йодометрія – використовуються реакції окиснення йодом або відновлення іонами йодиду.

Хроматометрія – в основі лежать реакції окиснення калію біхромату K2Cr2O7.

**4.1. Перманганатометрія**

Робочим розчином перманганатометричного титрування є титрований розчин калій перманганату.

Титрування перманганатом проводять у кислому, нейтральному, лужному середовищах. Переважно титрують у кислому середовищі. Це пов’язано з тим, що у кислому середовищі при взаємодії з якимось відновником перманганат-аніон MnO4–, який має фіолетове забарвлення, відновлюється Mn2+, який практично безбарвний. Отже, відбувається чітка зміна забарвлення, що полегшує встановлення точки еквівалентності. У кислому середовищі має місце наступна реакція:

MnO4– + 8H+ + 5e– = Mn2+ + 4H2O

Окисно-відновний потенціал даної системи виражається рівнянням Нернста:

Е (MnO4–/Mn2+) = Ео (MnO4–/Mn2+) + $\frac{0,059}{5}$ lg $\frac{с\left(MnO\_{4}^{-}\right) с8(Н+)}{с(Mn2+)}$;

Ео (MnO4–/Mn2+) = +1,52 В. З рівняння видно, що редокс-потенціал даної системи у значній мірі залежить від С(Н+). Чим вища концентрація гідроген-іонів у розчині, тим більший редокс-потенціал системи. Тому титрування краще проводити в кислому середовищі, особливо при титруванні слабких відновників.

Процес титрування перманганатом різних неорганічних і органічних речовин дуже складний. Це пояснюється тим, що Манган у кислих розчинах може бути в різних ступенях окиснення: MnO4–, MnO42–MnO2, Mn2O3, Mn2+.

Низькозарядні йони Мангану, що утворюються в процесі відновлення MnO4–, самі здатні окиснюватись перманганат-іоном у більш високі ступені окиснення.

Наприклад: MnO4– + Mn2+ → 2MnO2

 окисник відновник

Отже, мають місце процеси самоокиснення-самовідновлення.

Щоб запобігти утворенню проміжних форм окиснення Мангану титрування розчином перманганату слід проводити повільно, при певних значення рН і при нагріванні.

Перманганатом швидко окиснюються щавлева кислота (Н2С2О4**.**2Н2О), Н2О2, HI, H2SO3, H2S, HNO2, Na2S2O3, роданіди, а також йони металів у нижчих ступенях окиснення (Fe2+, Mn2+, Cr2+ і ін.).

У перманганатометрії для визначення речовин, що повільно окиснюються, використовують титрування у кислому середовищі методом зворотного титрування. До розчину досліджуваної речовини додають точно відому кількість розчину перманганату, взятого у надлишку, а потім надлишок, що не пішов на окиснення досліджуваної речовини, відтитровують стандартним розчином відновника (наприклад, щавлевої кислоти).

Оскільки у кислому середовищі відбувається відновлення Мангану із ступеня окиснення +7 до +2, тобто приєднується 5 електронів, то молярна маса еквівалента KMnO4 у даній реакції становить $\frac{М(KMnO4)}{5}$; M(1/5 KMnO4 ) = 1/5 M(KMnO4).

В нейтральному і слабколужному середовищі MnO4– відновлюється до MnО2:

MnO4– + 2H2O + 3e– = MnO2 +4OH–

**4.1.1.** **Приготування титранту КМnO4 і його стандартизація**

***Прилади і реактиви:*** технохімічні ваги, циліндри чи стакани на 250 мл, склянки із темного скла, лійки, фільтри, штативи, конічні колби, піпетки, бюретки, електроплитки, термометри, KMnO4.

***Розчини:*** титрант щавлевої кислоти, розчин сульфатної кислоти (2н).

**Теоретичні положення**

Калій перманганат є сильним окисником і тому легко відновлюється, окиснюючи при цьому всі можливі домішки, що є в його розчині. Крім того, в розчині калій перманганату відбуваються процеси самоокиснення-самовідновлення різних форм Мангану. Виходячи з цього зрозуміло, що KMnO4 не відповідає вимогам до первинних стандартів і його робочий титрований розчин за наважкою кристалічної речовини приготувати неможливо. Тому готують титрант калію перманганату, як вторинний стандартний розчин.

