



**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Самарский государственный технический университет»  
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

---

Ка ф е д р а аналитической и физической химии

**ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-  
ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ  
(РЕДОКСИМЕТРИЯ)**

Методические указания  
к лабораторным работам № 3, 4, 5, 6

Самара  
Самарский государственный технический университет  
2017

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 543.243

**Титриметрический анализ с применение окислительно-восстановительной реакции (редоксиметрия):** Метод. указ. к лаб. раб. / Сост. Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая. - Самара; Самар. гос. тех. ун-т., 2017. - 32 с.

Рассмотрены основные понятия и приемы титриметрического анализа с применение окислительно-восстановительной реакции (редоксиметрии), а также примеры редоксиметрических определений содержания веществ в водных растворах.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих курс «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 18.05.01, 19.03.01, 19.03.02 и 19.03.04.

УДК 543.243

Составитель канд. хим. наук Б.М. Стифатов,  
докт. хим. наук Ю.В. Рублинецкая.  
Рецензент канд. хим. наук О.В. Лаврентьева

@ Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая,  
составление, 2017  
@ Самарский государственный  
технический университет, 2017

## 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Вещества, в состав которых входят химические элементы, имеющие переменную степень окисления, могут быть количественно определены титриметрически с применением окислительно-восстановительной реакции (ОВР). Методы окислительно-восстановительного титрования называют *оксред*, или *редоксиметрией* (от латинского *oxydatio* – окисление и *reductio* – восстановление). По веществу титранта оксредметрию подразделяют на *оксидиметрию* и *редуциометрию*. В оксидиметрии в качестве вещества рабочего раствора используют окислители, а в редуциометрии – восстановители.

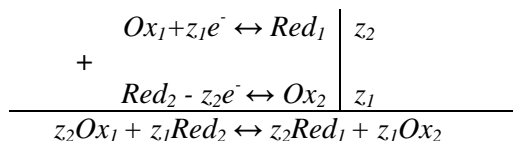
Названия отдельных методов редоксиметрии производят от названия вещества титранта, применяемого в качестве окислителя или восстановителя, например метод, основанный на применении перманганата калия, называют *перманганатометрией*, на применении йода – *йодометрией* и т.д.

Таблица

**Классификация редоксиметрических методов анализа по применяемым реактивам**

Группы методов	Название		Вещества титрантов	Вещества, определяемые прямым титрованием
	Под-группы методов	Отдельных методов		
Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия, оксредметрия)	Оксидиметрия	Перманганатометрия Йодометрия Дихроматометрия Броматометрия Йодатометрия Цериметрия Ванадатометрия	KMnO <sub>4</sub> I <sub>2</sub> K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> KBrO <sub>3</sub> KIO <sub>3</sub> Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	Восстановители Восстановители Восстановители Восстановители Восстановители Восстановители Восстановители
	Редуциометрия	Титанометрия Хроматометрия	TiCl <sub>3</sub> CrCl <sub>2</sub>	Окислители Окислители

Схематично ОВР, с учетом закона электронейтральности раствора, можно изобразить следующим образом:



Здесь индексы 1 и 2 относятся к веществам 1 и 2 в окисленной ( $Ox_1$  и  $Ox_2$ ) и восстановленной ( $Red_1$  и  $Red_2$ ) формах. В ходе ОВР вещество  $Ox_1$  с большим сродством к электрону (окислитель) присоединяет электроны, понижает свою степень окисления, восстанавливается, а вещество  $Red_2$  с меньшим сродством к электрону (восстановитель) окисляется.

Окисленная и восстановленная формы реагирующих в ОВР веществ образуют окислительно-восстановительные (окред-, редокс-) пары  $Ox_1/Red_1$  и  $Ox_2/Red_2$ , а превращения типа  $Ox + ze^- \leftrightarrow Red$  называют *окред-(редокс)-переходами* или *окислительно-восстановительными полуреакциями*. Если редокс-переходы обратимы, т.е. могут протекать при изменении условий как в одну, так и в другую сторону, то для количественной оценки редокс-свойств редокс-пар используют редокс-(окислительно-восстановительные) потенциалы. Редокс-потенциал редокс-пары может быть электрохимически измерен. Зависимость редокс-потенциала  $E(OX/Red)$  от концентрации и температуры передается уравнением Нернста:

$$E(Ox / Red) = E^0(Ox / Red) + \frac{RT}{zF} \lg \frac{a^b(OX)}{a^d(Re d)},$$

где  $E(OX/Red)$  – *реальный* или *равновесный редокс-потенциал*, В;  $E^0(OX/Red)$  – *стандартный редокс-потенциал*, равный равновесному при  $a(OX) = a(Red) = 1$  моль/дм<sup>3</sup>;  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/К·моль);  $T$  – абсолютная температура, К;  $F$  – число Фарадея (96500 Кл/моль);  $z$  – число электронов, участвующих в редокс-переходе в  $Ox+ze^- \leftrightarrow Red$ ;  $a(OX)$  и  $a(Red)$  – активности соответственно окисленной и восстановленной форм вещества, моль/дм<sup>3</sup>.

При подстановке в уравнение Нернста значений  $R$ ,  $F$  и  $T = 298$  К, а также переходе к десятичному логарифму, получим

$$E(Ox / Red) = E^0(Ox / Red) + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a^b(OX)}{a^d(Re d)},$$

Редокс-потенциал зависит также от кислотности среды, комплексообразования или осаждения одного из компонентов редокс-пары в процессе редокс-перехода. Чем больше концентрация ионов водорода в растворе, тем больше окислительная способность окисленной формы вещества редокс-пары и тем больше  $E(OX/Red)$ .

Например, для редокс-перехода  $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a(\text{MnO}_4^-) a^8(\text{H}^+)}{a(\text{Mn}^{2+}) a^4(\text{H}_2\text{O})}.$$

Для простоты расчетов  $a(\text{H}_2\text{O})$  и  $a(\text{H}^+)$  обычно принимают равными единице.

Значения окислительно-восстановительных потенциалов для редокс-пар различных веществ экспериментально измерены и приведены в аналитических и физико-химических справочниках [5, 6].

При выборе вещества титранта в редоксиметрии проводят *качественную* и *количественную* оценку возможности (направленности) и полноты прохождения ОВР между титрантом и определяемым веществом.

*Качественную оценку* проводят путем сравнения табличных величин  $E^0(\text{OX}|\text{Red})$  вещества титранта и определяемого вещества, приведенных в аналитических, химических и физико-химических справочниках. При этом руководствуются следующими правилами:

а) окисленная форма вещества редокс-пары с большим  $E^0$  играет роль окислителя по отношению к восстановленной форме вещества редокс-пары с меньшим  $E^0$ ;

б) чем больше  $E^0$ , тем четче выражена окислительная способность окисленной формы редокс-пары;

в) ОВР протекает в заданном направлении, если  $\text{ЭДС} = E^0(\text{OX}_1/\text{Red}_1) - E^0(\text{OX}_2/\text{Red}_2) > 0$ , причем чем больше ЭДС, тем интенсивней ОВР;

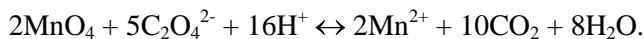
г) ОВР идут в сторону образования более слабых окислителей и восстановителей.

*Количественной характеристикой* направления и полноты протекания ОВР является её константа равновесия  $K_{\text{равн}}$ .

ОВР протекает в прямом направлении при  $K_{\text{равн}} > 1$  и тем полнее, чем больше  $K_{\text{равн}}$ . При  $K_{\text{равн}} \geq 10^3$  ОВР практически необратима.

Скорость ОВР мала. Увеличить её можно повышением температуры до  $100^\circ\text{C}$  или введением катализаторов. В качестве катализатора могут выступать  $\text{H}^+$  - ионы. Катализаторы действуют на ОВР весьма специфично, ускоряя одни и не ускоряя другие.

Катализатором может быть продукт самой ОВР. Например, образующиеся ионы  $\text{Mn}^{2+}$  ускоряют реакцию



Подобные реакции называют *автокаталитическими*.

В зависимости от решаемой аналитической задачи в редоксиметрии используют *прямое, обратное и заместительное титрования*.

Редоксиметрически могут быть количественно определены как неорганические, так и органические вещества. Например, восстановлением с помощью перманганата калия в сильнощелочной среде могут быть определены метанол, муравьиная, винная, лимонная, салициловая кислоты, а также глицерин, фенол, формальдегид и др.

