

## Занятие 15 - 16. Окислительно – восстановительное титрование.

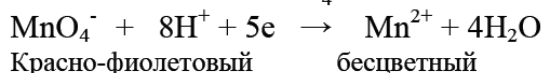
### **Контрольные вопросы.**

- 1 Окислительно-восстановительное титрование. Сущность метода.
- 2 Классификация редокс-методов.
- 3 Требования, предъявляемые к реакциям.
- 4 Виды окислительно-восстановительного титрования (прямое, обратное, заместительное) и расчеты результатов титрования.
- 5 Перманганатометрическое титрование. Сущность метода. Условия проведения титрования. Титрант, его приготовление, стандартизация. Установление конечной точки титрования.
- 6 Реакции перманганата в различных средах (рН).
- 7 Применение перманганатометрии в биологии и медицине
8. Иодометрическое титрование. Сущность метода. Титрант, его приготовление, стандартизация, его приготовление, стандартизация, хранение. Условия проведения титрования, определение конечной точки титрования.
- 9 Применение иодометрии в биологии и медицине.

### **Перманганатометрия.**

В основе метода лежит окисление восстановителей перманганатом калия  $KMnO_4$ . Окисление восстановителей можно проводить в различных средах, причем, марганец (VII) восстанавливается в кислой среде до ионов  $Mn(II)$  и в щелочной - до  $Mn(VI)$ .

Обычно в методе перманганатометрии проводят реакцию в кислой среде. Индикатором служит сам  $KMnO_4$ , окрашенный в красно-фиолетовый цвет. Конец реакции легко определяется по изменению окраски от одной избыточной капли  $KMnO_4$ .



Большим недостатком окислительно-восстановительных реакций является их небольшая скорость, что затрудняет процесс титрования. Для ускорения медленно идущих реакций применяют нагревание. Как правило, с повышением температуры на каждые  $10^\circ$ , скорость реакции увеличивается в 2-4 раза.

В качестве примера можно привести реакцию окисления перманганатом щавелевой кислоты, протекающую при температуре  $70-80^\circ C$ .



На скорость реакции может оказывать влияние введение в раствор катализатора. При титровании применяют положительные катализаторы, ускоряющие реакцию и отрицательные катализаторы – ингибиторы, замедляющие реакцию.

Реакцию окисления перманганатом щавелевой кислоты можно каталитически ускорить прибавлением  $MnSO_4$ . В перманганатометрии одним из продуктов реакции окисления щавелевой кислоты являются ионы  $Mn^{2+}$ , которые по мере образования в растворе ускоряют реакцию. Такие реакции называются *автокаталитическими*.

По мере образования ионов  $Mn^{2+}$ , играющих роль катализатора, реакция ускоряется. По достижении точки эквивалентности избыточная капля  $KmnO_4$  окрасит раствор в бледно-розовый цвет, не исчезающий 1-2 минуты. Объем  $KmnO_4$  затраченный на титрование отмечают по верхнему мениску. Титрование повторяют 3 раза и после этого рассчитывается нормальность и титр  $KmnO_4$ .

