

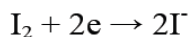
Занятие 15 - 16. Окислительно – восстановительное титрование.

Контрольные вопросы.

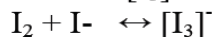
- 1 *Окислительно-восстановительное титрование. Сущность метода.*
- 2 *Классификация редокс-методов.*
- 3 *Требования, предъявляемые к реакциям.*
- 4 *Виды окислительно-восстановительного титрования (прямое, обратное, заместительное) и расчеты результатов титрования.*
- 5 *Перманганатометрическое титрование. 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.*

Йодометрия.

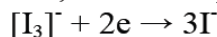
Йодометрия основана на окислительно-восстановительных процессах, связанных с восстановлением I_2 до $2I^-$ -ионов или окислением их до I_2 . Свободный йод является слабым окислителем, а I^- -ион – сильным восстановителем. Основная реакция при йодометрических определениях:



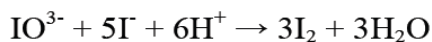
Стандартный потенциал пара $I_2/2I^- = +0,54В$. Кристаллы I_2 мало растворимы в воде, поэтому их растворяют в растворе KI . При этом образуется комплексное соединение $K[I_3]$ по реакции:



Следовательно, основная реакция выражена уравнением:



Метод йодометрии применяют для определения восстановителей путем окисления их раствором йода, окислителей, используя метод замещения, и сильных кислот на основе реакции:



В йодометрии применяют специфический индикатор – крахмал, весьма чувствительный к йоду, но не к йодид-ионам. В качестве стандартных растворов используют растворы йода и тиосульфата натрия (0,1; 0,05 и 0,02н растворы).

Растворы тиосульфата натрия готовят по точной навеске или из фиксаляла. Хранят растворы в темных стеклянных банках. Проверку титра и нормальности тиосульфата натрия проводят не реже 1 раза в неделю.

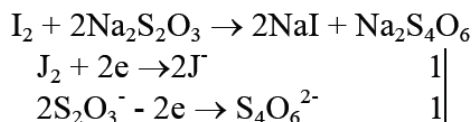
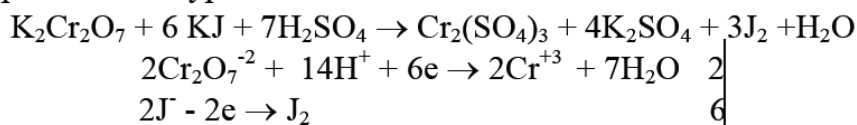
Задания для самостоятельного выполнения:

1. К 25,00 мл раствора H_2S прибавили 50,00 мл 0,01960 н раствора I_2 , избыток I_2 оттитровали 11,00 мл 0,02040 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сколько граммов H_2S содержалось в 1 литре исследуемого раствора? Ответ: 0,5150 г.
2. Определите процентное содержание сульфита натрия в техническом образце, если на навеску 0,1450г израсходовано при титровании 20,2 мл 0,1н раствора йода. Ответ: 87,7%
3. К 30 мл 0,11070н раствора KmnO_4 прибавлена серная кислота и избыток иодида калия. На титрование выделившегося йода израсходовано 33,27 мл раствора тиосульфата натрия. Определить нормальность раствора тиосульфата натрия и титр его по йоду. Ответ: 0,09650н; 0,01225 г/мл.
4. Определить нормальность раствора тиосульфата натрия по раствору йода, приготовленному растворением 0,2982г в 250 мл раствора. На титрование 2,0 мл раствора тиосульфата натрия израсходовано 1,7 мл раствора йода. Ответ: 0,00798н
5. В основе определения мышьяковистого ангидрида методом йодометрии лежит реакция:
 $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{HI}$. Навеску пробы, содержащую As_2O_3 , массой 1,24г растворили в мерной колбе вместимостью 250мл. На окисление 25 мл полученного раствора израсходовано 24,2 мл 0,098н раствора йода. Определить процентное содержание As_2O_3 в пробе. Ответ 94,3%
6. На титрование йода, выделенного 2 мл хлорной воды из KI , пошло 1,5 мл 0,0106н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сколько грамм хлора содержится в 1 литре хлорной воды. Ответ: 0,2796г.
7. К 10,00 мл сероводородной воды прибавлено 50,00 мл раствора йода, на избыток которого потребовалось для титрования 32,79 мл раствора тиосульфата натрия. Вычислить процентное содержание H_2S в воде, если $K_1 = 1,1120$ к 0,1н, а $K_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,9730$ к 0,1н. Ответ: 0,0404%
8. Навеска, содержащая сульфит натрия 0,3878г растворена и обработана 50,00 мл раствора йода, избыток которого потребовал для обратного титрования 25,4 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. $T_1=0,01245$; $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,0250$ г/мл. Вычислить процентное содержание Na_2SO_3 в образце. Ответ: 38,09%

