

Тема «Окислительно-восстановительные методы»

План

1. Перманганатометрия.

а) окислительные свойства перманганата калия в зависимости от реакции среды. Вычисление фактора эквивалента перманганата калия в зависимости от среды раствора;

б) приготовление раствора перманганата калия. Исходные вещества в методе перманганатометрии. Приготовление раствора щавелевой кислоты;

в) определение молярной концентрации, молярной концентрации эквивалента и титра раствора перманганата калия по раствору щавелевой кислоты. Роль среды и температуры;

г) использование метода для анализа лекарственных веществ.

2. Иодометрия.

а) химические реакции, лежащие в основе йодометрического метода;

б) приготовление рабочих растворов йода и тиосульфата натрия, дихромата калия – исходного вещества;

в) условия хранения рабочих растворов в методе йодометрии;

г) крахмал как индикатор в йодометрии, его приготовление;

д) использование метода йодометрии в анализе лекарственных веществ.

Перманганатометрией называется титриметрический метод, в котором в качестве титранта применяется перманганат калия KMnO_4 0.1 М (0.1 моль/л). Перманганат калия является сильным окислителем, особенно в кислой среде.

В зависимости от среды при восстановлении KMnO_4 получаются различные конечные продукты.

В кислой среде ионы MnO_4^- восстанавливаются до бесцветных ионов Mn^{2+}



В слабокислой, нейтральной и щелочной среде ионы MnO_4^- восстанавливаются до оксида марганца (IV) MnO_2 , образуя темно-коричневый осадок:



Ясно, что образование темного осадка затрудняет определение конца реакции, поэтому титрование проводят в кислой среде, прибавляя большой избыток кислоты. Кроме того, окислительная активность перманганата в кислой среде гораздо выше чем в щелочной или нейтральной. Для подкисления применяют серную кислоту. Хлороводородную кислоту применять нельзя, так как она вступает в окислительно-восстановительную реакцию с перманганатом калия и на нее расходовалось бы добавочное количество титранта, что естественно искажало бы результат титрования. Азотная кислота, которая является окислителем, для подкисления в методах оксидиметрии не применяется.

Ионы MnO_4^- придают раствору KMnO_4 малиновую окраску. Как было сказано выше, в процессе титрования раствор обесцвечивается. В момент, когда в растворе не останется восстановителя, от прибавления одной капли KMnO_4 титруемая смесь приобретает розовую окраску. Таким образом, точка эквивалентности фиксируется при помощи самого же титранта и индикатор в этом случае не применяется.

В некоторых случаях окислительно-восстановительная реакция с перманганатом калия проходит с небольшой скоростью. Поэтому титрование проводят в нагретом почти до кипения растворе. Реакция ускоряется и за счет действия катализатора, роль которого выполняют ионы Mn^{2+} . Ионы Mn^{2+} образуются в процессе титрования (так называемый автокатализ), поэтому нет необходимости специально добавлять катализатор. Однако в самом начале титрования катализатор отсутствует, поэтому первые порции раствора KMnO_4

0.1 М (0.1 моль/л) реагируют медленно и начинать титровать надо с прибавления очень небольших порций KMnO_4 .

Титрованный раствор перманганата калия KMnO_4 0.1 М (0.1 моль/л) по точной навеске приготовить нельзя. Это объясняется тем, что KMnO_4 всегда содержит примеси (чаще всего MnO_2). Кроме того, он восстанавливается под влиянием органических веществ, присутствующих в воде. Вследствие этого концентрация раствора KMnO_4 в первое время после приготовления несколько уменьшается. Поэтому раствор KMnO_4 готовят приблизительно требуемой концентрации, затем устанавливают его титр.

Установочным веществом служит щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При титровании протекает следующая реакция:



Перманганатометрию чаще всего применяют для анализа солей железа (II), кальция в виде оксалата, щавелевой кислоты, меди (I), пероксида водорода. Метод перманганатометрии можно применять для определения окислителей. В этом случае используют обратное титрование, прибавляя к определяемому веществу заведомо избыточное точно отмеренное количество раствора восстановителя. Затем избыток восстановителя титруют раствором перманганата калия.

