

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА»
ІНСТИТУТ ПРИРОДНИЧИХ НАУК
Кафедра неорганічної та фізичної хімії**

Затверджено
на засіданні кафедри
неорганічної та фізичної хімії
протокол №__ від_____2015 р.

**Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи №8**

з курсу “Хімія аналітична”

**ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ. ОКИСНО-ВІДНОВНЕ
ТИТРУВАННЯ**

Методична розробка
доц. Мідак Л.Я.,
канд. хім. наук,
викладач Кузишин О.В.,
канд. ф.-м. наук

м. Івано-Франківськ
2015

Тема: Титриметричний аналіз. Окисно-відновне титрування.

Мета роботи: ознайомитися з методами прямого та зворотного окисно-відновного титрування. Визначити вміст Ферум (II) у солі Мора. Визначити концентрацію аскорбінової кислоти у водному розчині або у зразку фруктового соку.

Знати:

- теоретичні основи титриметричного аналізу;
- вимоги до хімічних реакцій, що покладені в основу титриметричного аналізу;
- суть окисно-відновного титрування;
- робочі розчини, які використовуються в перманганатометрії;
- робочі розчини та індикатори, які використовуються в йодометрії.

Вміти:

- скласти установку для титрування;
- приготувати вихідні розчини заданих концентрацій;
- встановити титр розчину;
- здійснити титрування досліджуваної проби;
- встановити точку еквівалентності;
- здійснити розрахунки та статистичну обробку експериментальних результатів.

Самостійна робота на занятті

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Обговорення основних питань теми та складання алгоритму роботи.
3. Виконання лабораторної роботи.
4. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
5. Формулювання висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

Теоретичні відомості

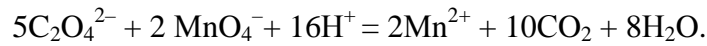
1. Перманганатометрія.

Перманганатометрія – це один із методів окисно-відновного титрування, який знайшов широке застосування у практиці хімічного аналізу. Назва методу походить від назви речовини - титранта, калій перманганату, який у кислому середовищі виявляє властивості окисника:

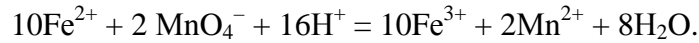


У точці еквівалентності розчин забарвлюється у рожевий колір, що зумовлюється мінімальним надлишком KMnO_4 (однією краплею титранту). Таким чином, відпадає необхідність у застосуванні індикатора. В перманганатометрії, як правило, використовують розбавлений розчин титранту (0,05 н.), який готують за наважкою. Враховуючи хімічну нестійкість KMnO_4 у водному розчині, існує необхідність у систематичній перевірці його концентрації. Встановлення титру KMnO_4 здійснюють, як правило, за допомогою оксалатної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або її солі. Під

час титрування стандартного розчину оксалатної кислоти розчином KMnO_4 відбувається реакція:



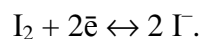
Метод перманганатометрії використовують для визначення відновників, наприклад, сполук Феруму (II). Визначення ґрунтується на реакції:



Титрування виконують без індикатора.

2. Йодометрія.

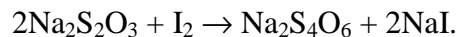
Йодометрія – метод об'ємного аналізу, в основі якого лежить вимірювання кількості йоду, що витрачається на окиснення відновників або виділяється при взаємодії окисників з розчином калій йодиду. Основне рівняння методу:



Ця реакція оборотна. Залежно від умов вона може проходити в прямому і зворотному напрямках. Йод є окисником середньої сили: стандартний потенціал системи $\text{I}_2/2\text{I}^-$ дорівнює +0,54 В. Тому сильні відновники легко окислюються вільним йодом.

З другого боку, сильні окисники виділяють вільний йод з розчинів йодидів. За цим типом відбувається взаємодія між калій йодидом і калій біхроматом або перманганатом, солями чотиривалентного церію, п'ятивалентного ванадію, тривалентного феруму тощо.