Лабораторная работа

Установление точной концентрации и титра раствора тиосульфата натрия по бихромату калия.

К определенному количеству титрованного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ приливают KJ в кислой среде. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия. Реакции протекают по уравнению:



Ход определения.

Приступая к титрованию, наполняют бюретки раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и устанавливают уровень жидкости в ней на 0. В колбу для титрования мерным цилиндром или градуированной пробиркой вносят 1-2 мл 5%-ного раствора KI и 2-3 мл 1н раствора H_2SO_4 . Затем, к полученной смеси пипеткой Мора добавляют 5мл 0,02н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (кончик пипетки при этом не должен

касаться смеси). Полученную смесь слегка перемешивают, колбу закрывают часовым или предметным стеклом, чтобы предупредить потери от улетучивания йода и оставляют для завершения реакции на 5 минут. Выделившийся йод титруют тиосульфатом натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) до светло-желтой окраски, затем прибавляют 4-5 капель крахмала и продолжают титровать до перехода синей окраски в бледно-зеленую или бесцветную от одной капли раствора тиосульфата натрия. Последние капли прибавляют медленно, хорошо перемешивая раствор. Титрование повторяют 2-3 раза. Из полученных результатов (разность не более 0,1 мл) берут среднее значение для расчетов, Данные заносят в таблицу:

№ п/п	$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$	$N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$
1					
2					
3					
Среднее					

Вычисление результатов анализа.

Хотя $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при данном определении непосредственно друг с другом не реагируют, количества их тем не менее эквивалентны. По формуле $N_1V_1 = N_2V_2$ по известной концентрации бихромата и по израсходованным объемам растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ вычисляют точную концентрацию, а затем и титр тиосульфата натрия:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

Определение меди в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В основе определения лежит реакция $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$

Из уравнения видно, что ионы Cu^{2+} , получая от ионов I^- по одному электрону, восстанавливаются в ионы Cu^+ , переходящие в осадок в виде труднорастворимого иодида меди (I) CuI (ПР $\approx 10^{-12}$). Следовательно, окислительные грамм-эквиваленты меди и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равны здесь соответственно грамм-атому (63,54г) в грамм-молекуле (249,7г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Ход определения.

В колбу для титрования мерным цилиндром или градуированной пробиркой вносят 2,5 мл 5%-ного раствора KI. Пипеткой Мора приливают 5 мл исследуемого раствора CuSO_4 (кончик пипетки не должен касаться раствора), накрывают колбу часовым или предметным стеклом и оставляют для завершения реакции на 5 минут, после чего титруют содержимое колбы раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, прибавляя крахмал в самом конце титрования, когда раствор со взмученным в нем осадком будет иметь соломенно-желтую окраску. Необходимо добиться, чтобы синяя окраска жидкости исчезла от одной капли и не появлялась несколько минут (взмученный осадок CuI по окончании титрования имеет цвет слоновой кости). Титрование повторяют 2-3 раза и вычисляют средний результат.

Вычисление результатов анализа.

1. Находят точную концентрацию раствора CuSO_4 .

$$N_{\text{CuSO}_4} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{CuSO}_4}}$$

2. Находят титр раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по определяемому веществу.

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{CuSO}_4} = \frac{E_{\text{CuSO}_4} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000}$$

V- Находят количество грамм Cu в навеске $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

V- Находят % Cu в навеске $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