В качестве индикатора в методе окисления – восстановления применяют различные органические вещества, которые сами являются окислителями или восстановителями. Их называют *редокс-индикаторами*. Это органические соединения, изменения окраски которых связано с окислительно-восстановительным потенциалом  $E$  титруемого раствора. Кроме того, для некоторых реакций редоксиметрии подобраны специфические реактивы, изменяющие окраску в эквивалентной точке данного титрования. Например, в иодометрии таким специфическим и чувствительным реактивом является крахмал, приобретающий синюю окраску в присутствии йода.

Перманганатометрические определения выполняют без индикаторов, так как рабочий раствор перманганата калия  $KMnO_4$  в момент эквивалентности изменяет свою окраску.

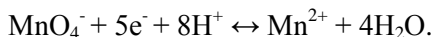
## **2. ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ (РЕДОКСИМЕТРИИ)**

### **2.1. Перманганатометрия**

#### *Сущность анализа*

*Перманганатометрия* – это метод редоксиметрии, при котором титрование ведут стандартным раствором перманганата калия ( $KMnO_4$ ). Основным достоинством метода является его точность, что связано с возможностью титриметрического определения веществ-восстановителей без применения индикатора для регистрации окончания титрования. В этом случае конечная точка титрования (КТТ) совпадает с моментом эквивалентности (МЭ). Как безиндикаторный метод перманганатометрия не имеет индикаторной погрешности, связанной с тем, что для изменения окраски индикатора необходимо перетитрование анализируемого раствора раствором титранта.

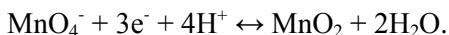
Титрование перманганатом калия проводится в кислой среде, в которой в ходе ОВР перманганат ионы  $\text{MnO}_4^-$  превращаются в ионы  $\text{Mn}^{2+}$ .



Этому редоксипереходу отвечает редоксипотенциал с одним из самых больших значений  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$ . В соответствии с приведенной реакцией эквивалентом перманганат-иона является его пятая часть, а молярная масса эквивалента перманганата калия равна пятой части его молярной массы:  $M(1/5\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/5 = 31,61 \text{ г/моль}$ .

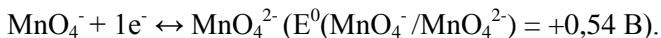
В кислой среде МЭ определяют по изменению бесцветной окраски анализируемого раствора на розовую от одной избыточной капли рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ . Этот внешний эффект объясняется тем, что в МЭ окислительно-восстановительная реакция закончилась, поэтому добавленные с избытком титранта красно-фиолетовые ионы  $\text{MnO}_4^-$ , не восстанавливаясь до бесцветных  $\text{Mn}^{2+}$ , окрашивают титруемый раствор в розовый цвет.

При титровании в слабокислой, нейтральной и щелочной средах ионы  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливаются до диоксида марганца, который образует осадок, окрашенный в бурый цвет:



Образование этого осадка в титруемом растворе затрудняет наблюдение за переходом окраски раствора, и фиксировать момент эквивалентности в этом случае довольно трудно.

В щелочной среде перманганат ион  $\text{MnO}_4^-$  переходит в манганат-ион  $\text{MnO}_4^{2-}$  зеленого цвета:



В момент эквивалентности наложение окрасок ионов приводит к серому цвету раствора, то есть менее яркому переходу окраски титруемого раствора, чем в первом случае. Кроме того стандартный окислительный потенциал пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ( $E^0 = 1,51 \text{ В}$ ) гораздо выше, чем пары  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$  ( $E^0 = 0,54 \text{ В}$ ). Следовательно, окислительная активность перманганата в кислой среде выше, чем в щелочной среде, и количество определяемых им восстановителей в первом случае значительно больше.

Метод перманганатометрии служит для количественного определения как восстановителей, так и окислителей.

*Анализ восстановителей* производится обычно их *непосредственным (прямым) титрованием* рабочим раствором перманганата, и только в отдельных случаях, когда при титровании перманганатом возникают побочные процессы, применяют способ обратного титрования. Для этого к раствору анализируемого вещества приливают избыток рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ , а затем этот избыток оттитровывают вспомогательным раствором восстановителя, титр которого предварительно установлен по перманганату.

При *анализе окислителей* всегда применяется *способ обратного титрования*. С этой целью к раствору анализируемого вещества (окислителя) приливают избыток соответствующего восстановителя (вспомогательного раствора) с установленным по перманганату титром, а затем избыток этого восстановителя оттитровывают раствором  $\text{KMnO}_4$ .

В связи с тем, что продаваемый перманганат калия всегда содержит примеси продуктов восстановления, например  $\text{MnO}_2$ , и легко изменяется под влиянием восстановителей (аммиака, органических веществ, попадающих в воду с пылью), концентрация раствора  $\text{KMnO}_4$  в первое время после приготовления несколько уменьшается. Отсюда следует, что приготовить титрованный раствор перманганата по точной навеске нельзя. Титр его необходимо устанавливать не ранее, чем через 7-10 дней после приготовления раствора.

Для стандартизации раствора  $\text{KMnO}_4$  используют установочные растворы  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  и др.

РАБОТА № 3	<b>Перманганатометрическое определение восстановителей и окислителей</b>
------------	--

### *План работы*

1. Приготовление 0,05н. раствора перманганата калия разбавлением концентрированного раствора.
2. Приготовление установочного 0,05н. раствора щавелевой кислоты.
3. Определение титрованием точной концентрации рабочего раствора перманганата калия по концентрации установочного раствора щавелевой кислоты.



4. Определение содержания вещества восстановителя (окислителя) в контрольном растворе.

5. Расчет содержания (массы) вещества-восстановителя (окислителя) в объеме контрольного раствора.

### *Порядок выполнения работы*

1. *Приготовление 0,05 н. раствора  $KMnO_4$ .* Раствор перманганата калия необходимой концентрации готовят методом разбавления концентрированного раствора с приблизительной концентрацией 1н.

Для расчета объема исходного концентрированного раствора  $KMnO_4$ , который необходимо взять для приготовления 500 мл раствора с молярной концентрации эквивалента 0,05 моль/л, используем формулу закона эквивалентов:

$$c_1(1/5 KMnO_4) \cdot V_1(KMnO_4) = c_2(1/5 KMnO_4) \cdot V_2(KMnO_4)$$

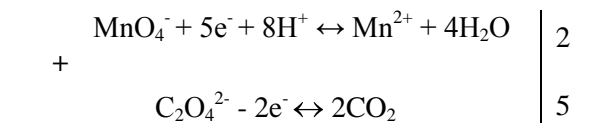
где  $c_1(1/5KMnO_4)$ - молярная концентрация эквивалента исходного раствора (1н.);  $V_1(KMnO_4)$  – необходимый объем исходного концентрированного раствора, мл;  $c_2(1/5KMnO_4)$ - молярная концентрация эквивалента раствора, полученного после разбавления (0,05 моль/л);  $V_2(KMnO_4)$  - объем полученного после разбавления раствора (500 мл). Откуда искомый объем концентрированного раствора  $KMnO_4$

$$V_1(KMnO_4) = \frac{c_2(1/5KMnO_4) \cdot V_2(KMnO_4)}{c_1(1/5KMnO_4)}, \text{мл}$$

Вычисленный объем концентрированного раствора  $KMnO_4$  отмеривают мерным цилиндром и разбавляют в колбе прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой до 500мл, пользуясь большим мерным цилиндром. Полученный раствор тщательно перемешивают и приступают к установлению его точной концентрации.

2. *Приготовление титрованного установочного 0,05н. раствора щавелевой кислоты.* Для установки точной концентрации (стандартизации) раствора перманганата предложено много различных исходных веществ, но наиболее удобными являются щавелевая кислота и ее соли.