Отже, першу реакцію можна використати для визначення і відновників, і окисників. У першому випадку для титрування застосовують робочий розчин йоду, у другому – робочий розчин натрій тіосульфату, який реагує з йодом за рівнянням:



Реакції в системі $\text{I}_2/2\text{I}^-$ проходять без участі іонів гідрогену. Незалежність реакцій методу від кислотності розчину є важливою особливістю йодометричних визначень. Окисно-відновний потенціал системи $\text{I}_2/2\text{I}^-$ не залежить від концентрації іонів гідрогену в розчині, тому йодометричні титрування можна проводити в широкому інтервалі рН. Це дає можливість підбирати в кожному окремому випадку найсприятливіші для визначення окисників або відновників умови кислотності і застосовувати йодометричний метод для визначення широкого кола об'єктів, ніж в інших методах об'ємного аналізу.

Важливою особливістю йодометрії є висока точність встановлення точки еквівалентності, що зв'язано з наявністю чутливого специфічного індикатора. Індикатором у методі йодометрії є розчин крохмалю, який утворює з найменшими кількостями йоду забарвлену в інтенсивно синій колір адсорбційну сполуку; ця реакція відзначається високою чутливістю; вже 0,00001 н. розчини йоду утворюють з крохмалем помітне синє забарвлення. Точку еквівалентності можна встановити за жовтим забарвленням вільного йоду; іноді в цьому випадку для збільшення чутливості визначень застосовують екстрагування йоду хлороформом, тетрахлорметаном чи іншими органічними розчинниками. Таким способом можна перевести найменші

кількості йоду з великого об'єму водного розчину в невеликий об'єм органічного розчинника і значно збільшити інтенсивність жовтого забарвлення.

Визначення окисників виконують методом замісникового титрування, визначення відновників – методом прямого чи зворотного титрування, якщо реакція між титрантом і речовиною, яку визначають, проходить дуже повільно.

Аскорбінова кислота (АК) є відновником, вона може бути визначена методом йодометричного титрування. Для цього на практиці застосовують зворотне титрування (титрування залишку). До розчину АК додають відому кількість йоду у розчині калій йодиду у надлишку за рівнянням реакції:



Надлишкову кількість йоду, який не прореагував, титрують розчином натрій тіосульфату з відомою концентрацією. Індикатор – колоїдний розчин крохмалю. Орієнтовна концентрація АК у досліджуваному розчині повинна бути 0,25-1,0 г/л.

Прилади та реактиви: штатив, бюретка, лійка, конічні колби, колби мірні, 50 мл, 100 мл, плитка електрична (водяна ванна), р-н KMnO_4 , (0,05 моль/л), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (крист.), сульфатна кислота (2н), розчин-аналіт солі Мора, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; піпетка градуйована або мірна пробірка на 10 мл, йод (0,01 М розчин у 0,1 М розчині KI), сульфатна кислота (4 моль/л), р-н крохмалю (0,5%), робочий розчин натрій тіосульфату (0,02 моль/л), розчин-аналіт аскорбінової кислоти або фруктового соку.

Зміст роботи

1. Визначення вмісту Ферум (II) у солі Мора методом перманганатометрії.

1.1. Приготування вихідного розчину оксалатної кислоти.

Для приготування вихідного розчину використовують невивітрену оксалатну кислоту високої чистоти (ч.д.а., х.ч.). Готують 50 мл 0,05 н. розчину за наважкою:

$$m = \frac{C_{\text{екв}} \cdot M_{\text{Е}} \cdot V_{\text{к}}}{1000}, \text{ г};$$

$$M_{\text{Е}} (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2M (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$$

Вихідний розчин кислоти може бути приготовлений за фік- саналом і доведений до необхідного розбавлення.

1.2. Встановлення титру KMnO_4 .

Бюретку заповнюють робочим розчином калій перманганату. Зважаючи на темне забарвлення розчину, відлік за шкалою бюретки треба здійснювати по верхньому краю меніска.

У колбу для титрування вносять аліквоту вихідного розчину оксалатної кислоти, додають 10 мл 2 н. розчину сульфатної кислоти та нагрівають на електроплитці або на водяній ванні приблизно до 80°C.

