



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Кафедра биологии растений и химии

ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Лабораторная работа

**Окислительно-восстановительное титрование.
Перманганатометрия**



Лабораторная работа Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия

Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе ряда методов титриметрического анализа, которые объединяются под общим названием *оксидиметрия*. В качестве рабочих растворов (титрантов) в оксидиметрии применяют растворы окислителей и восстановителей. Во всех методах оксидиметрии окислители и восстановители реагируют между собой в строго определенных массовых соотношениях, соответствующих их эквивалентам, и при этом происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав молекул окислителя и восстановителя. Поэтому для определения молярной массы эквивалента окислителя необходимо его молекулярную массу разделить на число электронов, приобретаемых в данной реакции одной молекулой окислителя. Для определения молярной массы эквивалента восстановителя необходимо его молярную массу разделить на число отданных электронов одной молекулой восстановителя в данной реакции.

Методы оксидиметрии позволяют с помощью рабочих растворов окислителей количественно определять в растворах или смесях разнообразные восстановители: соединения железа (II), олова (II), сульфиты, сульфиды, арсениты, оксалаты, пероксид водорода и др. С помощью рабочих растворов восстановителей можно определить различные окислители: дихроматы, хлор, гипохлориты, хлориты, бром, броматы, йод, йодаты, пероксид водорода и др.

Метод перманганатометрии основан на реакциях окисления различных веществ перманганатом калия. Окисление проводят в сильноокислой среде, в которой перманганат-ион проявляет наиболее сильные окислительные свойства. Стандартный окислительный потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ составляет 1,51 В, поэтому перманганат калия способен реагировать с большинством восстановителей. Продуктом восстановления KMnO_4 в кислой среде является почти бесцветный ион Mn^{2+} .



Это очень удобно для фиксирования точки эквивалентности. При титровании розовая окраска иона MnO_4^- становится заметной от одной избыточной капли рабочего раствора KMnO_4 . Это и служит признаком достижения точки эквивалентности. Таким образом, в перманганатометрии не требуется специальных индикаторов, так как сам раствор KMnO_4 служит и титрантом и индикатором. Для создания сильноокислой среды пользуются растворами H_2SO_4 . Применение соляной и азотной кислот недопустимо, поскольку соляная кислота, помимо кислотных свойств, проявляет и хорошо выраженные восстановительные свойства и сама способна реагировать с KMnO_4 с выделением хлора. Азотная кислота, помимо кислотных свойств, проявляет окислительные свойства и может взаимодействовать с определяемыми восстановителями.



В паре с основным рабочим раствором окислителя KMnO_4 используются рабочие растворы восстановителей – сульфата железа (II) или щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. В реакции с перманганатом калия в кислой среде FeSO_4 переходит в сульфат железа (III), а щавелевая кислота окисляется до CO_2 .

Метод перманганатометрии широко применяют на практике для определения восстановителей и окислителей, а также веществ, не проявляющих окислительных или восстановительных свойств (например, для определения ионов Ca^{2+} в материалах как небиологического, так и биологического происхождения).

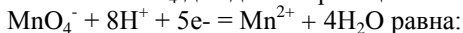
1. Приготовление стандартизованного раствора перманганата калия

Стандартный раствор KMnO_4 нельзя приготовить из точно рассчитанной навески. Это объясняется тем, что KMnO_4 как сильный окислитель легко восстанавливается органическими веществами (бумага, резина, пыль и пр.) до MnO_2 . Из имеющегося в продаже кристаллического KMnO_4 нельзя приготовить первичный стандартный раствор, поскольку даже препарат марки «хч» (химически чистый) не отвечает требованиям, предъявляемым к исходным веществам. Он всегда содержит в качестве примесей следы MnO_2 , который способен катализировать реакцию окисления воды перманганатом. Поэтому как твердый заводского изготовления KMnO_4 , так и его растворы содержат примесь MnO_2 каталитически ускоряющую процесс разложения перманганата: $4\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{MnO}_2 + 4\text{KOH} + 3\text{O}_2$.

Такое же воздействие оказывает прямой солнечный свет. В связи с этим из KMnO_4 готовят раствор вторичного стандарта, который хранят в темных бутылках. Поэтому раствор KMnO_4 в начале готовят **приблизительной концентрации**.

По указанным выше причинам сначала готовят раствор KMnO_4 с концентрацией, приблизительно равной требуемой (обычно 0,02 или 0,05 моль/л), и оставляют его на несколько дней до полного осаждения MnO_2 . После этого раствор KMnO_4 отбирают для работы с помощью сифона так, чтобы осадок MnO_2 остался на дне бутылки.