Стандартизация раствора перманганата по щавелевой кислоте основана на реакции:



Из полуреакции  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{CO}_2$  видно, что оксалат-ион  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  отдает два электрона, поэтому  $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , откуда

$$M(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{2} = 63,03 \text{ г/моль}$$

Для стандартизации раствора перманганата калия готовят *методом точной навески* установочный раствор щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л, то есть той же концентрации, что и рабочий раствор  $\text{KMnO}_4$ . По формуле закона эквивалентов рассчитаем теоретическую массу ( $m_{\text{теор}}$ ) перекристаллизованной щавелевой кислоты, отвечающей химической формуле  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (обозначим *щ.к.*), необходимую для приготовления:

$$\begin{aligned}
 m(\text{щ.к.})_{\text{теор}} &= \frac{c(1/2 \text{щ.к.}) \cdot V(\text{щ.к.}) \cdot M(1/2 \text{щ.к.})}{1000} = \\
 &= \frac{0,05 \cdot 250 \cdot 63,03}{1000} = 0,7879 \text{ г}
 \end{aligned}$$

Вывесить на аналитических весах рассчитанную навеску с точностью до  $10^{-4}$  г очень трудоемко и занимает очень много времени. Поэтому обычно, для сокращения времени взятия навески, прикидочно взвешивают на технических весах бюкс (*с крышкой!*) с точностью до  $10^{-1}$  г. В бюксе на технических весах берут приблизительную навеску около 0,7-0,8 г перекристаллизованной щавелевой кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Бюкс с навеской точно (до  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  г) взвешивают на аналитических весах, записывая значение массы  $m_1$ . Навеску соли осторожно пересыпают её через воронку в хорошо вымытую мерную колбу на 250 мл. Пустой бюкс с оставшимися крупинками вещества еще раз взвешивают на тех же аналитических весах, на которых производили первое взвешивание (чтобы уменьшить погрешность взвешивания), записывая значение массы  $m_2$ .

По разности  $m_1 - m_2$  определяют практически взятую навеску щавелевой кислоты  $m_{\text{пр.}}$ , перенесенную в мерную колбу для растворения.

Дистиллированной водой из промывалки, круговыми движениями, тщательно промывают воронку, вставленную в горлышко колбы, смывая все крупинки соли внутрь колбы. Добавляют в колбу столько воды, чтобы она была приблизительно на  $\frac{1}{2}$  объема заполнена. Вынимают воронку и, перемешивая содержимое колбы плавным круговым движением, добиваются, чтобы вся навеска растворилась. После этого вынимают воронку и разбавляют раствор в колбе до риски на горлышке колбы, приливая воду из промывалки не выше, чем на 1-2 см до риски. Затем воду в колбу (**чтобы не перелить!**) прибавляют по каплям глазной (капельной) пипеткой из стаканчика, заполненного чистой дистиллированной водой. Во время доведения уровня раствора до риски держат глаза на уровне риски до тех пор, пока нижний край мениска воды не коснется риски. Добившись этого, тщательно перемешивают содержимое колбы, предварительно плотно закрыв ее горлышко ладонью или пальцем, и много раз перевертывая колбу, добиваются однородности раствора по концентрации во всем объеме колбы. Приготовив таким образом раствор щавелевой кислоты, вычисляют его титр, молярную концентрацию эквивалента и поправочный коэффициент  $K_{0,05}$ . Вычисление молярной концентрации эквивалента следует проводить и через титр, и через поправочный коэффициент, чтобы исключить возможность ошибки при расчете. **Ошибка при вычислениях ведет к неправильному результату анализа!** Вычисления считаются правильно выполненными, если молярные концентрации эквивалента, найденные первым и вторым способами, различаются на 1-2 единицы в четвертой значащей цифре.

3. *Определение точной концентрации раствора  $KMnO_4$ .* Приготовив необходимые растворы, приступают к стандартизации раствора  $KMnO_4$ , то есть к установлению путем титрования его точной концентрации по концентрации установочного раствора щавелевой кислоты.

Для этого следует заполнить бюретку приготовленным раствором  $KMnO_4$ . Предварительно бюретку необходимо ополоснуть дистиллированной водой, заполняя бюретку 2 - 3 раза приблизительно на  $\frac{1}{3}$  водой из промывалки, сливая промывные воды в колбочку для титрования. Затем ополоснуть бюретку 2 - 3 раза небольшим количеством приготовленного раствора перманганата, чтобы удалить из нее остаток воды. После этого заполняют «носик» бюретки раствором перманганата так, чтобы в нем не оставалось пузырьков воздуха. Прделав эти операции, заполняют бюретку раствором  $KMnO_4$  и устанавливают уровень раствора так, чтобы нижний край мениска жидкости в бюретке совпал с нулевой риской на шкале бюретки. *Если нижний край мениска*

цветной жидкости в бюретке плохо виден, то допускается отсчеты делать по верхнему краю мениска.

Затем переходят к подготовке аналитической пипетки. Пипетку на 10 мл обильно моют изнутри и снаружи дистиллированной водой из промывалки. После этого ополаскивают пипетку изнутри раствором щавелевой кислоты, чтобы отбираемый стандартный раствор не разбавлялся в пипетке остатками промывной воды. Далее в чистую коническую колбу отбирают пипеткой 10 мл приготовленного титрованного раствора щавелевой кислоты, прибавляют 10-15 мл 2 н. раствора серной кислоты. Полученную смесь нагревают в колбе на электрической плитке до 60-70<sup>0</sup>С (не кипятят, так как при кипячении щавелевая кислота разлагается). Нагреванием ускоряют медленно текущую химическую реакцию между перманганатом калия и щавелевой кислотой. Горячий раствор щавелевой кислоты медленно титруют из бюретки раствором КМnO<sub>4</sub>. Реакция между перманганат-ионами и оксалат-ионами **автокаталитическая**, ее катализатором являются образующиеся в ходе ОВР ионы Mn<sup>2+</sup>. Поэтому первые капли раствора КМnO<sub>4</sub>, обесцвечиваются довольно медленно. Но как только образуется немного Mn<sup>2+</sup>, являющегося катализатором для данной реакции, дальнейшее обесцвечивание происходит практически мгновенно. Нужно уловить момент, когда одна капля перманганата окрасит весь раствор в исчезающий в течение приблизительно 1 мин бледно-розовый цвет.

Титрование повторяют несколько раз (обычно 3 раза), регистрируя объемы стандартного раствора перманганата калия, пошедшие на каждое титрование. По сходимым значениям объемов (разница между ними должна быть не более 0,1 мл) рассчитывают среднее значение V(КМnO<sub>4</sub>)<sub>ср.</sub>, которое подставляют в формулу для расчета точной концентрации рабочего раствора КМnO<sub>4</sub>.

$$c(1/5KМnO_4) = \frac{c(1/2щ.к.) \cdot V(щ.к.)}{V(КМnO_4)_{ср.}}, \text{ моль/л}$$

В соответствие с ГОСТом концентрацию раствора следует рассчитывать с точностью до четырех значащих цифр.

**Пример.** На титрование 25 мл раствора щавелевой кислоты с мольной концентрацией эквивалента 0,05072 моль/л, пошло 23,50; 23,20; 23,30, 23,20 мл раствора КМnO<sub>4</sub>. Рассчитать c(1/5 КМnO<sub>4</sub>) этого раствора.

**Решение:**

Среди измеренных объемов раствора  $KMnO_4$  только три последних значения являются сходимыми. Отбросив сильно отклонившуюся величину 23,50, рассчитываем среднее арифметическое значение:

$$V(KMnO_4)_{cp} = \frac{23,20 + 23,30 + 23,20}{3} = 23,23 \text{ мл}$$

$$c(1/5 KMnO_4) = \frac{0,05072 \cdot 25}{23,23} = 0,05458 \text{ моль/л.}$$

4. *Контрольный анализ «Перманганатометрическое определение восстановителей. Определение железа (II) в водном растворе соли Мора».* Перманганатометрия широко применяется для определения содержания железа в водных растворах различных веществ. В качестве учебной задачи рассмотрим определение железа в водном растворе соли Мора. Сущность этого определения сводится к тому, что раствор двойной соли Мора ( $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ ), содержащий двухвалентное железо (восстановитель), титруют раствором перманганата калия по реакции:



При этом  $Fe^{2+}$  окисляется до  $Fe^{3+}$ . Поскольку в полуреакции окисления  $Fe^{2+} - 1e^- = Fe^{3+}$  участвует один электрон, то молярная масса эквивалента железа равна его молярной массе  $M(Fe) = 55,85$  г/моль.

Измерив затраченный объем раствора  $KMnO_4$ , и зная его молярную концентрацию эквивалента, рассчитывают содержание железа в исследуемом растворе.

#### *Ход анализа*

Контрольный раствор соли Мора ( $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ ) получают у лаборанта в мерной колбе на 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Отмеривают аналитической пипеткой на 10 мл порцию (аликвотную часть) этого раствора в коническую колбу для титрования, подкисляют 10-15 мл раствора серной кислоты (2 н.), и титруют на холоде раствором  $KMnO_4$  до появления бледно-розовой окраски от одной избыточной капли последнего. Титрование повторяют 2-3 раза и из сходимых результатов рассчитывают средний объем титранта  $V(KMnO_4)_{cp}$ .