**Задачи:**

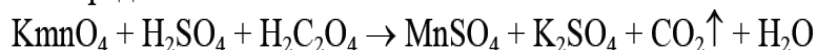
- Укажите, какие из указанных веществ могут проявлять окислительно-восстановительную двойственность:  $KI$ ,  $Cl_2$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ .
- Расставьте коэффициенты в уравнениях следующих реакций:  
 $KNO_3 + KmnO_4 + HCl = MnCl_2 + KNO_3 + KCl + H_2O$   
 $I_2 + MnO_2 + H_2SO_4 \text{ ---- } MnSO_4 + HIO_4 + H_2O$   
 $I_2 + Cl_2 + H_2O \text{ --- } HIO_3 + HCl$   
 $PbO_2 + MnSO_4 + HNO_3 \text{ ---- } HmnO_4 + Pb(NO_3)_2 + PbSO_4 + H_2O$   
 $KClO_3 + KI + HCl \text{ ---- } I_2 + KCl + H_2O$   
 $KClO_3 + CrCl_3 + KOH \text{ ---- } KCl + K_2CrO_4 + H_2O$   
 $K_2Cr_2O_7 + HCl \text{ ---- } CrCl_3 + Cl_2 + KCl + H_2O$   
 $KBr + KmnO_4 + H_2SO_4 \text{ ---- } MnSO_4 + Br_2 + K_2SO_4 + H_2O$
- Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:  
 $Zn + H_2SO_4 \text{ ---- } S + \dots$   
 $Mg + HNO_3 \text{ ---- } N_2O + \dots$   
 $KI + KmnO_4 + H_2SO_4 \text{ ---- } MnSO_4 + \dots$   
 $H_2S + KmnO_4 + H_2SO_4 + \text{ ---- } MnSO_4 + \dots$   
 $FeO + HNO_3 \text{ ---- } NO_2 + \dots$   
 $Br_2 + KNO_2 + KOH \text{ ---- } KNO_3 + \dots$
- Навеска 1,2540г  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  (х.ч.) растворена в мерной колбе на 200мл. На титрование 20,00 мл этого раствора расходуется 22,40 мл раствора  $KmnO_4$ .  
 Найти: а)  $N_{KmnO_4}$ ; б)  $T_{KmnO_4/FeSO_4}$       Ответ: а) 0,08386 н б) 0,00290
- К раствору, содержащему 0,1510г технического  $KClO_3$  прилили 100,0 мл 0,09852н  $Na_2C_2O_4$ , избыток которого оттитровали 48,6 мл 0,05320 н раствора  $KmnO_4$ . Вычислить процентное содержание  $KClO_3$  в образце.    Ответ: 98,22%
- К раствору  $KClO_3$  прибавили 50,00 мл 0,1048н  $FeSO_4$ , избыток которого оттитровали 20,00 мл 0,09450н  $KmnO_4$ . Сколько граммов  $KClO_3$  содержалось в растворе?    Ответ: 0,06843г.
- Какую навеску  $Na_2C_2O_4$  требуется взять, чтобы на титрование ее шло 20 мл 0,1N раствора  $KmnO_4$ . На титрование навески 0,1133г химически чистого  $Na_2C_2O_4$  в кислой среде пошло 20,75 мл раствора  $KmnO_4$ . Найти: а) нормальность этого раствора ; б) его титр по железу.
- К 0,229г тщательно измельченной пробы  $MnO_2$  добавлено 0,1617г безводной щавелевой кислоты. Содержимое колбы полностью растворено нагреванием на водяной бане. На титрование избытка щавелевой кислоты израсходовано 8,80 мл 0,0500н раствора  $KmnO_4$ . Вычислить %-ное содержание оксида марганца в исследуемом образце.    Ответ: 60,48%
- Навеска  $NaNO_2$  равная 1,6900г растворена в мерной колбе емкостью 200 мл. К 20 мл этого раствора прилили 30,0 мл подкисленного 0,100н раствора  $KmnO_4$ . Избыток  $KmnO_4$  связан с 10 мл 0,050н раствора  $H_2C_2O_4$ . Непрореагировавшая  $H_2C_2O_4$  оттитрована 5,5 мл 0,100н раствора  $KmnO_4$ . Рассчитать количество  $NaNO_2$  в образце нитрита.    Ответ: 62,26%
- На титрование 2,5 мл точно 0,1N раствора щавелевой кислоты израсходовано 27,5 мл  $KmnO_4$ . Рассчитайте нормальность перманганата калия.
- На титрование 20,00 мл  $H_2C_2O_4$  ( $T_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 0,006900$ ) израсходовано 25,00 мл раствора  $KmnO_4$ . Рассчитать нормальность и титр раствора  $KmnO_4$ .
- Навеску 5,0000 г  $H_2O_2$  растворили в мерной колбе вместимостью 500 мл. На титрование 25,00 мл раствора израсходовали 37,43 мл 0,1 н раствора  $KmnO_4$ . Вычислить процентное содержание  $H_2O_2$  в образце.

## Перманганометрия.

### Лабораторная работа

### УСТАНОВЛЕНИЕ ТОЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТИТРА $KMnO_4$ ПО 0,05N РАСТВОРУ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Точную концентрацию и титр  $KMnO_4$  устанавливают по щавелевой кислоте. В основе процесса титрования лежит реакция между  $KMnO_4$  и  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  в кислой среде.