Расчет навески. Для приготовления 1 л приблизительно 0,05 моль/л титранта при титровании в кислой среде навеску KMnO_4 рассчитывают следующим образом. Молярная масса эквивалента KMnO_4 для данной реакции



$$M(1/5 \text{ KMnO}_4) = 1/5 M(\text{KMnO}_4) = 158/5 = 31,61 \text{ г/моль}$$

Масса навески KMnO_4 для приготовления **1000мл** раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л равна:

$$m = S_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв}} \cdot V = 0,05 \cdot 31,61 \cdot 1 = \mathbf{1,58 \text{ г KMnO}_4}$$

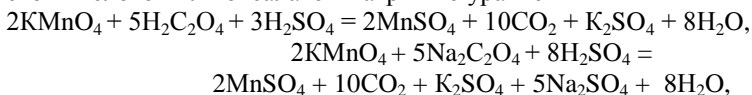
Можно на технических весах взять навеску массой приблизительно 1,58 г KMnO_4 , перенести ее в мерную колбу на 1 л и растворить, в свежеперегретой горячей воде. Затем раствор выдерживают в темном месте 5-7 дней для установления стабильной концентрации и сливают раствор над осадком в другую колбу. Приготовленный раствор необходимо стандартизировать по щавелевой кислоте или окса-



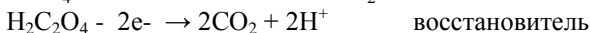
лату натрия. В качестве стандартных веществ для определения концентрации раствора KMnO_4 используют безводный оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или дигидрат щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эти вещества после соответствующей их подготовки отвечают всем требованиям, предъявляемым к исходным веществам, и потому их можно использовать для приготовления стандартных растворов.

2. Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты (или оксалата натрия) с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л

Перманганат калия при титровании в сернокислой среде взаимодействует со щавелевой кислотой или оксалатом натрия по уравнениям



Полуреакции:



$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ как слабый электролит при диссоциации по второй ступени в сильноокислой среде существует в виде молекул. В сильноокислой среде KMnO_4 количественно восстанавливается щавелевой кислотой. В обоих случаях $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ окисляется с отдачей двух электронов.

Поэтому $\text{M}_{\text{экв}}(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126/2 = 63$ г/моль; $\text{M}_{\text{экв}}(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134/2 = 67$ г/моль.

Расчет навески. Если необходимо приготовить **250 мл** раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л, то
 $m = \text{С}_{\text{экв}} \cdot \text{M}_{\text{экв}} \cdot V = 0,1 \cdot 67,0 \cdot 0,25 = \mathbf{1,675 \text{ г } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$
 $m = \text{С}_{\text{экв}} \cdot \text{M}_{\text{экв}} \cdot V = 0,1 \cdot 63,0 \cdot 0,25 = \mathbf{1,5760 \text{ г } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$.

Нет необходимости брать абсолютно точно рассчитанные массы навесок (уходит много времени). Обычно берут на аналитических весах навеску, близкую к расчетной, но взвешенную с точностью до 0,0002.

Например. Навеску щавелевой кислоты для приготовления 250 мл раствора взяли в стеклянном стаканчике или бюксе не 1,5760 г, как по расчету, а 1,5584 г. Эту навеску с помощью воронки переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, растворяют в дистиллированной воде, тщательно смывая стаканчик или бюкс, доводят уровень раствора до метки по нижнему мениску и хорошо перемешивают. Навеска была меньше расчетной. Поэтому находим титр полученного раствора: $T = m/V = 1,5584/250 = 0,006233$ г/мл. и рассчитываем молярную концентрацию эквивалента $\text{С}_{\text{экв}} = T \cdot 1000/\text{M}_{\text{экв}} = 0,006233 \cdot 1000/63,0 = 0,09877$ моль/л

3. Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте или оксалату натрия

В предварительно вымытую и ополоснутую раствором KMnO_4 бюретку заливают стандартизуемый раствор перманганата калия до нулевого деления по верх-



нему мениску. Так как раствор KMnO_4 имеет темную окраску, то нулевое деление на бюретке и отсчеты объема при титровании следует определять **по верхнему краю мениска**.