Массу железа в объеме контрольного раствора рассчитывают по формуле:

$$m(Fe) = \frac{c(1/5 KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)_{cp} \cdot M(Fe) \cdot V_{мк}}{1000 \cdot V_{нун}}, \text{ г}$$

где  $c(1/5KMnO_4)$  – молярная концентрация эквивалента раствора перманганата калия, моль/л;  $V(KMnO_4)_{cp}$  – средний объем раствора перманганата калия, затраченный на титрование, мл;  $V_{пип}$  – объем пипетки, мл;  $M(Fe)$  – молярная масса эквивалента железа, г/моль,  $V_{мк}$  – объем мерной колбы, мл.

Расчет следует повторить, используя титр раствора  $KMnO_4$  по железу ( $T(KMnO_4/Fe)$ ), т.е. его условный титр по определяемому веществу. Расчеты через условный титр широко используют при массовом анализе однотипных объектов. Условный титр показывает, сколько граммов определяемого вещества взаимодействует с одним миллилитром титранта:

$$T(KMnO_4/Fe) = \frac{c(1/5 KMnO_4) \cdot M(Fe)}{1000},$$

где  $T(KMnO_4/Fe)$  – условный титр раствора перманганата калия по железу, г/мл;  $c(1/5 KMnO_4)$  – молярная концентрация эквивалента раствора перманганата, моль/л;  $M(Fe)$  – молярная масса эквивалента железа.

Умножением условного титра на средний объем титранта рассчитывают массу определяемого вещества в объеме пипетки. Для вычисления массы вещества в объеме мерной колбы данную массу умножают на фактор разбавления ( $V_{мк}/V_{пип}$ ):

$$m(Fe) = \frac{T(KMnO_4/Fe) \cdot V(KMnO_4) \cdot V_{мк}}{V_{пип}}.$$

*В рассмотренном выше примере*

$$T(KMnO_4/Fe) = \frac{0,05458 \cdot 55,58}{1000} = 0,003048 \text{ г/мл.}$$

*Масса железа в мерной колбе вместимостью 250 мл, при объеме пробы, взятой пипеткой на 25мл равна:*

$$m(Fe) = \frac{0,003048 \cdot 23,23 \cdot 250}{25} = 0,7081 \text{ г.}$$

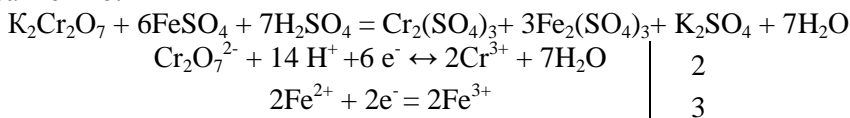
*5. Контрольный анализ «Перманганатометрическое определение окислителей. Определение  $Cr_2O_3$  в растворе дихромата калия».*

Дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  является сильным окислителем (в кислой среде  $E^0(Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}) = +1,36$  В), поэтому с раствором  $KMnO_4$  не реагирует, как окислитель с окислителем.

Количественное определение  $Cr_2O_3$  в дихромате перманганатометрически проводится путем *обратного титрования* (называемого также *титрованием по остатку*), которое реализуют в две стадии. На первой

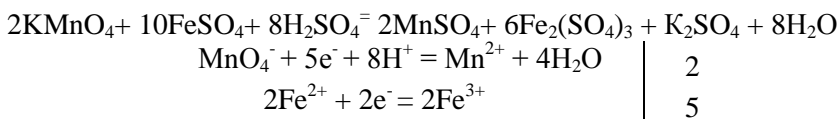
стадии к аликвотной части (порции, отбираемой аналитической пипеткой) анализируемого раствора  $K_2Cr_2O_7$  добавляют строго отмеренный избыток титрованного раствора восстановителя (вспомогательного рабочего раствора). В качестве восстановителя в данном случае обычно служит двойная соль Мора  $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ , содержащая железо в низшей степени окисления (+2).

ОВР между дихроматом и солью Мора протекает по следующему уравнению:



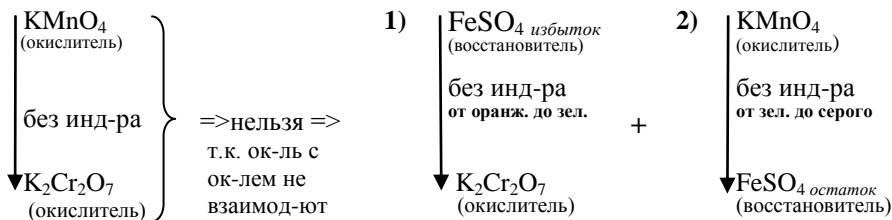
В соответствие с которым  $\mathcal{E}(K_2Cr_2O_7) = 1/6K_2Cr_2O_7$ , а  $\mathcal{E}(FeSO_4) = FeSO_4$ .

На второй стадии непрореагировавший с дихроматом остаток соли Мора (восстановителя) оттитровывают рабочим раствором перманганата калия (окислителя):



Следовательно, на второй стадии титрования  $\mathcal{E}(KMnO_4) = 1/5KMnO_4$ , а  $\mathcal{E}(FeSO_4) = FeSO_4$ .

Перманганатометрическое определение содержания  $K_2Cr_2O_7$  можно показать схемой:



Расчетную формулу для  $m(K_2Cr_2O_7)$  получают из соотношений количеств веществ для стадий 1 и 2:

$$n_1(FeSO_4) = n(1/6K_2Cr_2O_7)$$

$$+$$

$$\frac{n_2(FeSO_4)_{ост} = n(1/5KMnO_4)}{n_2(FeSO_4) = n(1/6K_2Cr_2O_7) + n(1/5KMnO_4)}$$

Следовательно,

$$n(1/6 K_2Cr_2O_7) = n_{\Sigma}(FeSO_4) - n(1/5 KMnO_4),$$

откуда, выразив левую часть уравнения через массу дихромата, а правую часть через концентрации растворов и объемы растворов соли Мора и перманганата калия, получим:

$$m(1/6 K_2Cr_2O_7) = \left[ \frac{c(FeSO_4) \cdot V(FeSO_4) - c(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)}{1000} \right] \times \frac{M(1/6 K_2Cr_2O_7) \cdot V_{м.к.}}{V_{тит}}, \text{ г.}$$

По аналогичной формуле можно вычислить содержание хрома или оксида хрома (III) в растворе дихромата калия, подставив в формулу соответствующие молярные массы эквивалентов ( $M(1/3Cr)$ ,  $M(1/6Cr_2O_3)$ ).

### Ход анализа

Исследуемый раствор  $K_2Cr_2O_7$  получают у лаборанта в мерной колбе на 100 мл, разбавляют дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Отмеривают пипеткой на 10 мл в коническую колбу для титрования аликвотную часть приготовленного раствора, подкисляют 10-15 мл 2н. раствора серной кислоты и приливают из бюретки (на столе преподавателя) раствор соли Мора с известной молярной концентрацией. Раствор соли Мора приливают до перехода оранжевой окраски (цвет ионов  $Cr_2O_7^{2-}$ ) в зеленую (цвет ионов  $Cr^{3+}$ ), доводят объем до целого значения (для простоты расчетов), а затем добавляют еще 2 мл избытка раствора. В протокол анализа записывают суммарный объем прилитого раствора.

Избыток соли Мора, оставшийся после реакции с  $K_2Cr_2O_7$ , оттитровывают перманганатом калия на своем рабочем месте. Титрование ведут до появления от одной капли перманганата сероватой окраски раствора (наложение зеленой окраски ионов  $Cr^{3+}$  и розовой окраски ионов  $MnO_4^-$ ). Еще 1-2 капли перманганата окрасят раствор в отчетливо розовый цвет, но при этом он будет уже перетитрован.

Повторив титрование несколько раз, из полученных сходимых результатов, вычисляют средний объем раствора  $KMnO_4$ .