Для приготовления 0.1 М (0.1 моль/л) раствора перманганата калия на технических весах отвешивают 3.16 г KMnO_4 и растворяют в 1 л дистиллированной воды (для окислительно-восстановительных реакций, протекающих в сильноокислой среде, эквивалентная масса $M_{1/z \text{ KMnO}_4}^1 = 158.03:5 = 31.61 \text{ г/моль}$). Приготовленный раствор помещают в склянку из темного стекла и оставляют стоять в темном месте в течение 2 дней. Затем раствор осторожно сливают в чистую темную бутылку и устанавливают титр раствора.

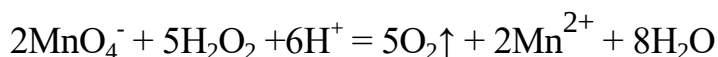
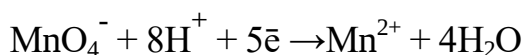
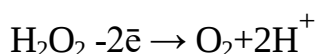
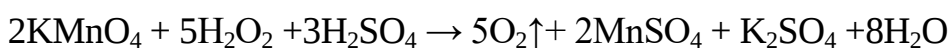
Установочным веществом является перекристаллизованная и высушенная над кристаллическим хлоридом кальция щавелевая кислота. Навеску щавелевой кислоты массой 0.6304 г отвешивают на аналитических весах в бюксе или на часовом стекле и аккуратно переносят в мерную колбу на

100 мл. После полного растворения навески доводят раствор водой до метки и перемешивают. Получают точно 0.1 М (0.1 моль/л).

Для определения титра KMnO_4 10 мл приготовленного раствора щавелевой кислоты переносят в колбу для титрования вместимостью 250 мл, добавляют около 50 мл воды и 15 мл (мерным цилиндром) разбавленной (1:8) серной кислоты. Полученный раствор нагревают до 80-90⁰С (кипятить нельзя, так как щавелевая кислота разлагается). В бюретку со стеклянным краном помещают раствор KMnO_4 и устанавливают мениск на нуль. Так как нижний край мениска плохо виден, все отсчеты делают по верхнему краю мениска (это можно делать только при работе с бюреткой и градуированной пипеткой).

Горячий раствор титруют раствором перманганата калия до появления первого не исчезающего бледно-розового окрашивания. Во время титрования раствор надо непрерывно перемешивать. Добавлять новую порцию раствора перманганата калия следует только после полного исчезновения окраски от предыдущей порции. К концу титрования температура раствора должна быть не ниже 60⁰С. Получают 2-3 сходящихся результата и вычисляют титр KMnO_4 .

Определение пероксида водорода в растворе. Реакция между пероксидом водорода и перманганатом калия протекает по уравнению:



10 мл пероксида водорода переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Алнквоту 10 мл этого раствора помещают в колбу для титрования, добавляют 5 мл разбавленной серной кислоты и титруют раствором перманганата калия до слабо-розового окрашивания. Содержание пероксида водорода (%) в растворе определяют по формуле:

$$\omega\% = \frac{C_{\text{э}} M_{\text{э}} K_{\text{п}} V_{\text{титранта}} V_{\text{колбы}} 100}{1000 V_1 V_2 a}$$

где $C_{\text{э}}^1$ - молярная концентрация эквивалента перманганата калия, *моль/л*;

$M_{\text{э}}^1$ - молярная масса эквивалента пероксида водорода, *г/моль*;

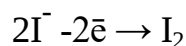
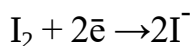
$V_{\text{титранта}}$ - объем раствора KMnO_4 , *мл*;

$K_{\text{п}}$ - поправочный коэффициент;

V_1 - объем пероксида водорода первого разведения, *мл*;

$V_{\text{колбы}}$ - объем аликвотной части разведения, *мл*; a - объем пероксида водорода, взятый для определения, *мл*.