Ход определения. Пипеткой, промытой и ополоснутой стандартным раствором щавелевой кислоты или оксалатом натрия, отмеряют 25 мл, если готовилось 250 мл раствора, 20 или 10 мл, если готовилось соответственно 200 мл или 100 мл стандартного раствора, и переносят в коническую колбу для титрования. Затем мерным цилиндром отмеряют 8-10 мл 20%-ной H_2SO_4 (или 8 и 6 мл для 20 и 10 мл раствора соответственно), Содержимое колбы нагревают на плитке до $70-90^\circ\text{C}$, т. е. до начала запотевания внутренних стенок колбы для титрования (не допуская кипения) и горячий раствор титруют залитым в бюретку перманганатом калия медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании раствора круговым движением. Каждую последующую каплю добавляют после обесцвечивания предыдущей. Сначала обесцвечивание идет медленно, но по мере накопления ионов Mn^{2+} обесцвечивание заметно ускоряется. После появления в реакционной смеси катализатора – ионов Mn^{2+} – реакция становится автокаталитической и протекает с большой скоростью, так что последующие порции раствора KMnO_4 в ходе титрования обесцвечиваются сразу же. Титрование заканчивают при появлении бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Повторять титрование до получения трех сходящихся, т. е. отличающихся друг от друга не более чем на 0,1 мл, результатов. По результатам титрования рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора KMnO_4 .

Расчёт. $\text{Сэкв}(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,1 \cdot 10$ (или $20,25$)/ $V_{\text{тпр}} = A$

Раствор KMnO_4 с установленной концентрацией (A) в свою очередь может служить вторичным стандартным раствором для стандартизации раствора восстановителя метода FeSO_4 . Это титрование выполняется на холоду, так как нагревание раствора ускоряет побочную реакцию окисления ионов Fe^{2+} кислородом воздуха.

4. Определение железа (II) в растворе соли Мора

Соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ взаимодействует с перманганатом калия в сернокислой среде по уравнению



Здесь происходит окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} . Молярная масса эквивалента железа (II) равна. **55,85 г/моль**.

Ход определения. Взять выданную преподавателем мерную колбу на 250 мл (200 или 100 мл) с раствором соли Мора, довести дистиллированной водой до метки и тщательно перемешать. Затем ополоснуть этим раствором пипетку и отмерить 25 мл (20 или 10 мл) раствора в коническую колбу, подкислить 8-10 мл 20%-ной серной кислотой (для 100 мл раствора взять 7-5 мл 20%-ного раствора кислоты). Затем, не нагревая, раствор титровать перманганатом калия до появления от одной капли бледно-розовой окраски, не исчезающей 1-2 мин. Титрование повторить 2-3 раза и



из сходящихся отсчетов найти среднее значение объема в миллилитрах раствора KMnO_4 .

Вычисление. Предположим, что на титрование 10 (или 20; 25) мл раствора соли Мора израсходовано в среднем $V_{\text{цр}} A$ моль/л раствора KMnO_4 . Тогда молярная концентрация эквивалента соли Мора $V_{\text{цр}}$ равна

$$C_{\text{экв}} = V_{\text{цр}} \cdot A / 10 (\text{или } 20; 25) = B$$

Зная молярную концентрацию эквивалента соли Мора, можно рассчитать массу железа в выданном растворе

$$m(\text{Fe}) = M_{\text{экв}} \cdot C_{\text{экв}} \cdot V_{\text{л}} = B \cdot 55,85 \cdot 0,25 (\text{или } 0,2; 0,1) .$$

Расчёт погрешностей анализа

а) абсолютная погрешность $\Delta x = m(\text{Fe}) - \mu$,

где μ – истинное содержание анализируемого компонента (данные у преподавателя).

б) относительная погрешность $s = (\Delta x / \mu) \cdot 100\%$



ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб. пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. –126 с.
4. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1983.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ООО «Издательство Астрель»,2004.–383с
6. Грандберг, И.И. Органическая химия: Учеб. для студ. вузов обучающихся на агрономических специальностях/ И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2004. –672 с.
7. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
8. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей/ И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
9. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
10. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
11. Химия: учебно-методический комплекс: Учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с. ISBN 978-985-467-359-2
12. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия: Учебник для вузов/ Р. А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988.
13. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
14. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.
15. Щербина, А.Э. Органическая химия. Задачи и упражнения: Учеб. пособие / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич, И.В. Сенько. – Минск : Новое знание, 2007. – 304 с.

Дополнительная

1. Белясова, Н.А. Биохимия и молекулярная биология: Учеб. пособие/ Н.А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
2. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Высш. шк., 2003. – 96 с.
3. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
4. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
5. Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
6. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
7. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.
2. Кольман, Я. Наглядная биохимия: Пер. с нем/ Я.Кольман, К.Г. Рем. – М.: Мир, 2000. – 469 с.



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



3. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.

Составители

Поддубная Ольга Владимировна

Ковалева Ирина Владимировна

Мохова Елена Владимировна

Шагитова Марина Николаевна