По затраченным на реакции объемам растворов  $K_2Cr_2O_7$ , соли Мора и  $KMnO_4$  и величинам молярных концентраций эквивалентов основного и вспомогательного титранта ( $KMnO_4$  и соли Мора) вычисляют массу  $Cr_2O_3$  в объеме раствора дихромата калия, взятом на анализ. При



этом исходят из того, что 1 моль  $K_2Cr_2O_7$ , как следует из химической формулы данного вещества, содержит 1 моль  $Cr_2O_3$ . Следовательно, эквивалентом  $Cr_2O_3$  тоже является шестая часть молекулы, как у дихромата калия:

$$M(1/6 Cr_2O_3) = \frac{M(Cr_2O_3)}{6} = 25,33 \text{ г/моль.}$$

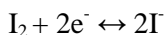
Поэтому массу  $Cr_2O_3$  можно найти по выше выведенной формуле для  $K_2Cr_2O_7$ , заменив в ней дихромат калия на оксид хрома (III):

$$m(Cr_2O_3) = \left[ \frac{c(FeSO_4) \cdot V(FeSO_4) - c(1/5 KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)}{1000} \right] \cdot \frac{M(1/6 Cr_2O_3) \cdot V_{м.к.}}{V_{пип}}$$

где  $c(FeSO_4)$  - молярная концентрация эквивалента раствора соли Мора, моль/л;  $c(1/5 KMnO_4)$  - молярная концентрация эквивалента раствора перманганата калия, моль/л;  $V(FeSO_4)$  - суммарный избыточный объем раствора соли Мора, приливаемый к анализируемой пробе, мл;  $V(KMnO_4)$  - средний объем перманганата, затраченный на титрование остатка соли Мора, мл;  $V_{пип}$  - объем пипетки, мл;  $M(1/6 Cr_2O_3)$  - молярная масса эквивалента  $Cr_2O_3$ , г/моль,  $V_{м.к.}$  - объем мерной колбы, мл.

## 2.2. Йодометрия

В основе йодометрического метода редоксиметрии лежат окислительно-восстановительные процессы, связанные с превращением молекулярного  $I_2$  в иодид ионы  $I^-$  или с обратным редоксипереходом:



Стандартный потенциал пары  $I_2/2I^-$  сравнительно невелик, он равен +0,54 В. Из этого следует, что, в отличие от сильных окислителей ( $KMnO_4$  и  $K_2Cr_2O_7$ ), молекулярный  $I_2$  является относительно слабым окислителем. Наоборот, ионы  $I^-$  - значительно более сильный восстановитель, чем ионы  $Cr^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ . Положение пары  $I_2/2I^-$  примерно в середине таблицы окислительных потенциалов показывает, что существует ряд восстановителей, способных окисляться свободным йодом (это все восстановители, имеющие  $E^0 < +0,54$  В), а также имеется ряд окислителей, способных восстанавливаться ионами  $I^-$  (это все окислители, имеющие  $E^0 > +0,54$  В). Отсюда возникает возможность двойного использования окислительно-восстановительных свойств пары  $I_2/2I^-$  в

анализе: для определения восстановителей окислением их раствором йода и для определения окислителей восстановлением иона  $I^-$ .

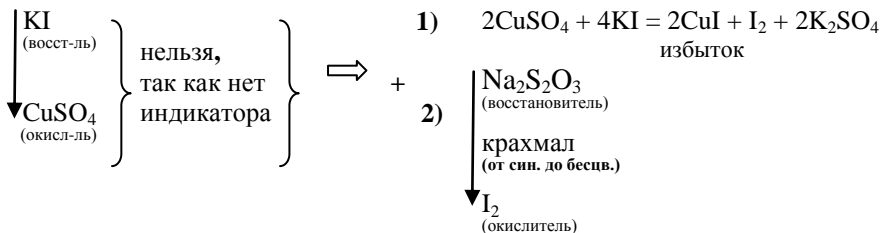
Определение *восстановителей* проводится *прямым титрованием* стандартным раствором  $I_2$ .

Определение *окислителей* проводится *косвенным методом (методом замещения)*, так как прямое йодометрическое титрование окислителей ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $CuSO_4$  и др.) стандартным раствором  $KI$  (восстановителя) осуществить невозможно, поскольку нельзя применить крахмал как индикатор. Первая же капля  $KI$  приведет к образованию  $I_2$ , раствор посинеет и дальнейшее добавление  $KI$  способствует только монотонному усилению этой окраски без резкого ее изменения в ТЭ. Поэтому, для определения окислителя применяют заместительное (косвенное) йодометрическое титрование, которое проводят в две стадии. На первой стадии к порции раствора окислителя добавляют известный избыток нетитрованного раствора  $KI$  для замещения всего количества вещества окислителя эквивалентным количеством  $I_2$ . Затем, на второй стадии, оттитровывают образовавшийся  $I_2$  в присутствии крахмала стандартным раствором тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$ .

РАБОТА № 4	<b>Йодометрическое определение окислителей. Определение меди в водном растворе сульфата меди</b>
------------	--

### *Сущность анализа*

Йодометрическое определение содержания  $CuSO_4$  в растворе проводят заместительным титрованием, две стадии которого можно изобразить схемой:



Для 1-ой стадии титрования можно записать  $n(Cu^{2+}) = n(\frac{1}{2}I_2)$ , а для второй  $n(\frac{1}{2}I_2) = n(Na_2S_2O_3)$ . Тогда суммарно двух стадий титрования:

$$n(CuSO_4) = n(\frac{1}{2}I_2) = n(Na_2S_2O_3).$$

Следовательно,  $n(\text{CuSO}_4) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ , что сводит расчеты содержания меди к формуле прямого титрования:

$$m(\text{Cu}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cu}) \cdot V_{\text{м.к}}}{1000 \cdot V_{\text{тит}}}, \text{ г}$$

Как показывает схема анализа для проведения титрования необходимы стандартный раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , растворы  $\text{KI}$  и крахмала.

### *План работы*

1. Приготовление 0,05М раствора тиосульфата натрия разбавлением концентрированного раствора.
2. Приготовление установочного 0,05н. раствора дихромата калия.
3. Определение титрованием точной концентрации рабочего раствора тиосульфата натрия по концентрации установочного раствора дихромата калия.
4. Определение содержания вещества окислителя заместительным титрованием в контрольном растворе.
5. Расчет содержания (массы) вещества окислителя в объеме контрольного раствора.
6. Оформление протокола анализа и сдача результата анализа преподавателю для оценки.

### *Порядок выполнения работы*

1. *Приготовление стандартного 0,05М раствора тиосульфата натрия.* Стандартный раствор тиосульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) можно приготовить из стандарт-титра и разбавлением концентрированного раствора.

Стандартный раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  нельзя приготовить методом точной навески, так как в первые дни после приготовления титр раствора несколько изменяется, вследствие взаимодействия тиосульфата с угольной кислотой растворенной в воде, окисления тиосульфата кислородом воздуха и разложения его микроорганизмами (тиобактериями).

Стандартизацию раствора тиосульфата титрованием проводят не ранее чем через 10 дней после его приготовления. Поэтому стандартный раствор тиосульфата натрия готовят методом разбавления отстоявшегося необходимого время концентрированного раствора. Концентрированный 1н. раствор заблаговременно *готовится лаборантом*, пу-

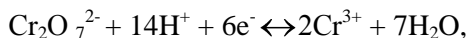
тем растворения в определенном объеме воды навески тиосульфата натрия, взятой на технических весах.

Разбавлением этого раствора дистиллированной свежeproкипяченной и охлажденной водой готовят 500 мл рабочего раствора тиосульфата натрия с приблизительной молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Следует предварительно рассчитать необходимый объем концентрированного раствора, который необходимо разбавить. Точную концентрацию этого раствора можно устанавливать сразу после разбавления. Разбавленный раствор тиосульфата тщательно перемешивают и приступают к установлению его титра.

2. *Приготовление установочного 0,05н. раствора дихромата калия.* Для установки точной концентрации раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  предложено много различных исходных веществ, например, твердый химический чистый йод, йодат калия  $\text{KIO}_3$ , бромат калия  $\text{KBrO}_3$ , дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др. На практике, чаще всего пользуются стандартным раствором дихромата калия.

Дихромат калия отвечает всем требованиям, предъявляемым к *первичному стандарту*. Стандартный раствор дихромата калия может быть приготовлен из стандарт-титра или методом точной навески. Студентам предлагается приготовить стандартный раствор дихромата калия последним методом из навески соли.

Поскольку, в соответствие с полуреакцией восстановления дихромат-иона



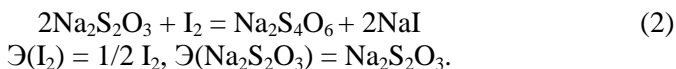
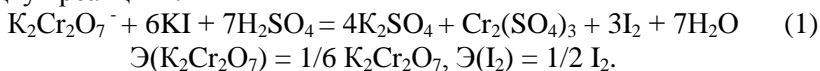
каждый ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  присоединяет при восстановлении шесть электронов, то  $\text{Э}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1/6 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , следовательно  $\text{Э}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Теоретически необходимая навеска дихромата калия для приготовления 250 мл его раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л равна:

$$\begin{aligned} m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{теор}} &= \frac{c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{1000} = \\ &= \frac{0,05 \cdot 250 \cdot 49,03}{1000} = 0,6130 \text{ г.} \end{aligned}$$

Вычисленную навеску  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  прикидочно взвешивают на технических весах в бюксе с точностью до десятых долей грамма, а затем точно взвешивают на аналитических весах (до  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  г), растворяют в воде и раствор разбавляют в мерной колбе до 250 мл. Исходя из взятой навески  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , рассчитывают титр, молярную концентрацию эквивалента и  $K_{0,05}$ , приготовленного раствора дихромата калия.