Гарячий розчин кислоти титрують повільно. Кожна наступна порція титранту додається після знебарвлення попередньої. Ця окисно-відновна реакція є автокаталітичною, тому швидкість її з часом збільшується. За кінець титрування потрібно вважати появу стійкого блідо-рожевого забарвлення розчину від однієї краплі титранту.

Титрування виконують декілька разів. За результат визначення приймають середнє арифметичне трьох найбільш близьких результатів титрування. Обчислення T і $C_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4)$ виконують за відомим співвідношенням, враховуючи що:

$$M_E(\text{KMnO}_4) = 1/5 M(\text{KMnO}_4).$$

1.3. Визначення вмісту Ферум (II) у солі Мора.

У мірній колбі одержують зразок розчину солі Мора, доводять водою до мітки і ретельно перемішують. Сполоснувши піпетку цим розчином, відбирають аліквоту, переносять у колбу для титрування, додають 10 мл 2 н. розчину сульфатної кислоти і титрують робочим розчином KMnO_4 до появи блідо-рожевого забарвлення. Титрування розчину солі Мора виконується без нагрівання, бо це прискорює реакцію окиснення Fe^{2+} киснем повітря, що порушує стехіометрію основного рівняння.

Титрування виконують 3-4 рази. За результатами титрування обчислюють концентрацію Fe^{2+} у розчині та вміст Ферум (II) у солі Мора за відомою наважкою солі:

$$T(\text{KMnO}_4 / \text{Fe}^{2+}) = \frac{C_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_E(\text{Fe}^{2+})}{1000}, \text{ г/мл}$$

$$m(\text{Fe}^{2+}) = T(\text{KMnO}_4 / \text{Fe}^{2+}) \cdot \frac{V(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}}, \text{ г.}$$

2. Визначення вмісту аскорбінової кислоти у водних розчинах методом йодометрії.

Бюретку заповнюють робочим розчином натрій тіосульфату. У колбу для титрування послідовно вносять близько 25 мл дистильованої води, аліквоту розчину АК або фруктового соку, що містить близько 10-20 мг АК, 5 мл сульфатної кислоти і 10 л розчину йоду. Колбу закривають корком і розчин перемішують. Через 5 хвилин кількість йоду, що не прореагувала, відтитровують розчином натрій тіосульфату. Коли забарвлення розчину досягне солом'яно-жовтого кольору, доливають 5 мл розчину крохмалю і далі титрують до зникнення синього кольору.

Виконують два титрування досліджуваного розчину та одне титрування контрольного розчину, у який не вносять аліквоту з АК.

Вміст кислоти (г/л) обчислюють за формулою:

$$C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_E(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot \{(V_{\text{к}} - V_{\text{х}}) / V_{\text{а}}\},$$

де $M_E(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 1/2 M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$;

$V_{\text{к}}$, $V_{\text{х}}$ – об'єми розчину натрій тіосульфату, витрачені на титрування контрольного та досліджуваного розчину;

$V_{\text{а}}$ - аліквота розчину АК для титрування.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Які речовини і чому можуть бути визначені методом перманганатометрії?
2. За яких умов застосування перманганатометрії є оптимальним? Наведіть приклади.
3. Чому перманганатометричне визначення оксалат-іонів передбачає нагрівання розчину?
4. Запропонуйте речовини, які можуть бути визначені йодометричним титруванням. Запишіть рівняння реакцій.

5. Наведіть приклади йодометричного титрування – прямого та зворотного.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Яким вимогам повинні відповідати окисно-відновні реакції у титриметричному аналізі?
2. Які робочі розчини використовують у перманганатометрії?
3. Які індикатори використовують у перманганатометрії? Відповідь обґрунтуйте.
4. У чому полягають особливості йодометричного титрування?
5. Які робочі розчини використовують у йодометрії?
6. Які індикатори використовують у йодометрії?

ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Чим відрізняються між собою макро-, мікро- та напівмікрометоди аналізу?
2. Пробірковий, мікрокристалоскопічний та краплинний методи аналізу. Чим вони відрізняються між собою?
3. Як виконують реакції «сухим» та «мокрим» шляхом? Наведіть приклади. Що таке фоновий дослід. Контрольна проба?
4. Чи обов'язково при проведенні систематичного аналізу суміші катіонів четвертої аналітичної групи застосовувати гідроген пероксид?
5. Чи можна катіони четвертої аналітичної групи виявляти у лужному середовищі?
6. Які характерні реакції можна використати для виявлення катіонів четвертої аналітичної групи у попередніх пробах?
7. Чому катіони Хрому та Алюмінію не утворюють осадів сульфідів при взаємодії із сульфідами?
8. Яким чином можна підвищити чутливість та відтворюваність реакції утворення надхромових кислот?
9. Дайте порівняльну оцінку іменних реакцій виявлення арсену (миш'яку).
10. Напишіть реакції, які дозволяють розрізнити катіони четвертої аналітичної групи з різним ступенем окиснення.
11. Чи можна використати натрій гідроксид для відокремлення катіонів п'ятої аналітичної групи від катіонів четвертої та шостої аналітичних груп?
12. Запропонувати характерні реакції катіонів п'ятої аналітичної групи для проведення дробного аналізу суміші цих катіонів.
13. Для виявлення яких катіонів п'ятої аналітичної групи використовуються окисно-відновні реакції?
14. Напишіть рівняння реакцій, які дозволяють розрізнити катіони п'ятої аналітичної групи з різним ступенем окиснення.
15. Як можна відрізнити катіони Стибію від катіонів Арсену при проведенні реакції Марша?
16. У чому розчиняються сульфідні Кобальту, Ніколу, Купруму та Меркурію?
17. Як виявити катіони Меркурію (II) та Кобальту у суміші?

18. На чому базується систематичний хід аналізу суміші катіонів IV-VI аналітичних груп за кислотно-основною класифікацією? В якій послідовності проводять аналіз суміші катіонів IV-VI аналітичних груп? Які катіони необхідно визначати попередніми дослідженнями?
19. В якій послідовності та якими реакціями можна визначити катіони в наступних сумішах катіонів IV-VI аналітичних груп?
- | | | |
|---|---|---|
| $\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sb}^{5+};$ | $\text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cd}^{2+};$ | $\text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+};$ |
| $\text{Zn}^{2+}, \text{As}^{3+}, \text{Cu}^{2+};$ | $\text{Bi}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+};$ | $\text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Hg}^{2+};$ |
| $\text{Sn}^{4+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Cu}^{2+};$ | $\text{Cr}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Co}^{2+};$ | $\text{Al}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{2+};$ |
| $\text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Cd}^{2+};$ | $\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}.$ | |
20. Чи можливе одночасне знаходження в розчині йонів: Sn^{2+} і Fe^{3+} , Sn^{2+} і AsO_4^{3-} , Sn^{2+} і Hg^{2+} ? Які висновки можна зробити при визначенні одного з цих йонів?
21. Виберіть окисники, за допомогою яких можна окиснити хром (III) до хромат- і дихромат-йонів.
22. Які зміни відбуваються з катіонами Sn^{2+} і Fe^{2+} при стоянні розчину? Які висновки можна зробити за попередніми спостереженнями на підставі забарвлення розчину?
23. Які катіони IV-VI аналітичних груп і якими реакціями можна визначити попередніми дослідженнями?
24. Чому Fe^{2+} і Fe^{3+} треба виявляти попередньо? На чому базується попереднє виявлення катіонів Bi^{3+} і Sb^{3+} , Sb^{5+} ?
25. На чому базується відокремлення катіонів IV аналітичної групи від катіонів V і VI аналітичних груп? У вигляді яких йонів вони знаходяться після відокремлення?
26. Як відокремлюють катіони Al^{3+} і Sn^{4+} від інших катіонів IV аналітичної групи?
27. Чи будуть катіони Стануму (II) окиснюватись калій перманганатом?
28. За допомогою якої реакції можна виявити арсен (III) у присутності інших катіонів четвертої групи?
29. Як відокремлюють катіони V аналітичної групи від катіонів VI групи?
30. Виберіть окисник, зазначте середовище і складіть рівняння реакції окиснення катіона Мангану (II) до йонів перманганатної кислоти.
31. Яким чином можна розділити суміш катіонів Феруму (III), Мангану (II) і Магнію? Написати рівняння реакцій.
32. У чому розчиняються сульфіді Купруму (II) і Меркурію (II)? Як використовують в аналізі різницю в їх розчинності?
33. Що таке кількісний аналіз?
34. Які основні методи кількісного аналізу?
35. Яке значення має кількісний аналіз для контролю якості лікарських речовин в умовах фармацевтичних підприємств, контрольно-аналітичних лабораторій і аптек?
36. Що вивчає ваговий (гравіметричний) аналіз?
37. Чим відрізняються методи вагового аналізу від об'ємних методів?