#### Ход определения

Бюретку промывают 2-3 раза небольшими порциями 0,05 н раствора  $KMnO_4$  и заполняют ее этим же раствором. Кончик бюретки должен быть полностью заполнен раствором перманганата. Пипетку вместимостью 5 мл ополаскивают раствором щавелевой кислоты, а затем вносят 5 мл раствора  $H_2C_2O_4$  в коническую колбу для титрования. Добавляют 2 – 2,5 мл 2н раствора  $H_2SO_4$  и нагревают на водяной бане до 70 – 80°C, не допуская кипения раствора. Горячий раствор титруют перманганатом калия, добавляя его по каплям и непрерывно перемешивая. Следующую каплю добавляют после обесцвечивания в растворе предыдущей. Сначала обесцвечивание перманганата происходит медленно, а затем по мере образования ионов  $Mn^{2+}$ , играющих роль катализатора, реакция ускоряется. По достижении точки эквивалентности избыточная капля  $KMnO_4$  окрашивает раствор в бледно-розовый цвет, не исчезающий 1 – 2 минуты.

Объем  $KMnO_4$ , затраченный на титрование отмечают по бюретке по верхнему мениску. Титрование повторяют 3 раза и данные заносят в таблицу 1. По данным титрования рассчитывают точную концентрацию и титр  $KMnO_4$ .

Табл.1.

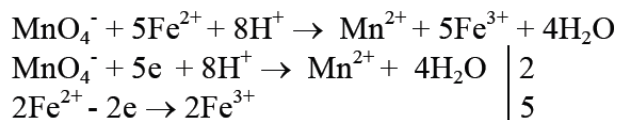
N п/п	$V_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$	$N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$	$V_{KMnO_4}$	$N_{KMnO_4}$	$T_{KMnO_4}$
1					
2					
3					
Сред- нее					

**Расчет:**

$$N_{\text{KmnO}_4} = \frac{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KmnO}_4}}$$

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (II) МЕТОДОМ ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИИ.

В основе определения лежит окислительно-восстановительная реакция, при которой ион  $\text{Fe}^{2+}$  окисляется в  $\text{Fe}^{3+}$ . В кислой среде окисление протекает быстро по уравнению:



Исследуемый раствор подкисляют серной кислотой и титруют перманганатом калия до появления в растворе бледно-розовой окраски.

#### Ход определения:

В колбу для титрования вносят пипеткой 5 мл полученного раствора соли железа (II) и 2-3 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4), затем титруют раствором перманганата калия  $\text{KmnO}_4$  до слабо-розовой окраски. Титрование повторяют 2-3 раза.

#### Вычисление результатов анализа:

V- Вычисление проводят, пользуясь выражением концентрации через титр по определяемому веществу.

$$T_{\text{KmnO}_4/\text{Fe}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Fe}} \cdot N_{\text{KmnO}_4}}{1000}$$

V- Рассчитывают, сколько граммов Fe (II) содержится в 5 мл раствора соли железа (II), взятого для титрования.

$$M_{\text{Fe}} = T_{\text{KmnO}_4/\text{Fe}} V_{1 \text{ KmnO}_4}$$

$V_{1 \text{ KmnO}_4}$  - объем раствора, пошедшего на титрование 5 мл соли железа (II).

3. Находят количество железа (II) в исследуемом растворе.

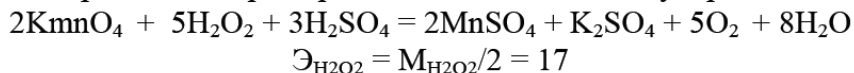
$$P_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}} \cdot V_2}{V_a}$$

$V_2$  - объем железа (II) приготовленного раствора, мл

$V_a$  - объем аликвоты, взятой на титрование, мл

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В РАСТВОРЕ.

Перекись водорода в кислой среде окисляется перманганатом калия. Эквивалент перекиси водорода равен половине ее молекулярной массы:



Анализируемый раствор перекиси водорода количественно переносят в мерную колбу, доливают до метки водой и тщательно перемешивают.

Титрование и расчет проводят так же, как при определении железа в соли Мора.

**Вычисление результатов анализа:**

V- Вычисление проводят, пользуясь выражением концентрации через титр по определяемому веществу.

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot N_{\text{KMnO}_4}}{1000}$$

2. Рассчитывают, сколько граммов  $\text{H}_2\text{O}_2$  содержится в 5мл раствора перекиси водорода, взятой для титрования.

$$M_{\text{H}_2\text{O}_2} = T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2} V_{1 \text{ KMnO}_4}$$

$V_{1 \text{ KMnO}_4}$  - объем раствора, пошедшего на титрование 5 мл перекиси водорода .

3. Находят количество перекиси водорода в исследуемом растворе.

$$P_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V_2}{V_a}$$

$V_2$  - объем приготовленного раствора, мл

$V_a$  - объем аликвоты, взятой на титрование, мл