3. Установление точной концентрации рабочего раствора тиосульфата натрия по концентрации установочного раствора дихромата калия. Хотя  $K_2Cr_2O_7$  соответственно своему более высокому окислительному потенциалу ( $E^0 = +1,36$  В) способен непосредственно окислять  $Na_2S_2O_3$  ( $E^0 = +0,10$  В), реакция протекает сложно и не может быть выражена одним уравнением. Поэтому установка точной концентрации раствора тиосульфата ведется на основании общего принципа йодометрического определения окислителей, то есть *методом замещения*. Для этого порцию стандартного раствора  $K_2Cr_2O_7$ , отмеренную аналитической пипеткой, подкисляют серной кислотой и обрабатывают избытком нетитрованного раствора KI, входящего в состав *реактива Брунса* (раствор с 10% KI и 10% KCNS). В результате замещают  $K_2Cr_2O_7$  эквивалентным количеством молекулярного йода, который затем оттитровывают исследуемым раствором тиосульфата. Следовательно, стандартизация раствора тиосульфата по дихромату основана на двух реакциях:



Момент эквивалентности во второй реакции регистрируют с помощью крахмала по резкому переходу темно-синей окраски йодокрахмального соединения в голубовато-зеленую окраску ионов  $Cr^{3+}$ , остающихся в растворе.

Из первой реакции следует, что  $n(1/6K_2Cr_2O_7) = n(1/2I_2)$ , а из второй реакции -  $n(1/2I_2) = n(Na_2S_2O_3)$ , следовательно, для двух стадий данного титрования, можно записать, что  $n(1/6K_2Cr_2O_7) = n(Na_2S_2O_3)$ . Поэтому для вычисления молярной концентрации эквивалента тиосульфата можно воспользоваться формулой для прямого титрования:

$$c(1/6K_2Cr_2O_7) V(K_2Cr_2O_7) = c(Na_2S_2O_3) V(Na_2S_2O_3),$$

откуда

$$c(Na_2S_2O_3) = \frac{c(1/6K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3)}.$$

*Ход определения*

В колбу для титрования пипеткой на 10 мл помещают стандартный раствор дихромата калия, наливают мерным цилиндром 5 - 10 мл 2н. раствора  $H_2SO_4$  и 15-20 мл *реактива Брунса* (смесь 10% KI + 10%

KCNS). Для завершения реакции дают смеси постоять 5 мин в темном месте.

Смесь, окрашенную выделившимся йодом в красно-бурый цвет, титруют раствором тиосульфата натрия до желто-зеленоватого (соломенного) цвета, снимая основную часть окраски. Этим предотвращают потерю части йода за счет образования трудно разрушаемых в процессе титрования внутрикомплексных соединений йода с крахмалом. Поэтому сначала титрование ведут без добавления крахмала, оттитровывая основную часть выделившегося йода (соломенный цвет раствора). Затем, в самом конце титрования, при практически следовых количествах йода в титруемом растворе, добавляют приблизительно 2 мл раствора крахмала. Раствор окрашивается в ярко-синий цвет внутрикомплексным соединением йода и крахмала. Этот раствор дотитровывают до исчезновения синей окраски и перехода ее в прозрачно-голубоватую.

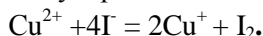
Иногда наблюдается посинение раствора после окончания титрования. Посинение через несколько минут может проходить вследствие окисления йодида калия кислородом воздуха и на результатах титрования не отражается. Посинение, происходящее тотчас же после окончания титрования, указывает, что выделение йода из KI дихроматом калия не прошло до конца. Такое титрование неправильно, опыт должен быть повторен.

Титрование повторяют не менее трех раз и из сходимых результатов измеренных объемов титранта вычисляют среднее арифметическое, по которому рассчитывают по вышеприведенной формуле  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ . Далее по найденной  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  вычисляют условный титр раствора тиосульфата натрия по меди  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu})$ .

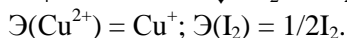
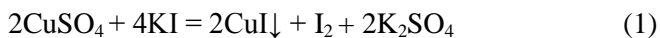
4. *Контрольный анализ «Определение меди (II) в водном растворе сульфата меди».* Одним из важнейших применений йодометрии является определение меди, широко используемое при анализе сплавов, руд и т.п. Это определение основано на замещении ионов двухвалентной меди эквивалентным количеством молекулярного йода с последующим его титрованием раствором тиосульфата.

Заместительное титрование проводят в две стадии.

На первой добавляют к раствору  $\text{Cu}^{2+}$  (например,  $\text{CuSO}_4$ ) избыток раствора, содержащего йодид-ионы (раствор реактива Брунса). Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  окисляют ионы I до молекулярного йода:

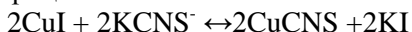


Или в молекулярном виде:



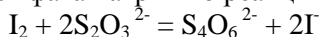
Эта реакция обратима, и для смещения ее в прямом направлении используют:

- 1) *осаждение меди (II)* в виде мало растворимого йодида меди(I);
- 2) *создание кислой среды реакции* с помощью добавления серной кислоты, для подавления гидролиза солей меди. Соляная кислота, прилитая в большом количестве, вредит вследствие комплексообразования между  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , поэтому обычно пользуются серной кислотой;
- 3) *добавление в качестве осадителя раствора смеси KI и KCNS* (реактив Брунса). Это к более полному смещению реакции в прямом направлении, за счет того, что тиоцианат меди  $\text{CuCNS}$  значительно менее растворим, чем йодид меди  $\text{CuI}$ , вследствие чего возможен процесс:

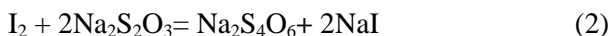


Йодид калия регенерируется и реагирует с новыми порциями меди (II) до тех пор, пока вся медь не перейдет в  $\text{CuCNS}$ .

На второй стадии данного титрования выделившийся йод отитровывают раствором тиосульфата натрия по реакции:



или



#### *Ход анализа*

Контрольный анализируемый раствор  $\text{CuSO}_4$  получают у лаборанта в мерной колбе на 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до риски, тщательно перемешивают. Отмеривают пипеткой в коническую колбу для титрования приготовленный раствор, подкисляют его 4-5 мл серной кислоты (2н.). Затем мерным цилиндром прибавляют 15-20 мл реактива Брунса. Немедленно титруют выделившийся йод тиосульфатом, не обращая внимания на образующийся осадок тиоцианата меди, снимая основную часть окраски, получившегося мутного красноватого раствора. Под конец титрования, когда раствор с взмученным осадком будет иметь соломенно-желтую окраску, приливают приблизительно 2 мл раствора крахмала и дотитровывают до обесцвечивания раствора. Добиваются, чтобы синяя окраска жидкости исчезла от одной последней капли тиосульфата.

При достижении момента эквивалентности раствор не становится прозрачным, так как в нем содержится осадок  $\text{CuCNS}$ . По окончании титрования этот осадок во взмученном состоянии имеет цвет слоновой кости (молочно-розовый).

Титрование повторяют не менее трех раз, из сходимых результатов рассчитывают средний объем титранта, по которому количество меди в анализируемом растворе вычисляют по формуле:

$$m(\text{Cu}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cu}) \cdot V_{\text{м.к}}}{1000 \cdot V_{\text{тит}}}$$

где  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  - молярная концентрация эквивалента раствора тиосульфата, моль/л;  $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  - объем тиосульфата, пошедший на титрование пробы, мл;  $V_{\text{тит}}$  - объем пипетки, мл;  $M(\text{Cu})$  - молярная масса эквивалента меди, 63,54 г/моль,  $V_{\text{м.к}}$  - объем мерной колбы, мл.

Расчет содержания меди повторить через условный титр тиосульфата натрия по меди.

