

Лабораторна робота № 1.5

Методи окисно-відновного титрування

Ці методи засновані на реакції окислення-відновлення. Їх назва звичайно походить від застосованого титрованого розчину реагента, наприклад: перманганатометрія, дихроматометрія, броматометрія. В цих методах в якості титрованих розчинів відповідно застосовують: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 .

Методи об'ємного аналізу, що засновані на реакціях окислення-відновлення, використовують для кількісного визначення окисників або відновників в аналізованому розчині. Невідому концентрацію окисника або відновника визначають за формулою:

$$C_n^0 \cdot V^0 = C_H^B \cdot V^B$$

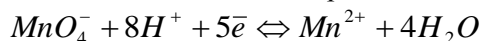
де $C_n^0; V^0$ - нормальна концентрація й об'єм розчину окисника;

а $C_H^B; V^B$ - нормальна концентрація й об'єм розчину відновника.

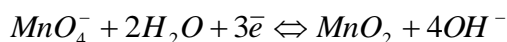
Перманганатометрія

Окисно-відновний потенціал калій перманганату в значній мірі залежить від кислотності середовища. В сильнокислотному середовищі перманганат-іон володіє високим окисно-відновним потенціалом (+1,51В), відновлюючись до Mn^{2+} , та застосовується для визначення багатьох відновників.

Калій перманганат є окисник і в кислому, і в нейтральному, і в лужному середовищі. Під час титрування кислих розчинів відновлюється до знебарвлених іонів Mn^{2+} :



У нейтральному та слабо лужному середовищі MnO_4^- відновлюється до Mn^{4+} :



Під час титрування перманганатом, як правило, не застосовують індикатори, так як сам реагент є дуже чутливим індикатором: 0,1 см³ 0,01н розчину калій перманганату забарвлює 100 см³ води в блідо-рожевий колір.

Приготування приблизно 0,1н розчину калій перманганату

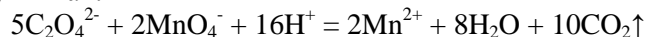
Калій перманганат не володіє властивостями вихідної речовини: сіль містить домішки манган (IV) оксиду; розкладається на світлі, відновлюється частинками пилу з повітря та органічними речовинами, що попадають у дистильовану стоячу воду. Тому розчин калій перманганату точно заданої концентрації не готують з точної наважки, а готують розчин приблизно заданої концентрації та встановлюють її нормальність за вихідною речовиною.

Виходячи з кислотності та об'єму приготовленого розчину, розрахуйте яку наважку калій перманганату треба взяти для отримання приблизно 0,1н розчину перманганату. Розраховану наважку зважують на аналітичних терезах, переносять її у склянку та розчиняють у дистильованій воді в об'ємі, приблизно рівному половині кінцевого об'єму розчину. Після розчинення наважки розчин переносять у мірну колбу, розбавляють до риски дистильованою водою та перемішують. Розчин зберігають у скляному посуді з темного скла, захищаючи його від пилу, доки не закінчиться окислення органічних речовин, що містяться у воді. Осад манган (IV) оксиду, що випав, відфільтровують крізь скляний фільтр або розчин над осадом обережно зливають в скляний посуд з темного скла, захищений від пилу.

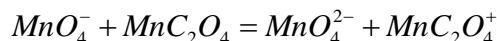
Після цього нормальну концентрацію отриманого розчину встановлюють за вихідною речовиною – оксалатною кислотою або її сіллю.

Стандартизація розчину калій перманганату за оксалатною кислотою

Реакція між оксалат-іонами та перманганат-іонами не описується рівнянням реакції, яке часто приводять у підручниках:



навіть якщо вихідні та кінцеві продукти відповідають наведеному у даному рівнянні. В дійсності реакція протікає в декілька стадій, та для того, щоб вона почалась, необхідна присутність в розчині хоча б залишків Mn^{2+} :



Манганат-іон, що утворився в кислотному розчині, швидко диспропорціонує. Mn (III) утворює оксалатні комплекси складу $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{(3-2n)+}$, де $n=1,2,3$. Вони повільно розкладаються з утворенням Mn (II) та CO_2 . Таким чином, доки в розчині не знаходиться в достатніх концентраціях Mn (II), реакція між перманганат й оксалат-іонами відбувається дуже повільно, коли ж концентрація досягає певної величини, реакція починає протікати з більшою швидкістю.

Оскільки реакція спочатку протікає повільно, її проводять з нагріванням, однак нагрівати треба обережно, не доводячи до кипіння, оскільки в присутності великої кількості сульфатної кислоти може відбутися розкладення оксалатної кислоти або її солі.

Стандартизацію розчину перманганату проводять методом окремих наважок або піпетування. Для цього в колбу для титрування вносять наважку вихідної речовини, зважену на аналітичних терезах, або визначений об'єм попередньо приготовленого розчину оксалатної кислоти або її солі з відомою концентрацією, потім приливають 10 cm^3 розбавленої (1:4) сульфатної кислоти, розбавляють розчин дистильованою водою приблизно до 50 cm^3 , нагрівають розчин до 80-90 $^\circ\text{C}$ і титрують перманганатом, причому на початку титрування наступну краплю додають лише після того, як зовсім зникне забарвлення від попереднього. Потім, збільшуючи швидкість титрування, титрують до з'явлення блідо-рожевого забарвлення, стійкого протягом 30 секунд.

Контрольні питання до лабораторної роботи № 1.5

1. Який принцип лежить в основі методу окисно-відновного титрування?
2. Які методи окисно-відновного титрування застосовують у хімічному аналізі? Які реакції лежать в основі цих методів?
3. У чому сутність методу перманганатометрії?
4. Чому не потрібен індикатор під час перманганатометричних визначень?
5. В якому середовищі проводять титрування в методі перманганатометрії? Чому?
6. Чому в методі перманганатометрії не використовують хлоридну та нітратну кислоти для створення кислотного середовища?