38. В якому посуді слід зважувати на аналітичних вагах концентровані кислоти, пахучі, леткі й гігроскопічні речовини?
39. Як проводиться пряме зважування і зважування за різницею?
40. Як довести вагу зважуваного тіла до постійної?
41. Що таке середня проба і як її відбирають?
42. Як підготувати до аналізу тверду речовину і відібрати її середню пробу?
43. Що таке декантація і для чого вона проводиться?
44. Що таке беззольні фільтри?
45. Як треба висушувати фільтр з осадом, обвуглювати фільтр і прожарювати тигель з осадом?
46. Які осадки – кристалічні чи аморфні – більше адсорбують на своїй поверхні домішки з розчинів і чим це пояснюється?
47. Що таке гравіметрична і осаджувана форма?
48. Які вимоги ставляться до гравіметричної та осаджуваної форми? Чим відрізняються ці вимоги? Наведіть приклади.
49. Що таке гравіметричний фактор (фактор перерахунку, або аналітичний множник) і для чого він застосовується у ваговому аналізі?
50. Як обчислити гравіметричний фактор?
51. Як користуватись гравіметричним фактором для розрахунку вмісту досліджуваної речовини в пробі? Навести приклади.
52. Чому у ваговому аналізі при визначенні феруму у вигляді Fe_2O_3 не можна осаджувати ферум(III) гідроксид розчинами лугів, а необхідно осаджувати розчином амоніаку?
53. Яку орієнтовну кількість кристалічного й аморфного осаду треба отримати при визначенні речовин гравіметричним методом?
54. Як розрахувати наважку речовини для аналізу, знаючи орієнтовну кількість осаду (гравіметричної форми), який треба отримати перед зважуванням?
55. Як розрахувати приблизну кількість осаджувача, необхідного для переведення наважки випробовуваної речовини в осад?
56. Сформулюйте правило добутку розчинності. Як керуватися значенням величини добутку розчинності для передбачення розчинення осадів?
57. Як впливають на розчинність осадів однойменні йони, що знаходяться в розчині над осадом?
58. Як впливають на розчинність осаду йони сильного електроліту, що не має спільних йонів з осадом?
59. Як впливають температура, рН розчинів і комплексоутворення на повноту осадження? Наведіть приклади.
60. Які треба створити умови (об'єм розчину, надлишок осаджувача, об'єм осаджувача, швидкість додавання осаджувача), щоб отримати кристалічні осадки? При яких умовах осадження утворюються аморфні осадки?
61. Що таке співосадження? Види співосадження. В чому суть кожного виду співосадження? В яких випадках треба проводити переосадження?

62. Чому у ваговому аналізі осади промивають розведеними розчинами кислот або солей амонію, а не чистою водою?
63. Загальна характеристика та класифікація методів титриметричного аналізу.
64. Способи вираження концентрації розчинів. Що таке молярна концентрація, молярна концентрація еквівалента і титр розчину?
65. Що таке молярна маса еквівалента, фактор еквівалентності? Чи постійні ці величини для речовин? Від чого вони залежать?
66. Що таке титрування?
67. Що таке фіксанали, стандартні зразки і для чого їх використовують?
68. Точка еквівалентності і точка кінця титрування.
69. Дати визначення кривим титрування.
70. Індикатори та їх класифікація.
71. Що таке стандартні або титровані розчини?
72. Як розраховується титр заданої концентрації та титр за досліджуваною речовиною?
73. Що таке коефіцієнт поправки стандартних розчинів?
74. Як перевірити ємність мірного посуду (мірних колб, бюретонок і піпеток)?
75. Криві поправок для бюретонок. Як їх побудувати?