РАБОТА № 5	<b>Йодометрическое определение восстановителей. Определение <math>\text{As}_2\text{O}_3</math></b>
------------	--

### *Сущность метода*

Определение восстановителей проводится прямым титрованием стандартным раствором йода ( $\text{I}_2$ ). Определение соединений мышьяка (III) йодометрическим методом основано на прямом титровании арсенитов (соединений  $\text{AsO}_3^{3-}$  ионов) рабочим раствором йода. В процессе титрования арсенит-ион (восстановитель) окисляется до асенат-иона  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

### *План работы*

1. Приготовление рабочего раствора йода методом разбавления концентрированного раствора.
2. Приготовление установочного раствора тиосульфата натрия (см. предыдущую лабораторную работу).
3. Определение точной концентрации эквивалента раствора йода по установочному раствору тиосульфата натрия.
4. Контрольный анализ. Определение  $\text{As}_2\text{O}_3$  в водном растворе арсенита натрия.



## Ход выполнения работы

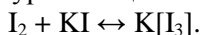
1. *Приготовление стандартного 0,05н. раствора йода.* Титрованный раствор йода можно приготовить из стандарт-титра, либо методом точной навески химически чистого («х.ч.») кристаллического йода.

Химически чистый йод получается возгонкой технического йода.

Навеска  $I_2$  необходимая для приготовления 250 мл, раствора молярной концентрации эквивалента 0,05 моль/л,

$$m(I_2) = \frac{c(\frac{1}{2}I_2) \cdot V(I_2) \cdot M(\frac{1}{2}I_2)}{1000} = \frac{0,05 \cdot 250 \cdot 126,9}{1000} = 1,5862 \text{ г.}$$

Йод очень плохо растворим в воде, поэтому его растворяют в концентрированном растворе KI, с которым он образует растворимое комплексное соединение красно-бурового цвета:



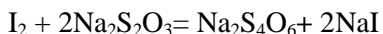
Чтобы растворение произошло достаточно быстро и легко, нужно брать, по крайней мере, трехкратный избыток KI, по сравнению с расчетной массой йода.

Получение химически чистого йода из его точной навески сопряжено с некоторыми трудностями и значительной затратой времени, поэтому раствор йода с приготовленным титром применяется очень редко.

Из покупного (неочищенного) йода раствор готовят также, с той только разницей, что операция сублимации (возгонки) йода отпадает, а прямо отвешивают 1,5 - 1,6 г продажного йода на технических весах. Одновременно 5 - 6 г KI растворяют в возможно меньшем объеме воды. В полученный раствор вносят навеску йода и после его растворения разбавляют водой до 250 мл.

В целях ускорения работы студентов в лаборатории имеется приготовленный 0,5н. раствор йода. Путем разбавления этого раствора дистиллированной водой готовят 0,05н. раствор  $I_2$ . Следует предварительно рассчитать, какой объем 0,5 н. раствора йода надо разбавить до 250 мл, чтобы получился раствор 0,05н. Разбавленный раствор йода тщательно перемешивают. Титр его устанавливают по раствору тиосульфата натрия.

2. *Определение точной концентрации эквивалента раствора йода по установочному раствору тиосульфата натрия.* Определение титра раствора йода по тиосульфату основано на реакции:

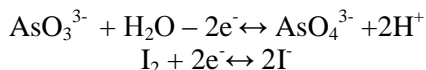
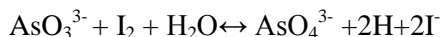


Определение проводится следующим образом; в колбу для титрования отмеривают пипеткой титрованный раствор тиосульфата натрия, прибавляют 3-5 мл раствора крахмала и титруют раствором йода до появления устойчивой синей окраски от одной последней капли йода.

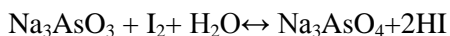
Титрование повторяют несколько раз и из сходимых отсчетов (разница между ними должна быть не более 0,1мл) рассчитывают среднее арифметическое значение объема титранта, пошедшего на титрование.

По известной молярной концентрации эквивалента тиосульфата натрия вычисляют молярную концентрацию эквивалента раствора йода, его титр, титр по  $As_2O_3$  и  $K_{0,05}$ .

3. *Контрольный анализ «Йодометрическое определение восстановителей. Определение  $As_2O_3$  в водном растворе арсенита натрия».* Определение соединений трехвалентного мышьяка йодометрическим методом основано на прямом титровании арсенитов рабочим раствором йода:



или в молекулярном виде

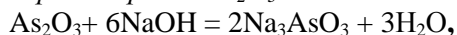


Из полуреакций окисления и восстановления следует, что  $\mathcal{E}(AsO_4^{3-}) = \frac{1}{2} \mathcal{E}(AsO_3^{3-})$ , а  $\mathcal{E}(I_2) = \frac{1}{2} \mathcal{E}(I_2)$ .

Судя по величинам стандартных потенциалов пар  $AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}$  (0,57 В) и  $I_2/2I^-$  (0,54 В), эта реакция имеет тенденцию протекать в противоположном направлении. На состояние равновесия оказывает большое влияние концентрация ионов водорода. При титровании арсенита йодом величина рН раствора должна быть больше 5, но не больше 8. Если рН < 5, то протекает обратная реакция; если рН > 8, то йод самоокисляется-самовосстанавливается.

Выделяющуюся при реакции кислоту нейтрализуют гидрокарбонатом натрия, создающим в растворе рН = 8. При нейтрализации  $NaHCO_3$  устанавливается рН = 6 - 7, вследствие буферного действия смеси  $NaHCO_3 + H_2CO_3$ .

Кроме того, следует иметь в виду, что *раствор  $Na_3AsO_3$  готовится обычно путем растворения  $As_2O_3$  в  $NaOH$ :*



и потому содержит свободную щелочь, которую необходимо предварительно нейтрализовать кислотой. По реакции получения арсенита натрия и реакции его взаимодействия с йодом можно составить пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{из 1 моль } \text{As}_2\text{O}_3 \text{ образуется} \quad 2 \text{ моль } \text{AsO}_3^{3-} \\ \text{из } x \text{ моль } \text{As}_2\text{O}_3 \text{ образуется} \quad \frac{1}{2} \text{ моль } \text{AsO}_3^{3-} \end{array}$$

$$x = \frac{1 \cdot \frac{1}{2}}{2} = \frac{1}{4},$$

из которой следует, что химическим эквивалентом  $\text{As}_2\text{O}_3$  при йодометрическом определении является  $\frac{1}{4}$  часть молекулы  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

### *Ход анализа*

Анализируемый раствор  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до 100 мл. Полученный раствор тщательно перемешивают.

В коническую колбу отбирают пипеткой аликвотную часть разбавленного раствора  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ , добавляют 2-3 капли фенолфталеина и нейтрализуют 2н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Прибавляют кислоту по каплям до исчезновения розовой окраски раствора. Затем вносят в колбу 4 - 5 г твердого  $\text{NaHCO}_3$  и растворяют его, перемешивая раствор, но не нагревая его. Если раствор при этом снова покраснеет вследствие присутствия в  $\text{NaHCO}_3$  примеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , то, прибавляя по каплям  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , добиваются исчезновения окраски. Раствор должен быть насыщенным по отношению к  $\text{NaHCO}_3$  (на дне колбы должно оставаться небольшое количество нерастворившейся соли).

К подготовленному таким образом раствору  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  прибавляют 1 - 2 мл, раствора крахмала и титруют его раствором йода до устойчивой синей окраски от одной избыточной капли. Титрование повторяют несколько раз и из сходимых результатов рассчитывают среднее арифметическое значение объема титранта, по которому рассчитывают массу  $\text{As}_2\text{O}_3$  по формуле:

$$m(\text{As}_2\text{O}_3) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) \cdot M(\frac{1}{4}\text{As}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot V_{\text{пип}}},$$

где  $c(\frac{1}{2}\text{I}_2)$ - молярная концентрация эквивалента раствора йода моль/л;  $V(\text{I}_2)$ - объем йода, затраченный на титрование пробы, мл;  $V_{\text{пип}}$  - объем пипетки, мл;  $M(\frac{1}{4}\text{As}_2\text{O}_3)$  - молярная масса эквивалента  $\text{As}_2\text{O}_3$ , (49,46 г/моль);  $V_{\text{м.к.}}$  -объем мерной колбы, мл.

Расчет количества  $\text{As}_2\text{O}_3$  повторить через  $T(\text{I}_2/\text{As}_2\text{O}_3)$ .

## 2.3. Хроматометрия

### *Сущность анализа*

*Хроматометрией* называется метод титриметрического анализа, в котором в качестве рабочего раствора применяют раствор дихромата калия.