Як установочні речовини використовують: щавлеву кислоту Н2С2О4∙2Н2О х.ч.; натрій оксалат, висушений при 105-110оС у сушильній шафі протягом 2 годин; амоній оксалат (NН4)2С2О4∙Н2О; сіль Мора (NH4)2[Fe(SO4)2]∙6H2O; калій гексаціано(ІІ)ферат K4[Fe(CN)6]∙3H2O та ін.

***Хід роботи***

1. Розраховують наважку KMnO4 необхідну для приготування 250 мл 0,1 н розчину за формулою:∙



1. На технохімічних терезах беруть наважку на 5-10 % більшу від теоретично розрахованої, переносять її в стакан з мітками ємністю 250 мл, розчиняють в невеликій кількості теплої води, доводять дистильованою водою до 250 мл і добре перемішують.
2. Розчин переносять у посудину з темного скла і закривають притертим скляним корком. Цей розчин повинен довго постояти (навіть декілька місяців), щоб у ньому відбулися процеси окиснення можливих домішок, а також процеси диспропорціонування різних форм Мангану.
3. Після стабілізації концентрації розчину калій перманганату встановлюють його точну концентрацію (титр) за установочною речовиною (первинним стандартом).
4. Розчин фільтрують і стандартизують за титрантом щавлевої кислоти. Для цього в конічну колбу для титрування відмірюють піпеткою 10 мл розчину щавлевої кислоти 0,1н, додають 15 мл 2н сульфатної кислоти, нагрівають до 70-80оС (не кип’ятять).
5. Бюретка заповнюється розчином KMnO4. Титрують розчин щавлевої кислоти краплями при постійному перемішуванні. Оскільки реакція відбувається повільно, то спочатку при додаванні з бюретки розчину калій перманганату розчин у колбі для титрування може забарвитись у рожевий колір, який через деякий час зникне. А вже потім знебарвлення розчину калій перманганату у колбі буде відбуватися швидше аж до досягнення точки еквівалентності. Утворений у результаті реакції MnSO4 є каталізатором реакції, тому при подальшому додаванні крапель KMnO4 з бюретки, реакція відбувається швидше. Коли вся щавлева кислота буде відтитрована, то понадеквівалентна крапля розчину KMnO4 забарвить розчин у колбі для титрування у рожевий колір. Це безіндикаторний метод визначення кінця титрування. Індикатором є забарвлений розчин титранту KMnO4.
6. Титрування повторюють 3 рази.
7. Записують в журнал V(KMnO4) затрачений на титрування в кожній пробі і розраховують нормальність розчину калію перманганату.

|  |  |
| --- | --- |
| Об’єм розчину щавлевої кислоти,взятий на титрування, см3 | Об’єм розчину KMnO4, що пішов на титрування, см3 |
| V1 – 10V2 – 10V3 – 10 | V1 –V2 –V3 – |
| Vсер. – 10 | Vсер. – |

1. Розрахунок концентрації розчину KMnO4:



* + 1. **Приготування установчого титрованого розчину щавлевої кислоти**

Оскільки робочий розчин KMnO4 приготований з приблизною молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль**.**екв/дм3, то і розчин щавлевої кислоти треба приготувати з концентрацією того ж порядку.

Розчин установчої речовини у великому об’ємів готувати не потрібно, достатньо 100 см3.

Розраховують масу наважки щавлевої кислоти, яку треба взяти для приготування 100 см3 розчину щавлевої кислоти з молярною концентрацією еквівалента 0,1000 моль**.**екв/дм3 за рівнянням:

m(Н2С2О4∙2Н2О) = $\frac{c(1/1Н2С2О4)V(Н2С2О4\left(p\right))M(1/2Н2С2О4∙2Н2О )}{1000}$ .

Для проведення даних розрахунків треба визначити фактор еквівалентності щавлевої кислоти при взаємодії її в кислому середовищі з калій перманганатом.

2KMnO4 + 5Н2С2О4 + 3Н2SO4 → 2MnSO4 + 10CO2 + K2SO4 + 8H2O.

