

**Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

Кафедра 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, арсениды, 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 сильно-кислой 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 стандартизированного раствора перманганата калия

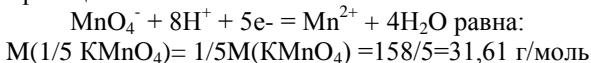
Стандартный раствор KMnO_4 нельзя приготовить из точно рассчитанной навески. Это объясняется тем, что KMnO_4 как сильный окислитель легко восстанавливается органическими веществами (бумага, резина, пыль и пр.) до MnO_2 . Из имеющегося в продаже кристаллического KMnO_4 нельзя приготовить первичный стандартный 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

MnO₂. После этого раствор KMnO₄ отбирают для работы с помощью сифона так, чтобы осадок MnO₂ остался на дне бутылки.

Расчет навески. Для приготовления 1 л приблизительно 0,05 моль/л титранта при титровании в кислой среде навеску KMnO₄ рассчитывают следующим образом. Молярная масса эквивалента KMnO₄ для данной реакции



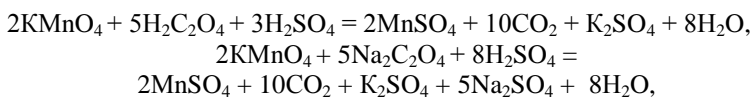
Масса навески KMnO₄ для приготовления **1000мл** раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л равна:

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

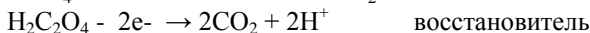
Можно на технических весах взять навеску массой приблизительно 1,58 г KMnO₄, перенести ее в мерную колбу на 1 л и растворить, в свежеперегретой горячей воде. Затем раствор выдерживают в темном месте 5-7 дней для установления стабильной концентрации и сливают раствор над осадком в другую колбу. Приготовленный раствор необходимо стандартизировать по щавелевой кислоте или оксалату натрия. В качестве стандартных веществ для определения концентрации раствора KMnO₄ используют безводный оксалат натрия Na₂C₂O₄ или дигидрат щавелевой кислоты H₂C₂O₄ · 2H₂O. 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:



H₂C₂O₄ как слабый электролит при диссоциации по второй ступени в сильноокислой среде существует в виде молекул. В сильноокислой среде KMnO₄ количественно восстанавливается щавелевой кислотой. В обоих случаях C₂O₄²⁻ окисляется с отдачей двух электронов.

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

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

$$m = C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв}} \cdot V = 0,1 \cdot 67,0 \cdot 0,25 = \mathbf{1,675 \text{ г } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$m = C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв}} \cdot V = 0,1 \cdot 63,0 \cdot 0,25 = \mathbf{1,5760 \text{ г } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

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: $T = m/V = 1,5584/250 = 0,006233 \text{ г/мл}$ и рассчитываем молярную концентрацию эквивалента $C_{\text{экв}} = T \cdot 1000/M_{\text{экв}} = 0,006233 \cdot 1000/63,0 = 0,09877 \text{ моль/л}$

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

В предварительно вымытую и ополоснутую раствором KMnO_4 бюретку заливают стандартизируемый раствор перманганата калия до нулевого деления по верхнему 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°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 кап-

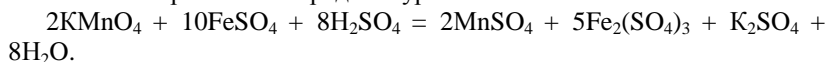
лю добавляют после обесцвечивания предыдущей. Сначала обесцвечивание идет медленно, но по мере накопления ионов Mn^{2+} обесцвечивание заметно ускоряется. После появления в реакционной смеси катализатора – ионов Mn^{2+} – реакция становится автокаталитической и протекает с большой скоростью, так что 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. $S_{эв}(1/5 KMnO_4) = 0,1 \cdot 10 \text{ (или } 20,25) / V_{\text{ср}} = A$

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 $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ 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 $V_{\text{ср}} A$ моль/л раствора $KMnO_4$. Тогда молярная концентрация эквивалента соли Мора V_{II} ср равна

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

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. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ООО«Издательство Астрель»,2004.–383с
5. Ким, А.М. Органическая химия: Учеб.пособие/ А. М. Ким. – 3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
6. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
7. 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.
8. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
9. ХИМИЯ. Неорганическая химия:Учебно-методический комплекс: О. В. Поддубная, И.В. Ковалева. –Горки: БГСХА, 2010. – 169 с.
10. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
11. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб.пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Дополнительная:

1. Алешин, В.А. Практикум по неорганической химии/ В.А. Алешин[и др.] –М.: Издат. Центр”академия”, 2004. – 384 с.
2. Волков А.И.Метод молекулярных орбиталей: Учеб.пособие / А.И. Волков. – Минск : Новое знание, 2006. – 133 с.
3. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб.пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Высш. шк., 2003. – 96 с.
4. 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.
5. Жарский, И. М.Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб.пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
6. Зайцев, О. С. Исследовательский практикум по общей химия: Учеб.пособие. / О. С. Зайцев. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для вузов/ Ю.А. Ершов, В.А. Попков и др. 6-е изд.,стер. М.: Высш. шк., 2007. – 560с.
- 8.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.
- 9.Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
10. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

Составители
Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна
Мохова Елена Владимировна