Дихромат калия в кислотной среде является сильным окислителем. Окисляющее действие его обусловлено переходом анионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , содержащих шестивалентный хром, в катионы  $\text{Cr}^{3+}$ :



Из этого уравнения видно, что  $\mathcal{E}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1/6\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , следовательно  $\mathcal{E}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , а молярная масса эквивалента  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  равна:

$$M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{6} = 49,03 \text{ г/моль.}$$

Стандартный потенциал пары  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$  (+1,36 В), несколько ниже, чем пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  (+1,51 В). Это обстоятельство весьма важно в том отношении, что позволяет титровать дихроматом в солянокислой среде, не боясь окисления им ионов  $\text{Cl}^-$ , поскольку окислительный потенциал пары  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$  (+1,36 В) практически равен потенциалу пары  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ . Однако, при концентрациях  $\text{HCl}$  больше 2 моль/л, а также при кипячении, дихромат окисляет ионы  $\text{Cl}^-$  в  $\text{Cl}_2$ .

Дихромат калия в сравнении с перманганатом имеет еще следующие преимущества:

- 1) перекристаллизацией из водного раствора с последующим высушиванием при  $200^\circ\text{C}$  легко получить химически чистый препарат, строго соответствующий формуле  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Поэтому, титрованный раствор дихромата можно приготовить методом точной навески;
- 2) растворы дихромата калия очень устойчивы;
- 3) дихромат труднее, чем перманганат, восстанавливается органическими веществами.

Недостатком хроматометрии является более трудное определение конца титрования, чем в перманганатометрии, и необходимость применения индикаторов. Индикаторами при хроматометрическом титрова-

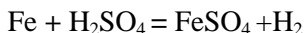
нии служат дифениламин, дифениламиносульфокислота или фенилантралиновая кислота.

Хроматометрия применяется для определения железа в рудах, шлаках, сплавах и тому подобных веществах.

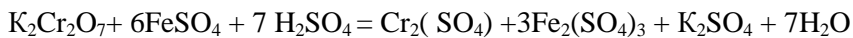
РАБОТА № 6	<b>Хроматометрическое определение железа в чугуне</b>
------------	---

### *Сущность анализа*

*Определение железа в чугуне* проводится прямым титрованием анализируемого раствора чугуна рабочим раствором дихромата калия ( $K_2Cr_2O_7$ ). При определении железа в чугуне растворение навески чугуна проводят в колбе с клапаном, т.е. при ограничении доступа кислорода, способного окислять  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ . В результате железо в растворе сохраняется в двухвалентном состоянии:



Двухвалентное железо титруют рабочим раствором дихромата. Реакция, проходящая при титровании, может быть выражена уравнением



В качестве индикатора применяют дифениламин. Так как окислительный потенциал трехвалентного железа при переходе его в двухвалентное ( $E^0 = 0,77$  В) довольно близок к потенциалу перехода окраски дифениламина ( $E^0 = 0,76$  В), последний частично окисляется ионами трехвалентного железа. Эта реакция протекает медленно, но, тем не менее, окраска дифениламина возникает еще до точки эквивалентности, так как при титровании концентрация ионов трехвалентного железа все больше увеличивается. Чтобы избежать этого, к раствору перед титрованием приливают  $H_3PO_4$ . Фосфорная кислота образует с ионами трехвалентного железа прочный комплекс  $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ . Вследствие этого концентрация свободных ионов трехвалентного железа резко уменьшается и окисления дифениламина не происходит. В связи с понижением окислительного потенциала раствора происходит расширение скачка потенциалов на кривой титрования, и область перехода индикатора попадает в пределы скачка титрования. При этом происходит более резкое изменение окраски индикатора.

## План работы

1. Приготовление рабочего раствора дихромата калия методом точной навески (ход приготовления см. с. 20).
2. Определение железа в чугуне.

### Ход анализа

Навеску чугуна растворяют в 25-30 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  молярной концентрации эквивалента 2 моль/л в колбе, снабженной клапаном Бунзена. Растворение ведут при слабом нагревании (допускать бурное кипение не рекомендуется во избежание разбрызгивания) до прекращения выделения пузырьков водорода. По окончании растворения навески полученный раствор быстро охлаждают, предварительно приоткрыв колбу, и количественно переносят через воронку в мерную колбу на 100 мл (не фильтруют). Раствор разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Отмеривают пипеткой в коническую колбу аликвоту приготовленного раствора, подкисляют его 15-20 мл 2н. раствора серной кислоты, добавляют 4-5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1), капли раствора индикатора дифениламина (*не больше!*). Титруют дихроматом до появления устойчивой сине-фиолетовой окраски раствора.

При титровании необходимо иметь в виду, что сначала раствор остается бесцветным, затем появляется окраска зеленого цвета, переходящая при дальнейшем титровании в серый, темно-серый и, наконец, внезапно в сине-фиолетовый. Появление такой окраски говорит о конце титрования. По затраченному на титрование среднему объему раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и его концентрации рассчитывают массу железа в навеске:

$$m(\text{Fe}) = \frac{c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{Fe}) \cdot V_{\text{м.к}}}{1000 \cdot V_{\text{пип}}}$$

где  $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$  - молярная концентрация эквивалента раствора дихромата, моль/л;  $V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$  - объем дихромата, затраченный на титрование пробы, мл;  $V_{\text{пип}}$  - объем пипетки, мл;  $M(\text{Fe})$  - молярная масса эквивалента железа, г/моль;  $V_{\text{м.к}}$  - объем мерной колбы, мл.

Расчет повторить, используя условный титр раствора дихромата калия по железу.

## Контрольные вопросы

1. Какие методы титрования относят к окислительно-восстановительным реакции (редосиметрическим). Какие вещества можно определить редоксиметрически?.
2. Каким отличительным признаком характеризуется окислительно-восстановительная реакция (ОВР)? Какие ОВР являются автокаталитическими, индуцированными (сопряженными)? Что такое актор, индуктор и акцептор в индуцированных ОВР? Приведите примеры.
3. Какой потенциал называют реальным? Чем объяснить различие значений стандартного и реального потенциалов?
4. Какую зависимость выражает уравнение Нернста? Для каких окислительно-восстановительных систем это уравнение применяют?
5. Какие факторы и как влияют на величину окислительно-восстановительного потенциала?
6. Как окислительно-восстановительный потенциал зависит от рН, температуры, комплексообразования, ионной силы раствора?
7. С помощью каких параметров можно качественно и количественно оценить возможность и полноту прохождения ОВР?
8. Как регистрируют КТТ в редоксиметрии?
9. Как рассчитывают редокс-ТКТ, в каких координатах строят и как выбирают по ним редокс-индикаторы?
10. В зависимости от чего редокс-индикаторы меняют окраску и чем это объясняется?
11. Как вычисляют интервал перехода окраски редокс-индикатора?
12. Какие преимущества перманганатометрии перед остальными редоксиметрическими методами?
13. Как готовят стандартный раствор перманганата калия?
14. Почему его фактор эквивалентности различен при проведении реакций титрования в кислой, щелочной и нейтральной средах? Рассчитайте его значения в этих средах.
15. В каких условиях проводят перманганатометрическое определение ионов  $Fe^{2+}$  в солянокислой среде? Чем объясняется перерасход титранта и как его предотвратить?
16. Как определяют вещества окислители и восстановители перманганатометрически и иодометрически? Приведите примеры из лабораторного практикума.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения. Кн.2. Методы химического анализа: Учеб.для вузов/ Под ред. Ю. А. Золотова.- М.: Высш.шк., 2004.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов/Под ред. Ю. А. Золотова.-М.:Высш.шк.,2004.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: Пособие для вузов. / Под ред. В.П.Васильева. - М.: Дрофа, 2004.
4. Стифатов Б.М, Лосева М.А., Рублинецкая Ю.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Учеб. пособие. - Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2004.
5. Аналитическая химия. В 2ч. Ч.1. Химические методы анализа: Практикум./ В.В. Слепушкин, Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая, Е.Ю. Мощенская. - Самара: Самар.гос.тех.ун-т, 2011.-286 с. ISBN 978-5-7964-1461-3.

### **Титриметрический анализ с применением окислительно-восстановительной реакции (редоксиметрия)**

Составители: *СТИФАТОВ Борис Михайлович*  
*РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна*

Печатается в авторской редакции  
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подп. в печать 16.01.17  
Формат 60x84 1/16  
Усл. п. л. 1,48. Уч. – изд. л. 1,38.  
Тираж 50 экз.

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный технический университет»  
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского государственного технического университета  
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.