 +5ē -2ē

Окиснюючись, щавлева кислота віддає 2 електрони. Фактор еквівалентності 1/z=1/2.

Отже,

m(Н2С2О4∙2Н2О) = $\frac{c(1/2Н2С2О4)V(Н2С2О4\left(p\right))M(1/2Н2С2О4∙2Н2О )}{1000}$ ;

М(1/2 Н2С2О4∙2Н2О) = $\frac{126,06}{2}$ = 63,03 г/моль.

Як вже зазначалось, розраховану наважку з точністю до десятитисячних грама на аналітичних терезах практично неможливо, та в цьому і немає потреби. Треба лише знати точну наважку речовини того ж порядку, що і розраховану. А потім уточнити концентрацію за формулою:

C(1/2 Н2С2О4) = $\frac{m\left(\frac{1}{2Н2С2О4}∙2Н2О\right)практ. \*1000}{V\left(Н2С2О4\left(p\right)\right)M(1/2Н2С2О4∙2Н2О)}$ = $\frac{m(1/2Н2С2О4∙2Н2О)практ. \*1000}{100\*63,05}$.

Порядок зважування

Спочатку зважують пустий бюкс на технохімічних терезах. Визначивши приблизну масу бюкса, зважують його на аналітичних терезах з точністю до десятитисячних грама. Потім у бюкс вносять розраховану масу щавлевої кислоти і зважують на аналітичних терезах з точністю до десятитисячних грама:

m(бюкса) –

m(бюкса з наважкою) – m(наважки) –

Наважку через лійку вносять у мірну колбу на 100 см3, додають дистильовану воду, розчиняють щавлеву кислоту. Бюкс декілька разів ополіскують дистильованою водою, ці води вносять теж у мірну колбу. Доводять об’єм колби дистильованою водою до мітки і ретельно перемішують перевертанням колби догори дном.

Таким чином, за точною наважкою щавлевої кислоти отримують 100 см3 титрованого розчину з молярною концентрацією еквівалента з точністю до десятитисячних моль**.**екв/дм3.

Якщо розчин KMnO4 був приготований з іншою концентрацією (0,05 або 0,02 моль**.**екв/дм3), то відповідно і розчин щавлевої кислоти готують з концентрацією такого ж порядку.

**4.1.3. Приклади кількісних визначень методом перманганатометрії.**

**Визначення заліза в солі Мора (FeSO4•(NH4)2SO4• 6H2O)**

***Прилади та реактиви:*** аналітичні терези‚ мірні колби‚ піпетки‚ циліндри.

***Розчини****:* титрант калію перманганат‚ розчин солі Мора‚ сульфатна кислота (10%, 2н).

**Теоретичні положення**

Сіль Мора – кристалічна речовина складу (NH4)2Fe(SO4)2∙6Н2О, що містить йони Fe2+, які визначаються перманганатометричним титруванням.

Під дією окисника KMnO4 йони Fe2+ окиснюються до Fe3+. Реакція відбувається за рівнянням:

10FeSO4+2KMnO4+8H2SO4 =2MnSO4+ 5Fe2(SO4)3+K2SO4+8H2O;

10Fe2+ + 2MnO4¯ +16H+ → 10Fe3+ + 2Mn2+ +8H2O.

***Хід роботи***

1. Зважують на аналітичних терезах точну наважку солі Мора (0‚5 г). Переносять в мірну колбу на 250 мл розчиняють в 10 % сульфатній кислоті для попередження гідролізу солі Мора‚ доводять до мітки дистильованою водою і перемішують.
2. Піпеткою відмірюють точний об’єм розчину (5 мл)‚ переносять в конічну колбу‚ підкислюють 10 мл 2н сульфатної кислоти і титрують розчином калію перманганату до світло-рожевого забарвлення.
3. Титрування повторюють 3 рази.
4. Розраховують вміст феруму (Fe2+) в солі Мора.

|  |  |
| --- | --- |
| Об’єм розчину солі Мора,взятий на титрування, см3 | Об’єм розчину KMnO4, що пішов на титрування, см3 |
| V1 – 10V2 – 10V3 – 10 | V1 –V2 –V3 – |
| Vсер. – 10 | Vсер. – |