Иодометрией называют титриметрический метод в основе которого лежат реакции:



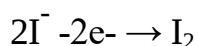
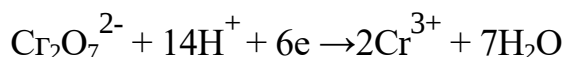
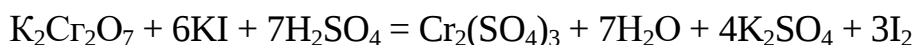
Методом иодометрии можно определять как окислители (они окисляют I^- до I^0), так и восстановители (они восстанавливают йод до I^-).

Определение окислителей. Методом иодометрии можно определять те окислители, которые количественно окисляют I^- в свободный I_2 . Чаще всего определяют перманганаты, дихроматы, соли меди (II), соли железа (III), свободные галогены и др.

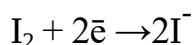
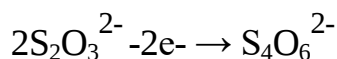
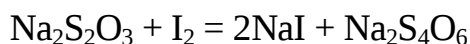
Окислитель реагирует с избытком иодида калия KI в кислой среде. При этом выделяется количество иода эквивалентное количеству окислителя. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия точно известной концентрации. Таким образом можно рассчитать количество определяемого окислителя, которое эквивалентно количеству тиосульфата, пошедшего на титрование иода. Следовательно, рабочим раствором в этом методе является раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 М (0.1 *моль/л*).

Исходным веществом для установки титра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ служит дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Большинство окислителей нельзя титровать непосредственно тиосульфатом натрия, так как невозможно фиксировать точку эквивалентности. Поэтому для определения окислителей методом иодометрии применяют косвенный метод – титрование заместителя. Вначале проводят реакцию между окислителем и иодидом калия в кислой среде. Для подкисления применяют серную кислоту или хлороводородную. Реакция протекает по уравнению:



Выделившийся свободный иод титруют раствором тиосульфата натрия:



Индикатором в методе иодометрии служит раствор крахмала. Это чувствительный и специфический индикатор, образующий с иодом адсорбционное соединение синего цвета. Однако употребление этого индикатора имеет некоторые особенности. Во-первых, раствор крахмала необходимо прибавлять в самом конце титрования, когда иода остается очень мало, и титруемый раствор будет иметь светло-желтую окраску. Если прибавить крахмал раньше, когда иода в растворе еще много, то титрование будет осложнено тем, что образующееся соединение иода с крахмалом очень медленно реагирует с тиосульфатом. Вторая особенность обусловлена тем, что в данном случае мы титруем не до появления окраски (как это обычно бывает), а до исчезновения окраски. Поэтому вблизи точки конца титрования необходимо прибавлять раствор не более чем по одной капле, после каждой капли тщательно перемешивать раствор и ждать 3-5 с. Если не соблюдать оба эти условия, раствор очень легко перетитровать.

Для проведения определений окислителей иодометрическим методом нужно соблюдать ряд условий.

1) Чтобы реакция между окислителем и иодидом калия протекала практически до конца, ее нужно проводить в кислой среде.

2) Титрование ведут на холоду, так как при нагревании иод может частично улетучиться, а также потому, что с повышением температуры понижается чувствительность крахмала как индикатора.

3) Титрование нельзя проводить в сильнощелочной среде, так как иод реагирует со щелочью. Необходимо следить за тем, чтобы рН раствора не превышал 9.0.

4) При определении окислителя необходимо применять значительный избыток иодида калия. Растворимость иода в воде мала, а избыток KI способствует растворению выделившегося при реакции иода. Кроме того, избыток KI способствует ускорению реакции между ионами I^- и окислителем.

5) Скорость реакции между иодидом калия и окислителем недостаточно велика, поэтому к титрованию выделившегося иода приступают не сразу, а по истечению некоторого времени после прибавления окислителя.

6) При стоянии перед началом титрования реакционную смесь необходимо сохранять в затемненном месте, так как на свету ускоряется окисление I^- в I_2 кислородом воздуха.

Приготовить титрованный раствор тиосульфата натрия по точной навеске нельзя, так как $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к веществам, из которых готовят раствор по точно взятой навеске. Кроме того, свежеприготовленный раствор тиосульфата в первое время изменяет титр. Причиной изменения титра является разложение тиосульфата под действием микроорганизмов. Тиосульфат реагирует также с оксидом углерода (IV), содержащимся в воде, поэтому для приготовления раствора тиосульфата натрия берут дистиллированную воду, свежeproкипяченную и охлажденную.

Для приготовления приблизительно 0.1 М (0.1 моль/л) раствора на технических весах отвешивают нужное количество тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (из расчета 24.8 г на 1 л раствора) и эту навеску растворяют в соответствующем количестве воды. К раствору добавляют 0.2 г Na_2CO_3 на

каждый литр раствора. В присутствии Na_2CO_3 титр раствора будет устойчивым. Раствор оставляют стоять в темном месте в хорошо закрытой посуде 5-6 дней. После этого можно определять титр раствора. Необходимо помнить, что титр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ медленно уменьшается и время от времени его необходимо проверять.

Для приготовления раствора установочного вещества $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ берут перекристаллизованный и высушенный при 150°C реактив. Навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.4904 г, взятую на аналитических весах, тщательно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в небольшом количестве воды, доводят раствор водой до метки, закрывают колбу пробкой и перемешивают раствор, переворачивая колбу 12-15 раз. Полученный раствор точно 0.1 М (0.1 моль/л).

Одним из условий точного определения является правильно приготовленный раствор крахмала. Отвешивают 0.5 г «растворимого» крахмала и тщательно растирают его с небольшим количеством воды. Полученную смесь вливают в 100 мл кипящей воды и кипятят еще 2-3 мин. После охлаждения прозрачный раствор сливают в склянку с притертой пробкой. Раствор крахмала быстро портится. Если окраска крахмала с иодом получается не синей, а фиолетовой или буровой, он испорчен и в качестве индикатора не пригоден.

Определение концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по дихромату калия. В конической колбе вместимостью 250 мл растворяют 1 г сухого иодида калия KI (навеску берут на технохимических весах) в 20 мл дистиллированной воды. Можно взять 20 мл 5% раствора иодида калия, но раствор должен быть свежеприготовленным и бесцветным. Прибавляют 15 мл H_2SO_4 (1:8) или 20 мл HCl (1:3). Раствор после прибавления кислоты должен оставаться бесцветным.

После этого в коническую колбу к смеси иодида калия и кислоты добавляют пипеткой 10 мл приготовленного в мерной колбе дихромата калия. Обмывают стенки колбы водой, раствор перемешивают, накрывают часовым стеклом и дают постоять 5 мин для того, чтобы реакция полностью прошла. Колба с реакционной смесью должна стоять в затемненном месте.

Затем снимают часовое стекло, ополаскивают его над колбой дистиллированной водой, разбавляют раствор водой приблизительно до объема 80-90 мл и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата.

Когда окраска раствора станет бледно-желтой с зеленым оттенком, прибавляют 2 мл раствора крахмала и продолжают медленно титровать до перехода синей окраски раствора в светло-зеленую (окраска ионов Cr^{3+}). Титрование повторяют 3 раза, записывают результаты и рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия, титр по иоду.

Определение свободного иода в растворе. Определяемый раствор иода помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят водой до метки. 10 мл этого раствора пипеткой Мора переносят в коническую колбу и разбавляют водой до объема 60-70 мл. Титруют раствором тиосульфата. Когда смесь в колбе станет светло-желтой, добавляют 2 мл раствора крахмала и продолжают медленно титровать до исчезновения синей окраски. Получив 2-3 сходящихся результата, рассчитывают содержание иода в растворе.

$$\omega\% = \frac{C_{\text{э}} M_{\text{э}} K_{\text{п}} V_{\text{титранта}} V_{\text{колбы}} 100}{1000 \cdot V_1 V_2 a}$$

$C_{\text{э}}^1$ – молярная концентрация эквивалента тиосульфата натрия *моль/л*;

$M_{\text{э}}^1$ – молярная масса эквивалента раствора йода, *г/моль*;

$V_{\text{титранта}}$ – объем раствора тиосульфата натрия, *мл*;

$K_{\text{п}}$ – поправочный коэффициент;

V_1 – объем йода первого разведения, *мл*;

$V_{\text{колбы}}$ – объем аликвотной части разведения, *мл*;

a – объем йода, взятый для определения, *мл*.