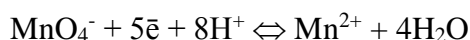




Redoksymetria

Redoksymetria obejmuje metody analizy miareczkowej oparte na reakcjach utleniania i redukcji.

Manganianometria jest to dział analizy miareczkowej, który obejmuje oznaczanie reduktorów za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem manganianu (VII) potasu. Manganian(VII) potasu, ze względu na wysoki potencjał utleniający (szczególnie w środowisku kwaśnym) należy do utleniaczy najczęściej stosowanych w praktyce. Dzięki intensywnym zabarwieniu jonów MnO_4^- , rolę wskaźnika pełni sam KMnO_4 . W zależności od środowiska reakcji jon MnO_4^- redukuje się do różnych jonów. W środowisku silnie kwaśnym jony MnO_4^- pobierając 5 elektronów redukują się do jonów manganu (II):



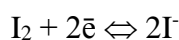
W środowisku obojętnym lub słabo zasadowym zachodzi redukcja do tlenku manganu (IV):



W środowisku silnie zasadowym może zajść redukcja tylko do manganianu (VI):

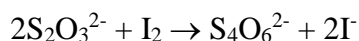


Podstawę oznaczeń **jodometrycznych** stanowi odwracalna reakcja:



Metodę jodometryczną można stosować do oznaczania:

- utleniaczy, zdolnych do utlenienia jonów jodu do wolnego jodu, który następnie odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodowego zgodnie z reakcją:



- reduktorów mogących redukować jod do jonów jodkowych.

Jodometrycznie można oznaczać również wiele substancji organicznych, np. aldehydy, aceton, hydrochinon i inne. Roztwór jodu jest barwny i może sam służyć jako wskaźnik w oznaczeniach jodometrycznych. Jednakże zanik lub pojawienie się barwy w roztworach rozcieńczonych jest trudne do uchwycenia. Najczęściej jako wskaźnik stosuje się wodny



Projekt PO KL Warto poczuć chemię

– zwiększenie liczby absolwentów kierunku chemia na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu

roztwór skrobi, który tworzy z jodem addycyjny związek o intensywnym niebieskim zabarwieniu. Jest to bardzo czuła reakcja wykrywająca śladowe ilości jodu w roztworze.

W **chromianometrii** jako titrant stosowany jest roztwór dichromianu (VI) potasu ($K_2Cr_2O_7$). W środowisku kwaśnym jony dichromianowe (VI) ulegają redukcji do jonów chromu (III) (roztwór przybiera zieloną barwę).

Dichromian (VI) potasu jest słabszym utleniaczem od manganianu (VII) potasu, jednak przewyższa go pod niektórymi względami:

- jest substancją podstawową i mianowane roztwory $K_2Cr_2O_7$ otrzymuje się poprzez rozpuszczenie w wodzie i rozcieńczenie do odpowiedniej objętości dokładnie obliczonej i odważonej ilości soli,
- wodne roztwory dichromianu (VI) potasu są trwałe.

Miareczkowanie roztworem dichromianu (VI) przeprowadza się w środowisku kwasu siarkowego (VI) lub kwasu solnego, gdyż tak jak w przypadku każdego utleniacza tlenowego potencjał utleniający dichromianu (VI) rośnie ze wzrostem kwasowości roztworu.

Koniec miareczkowania w chromianometrii rozpoznaje się za pomocą wskaźników redoks, wprowadzanych do miareczkowanego roztworu. Najczęściej jako wskaźniki stosuje się difenyloaminę i kwas difenyloaminosulfonowy.

W chromianometrii stosuje się zarówno miareczkowanie bezpośrednie jak i pośrednie. Bezpośrednie miareczkowanie wykorzystuje się przede wszystkim do oznaczania zawartości żelaza (II), a także uranu (IV), telluru (IV), wolframu (III) i hydrochinonu.

Zadania

1. W celu oznaczenia zawartości manganu w stali próbkę metalu o masie 1,2300 g rozpuszczono i obecny w roztworze mangan zredukowano do Mn(II). Próbkę rozcieńczono do objętości 100 cm³, a następnie 10 cm³ tak uzyskanego roztworu zobojętniono i miareczkowano 0,020 M roztworem $KMnO_4$. Zużyto 12,8 cm³ titranta. Podaj zawartość procentową manganu w stopie.
2. Nieorganiczne azotany(III) ulegają, podczas przechowywania, stopniowemu utlenianiu z wytworzeniem azotanów(V). W celu oznaczenia zawartości jonów azotanowych(III) w próbce technicznego azotanu(III) sodu odważono 1,5000 g preparatu, które następnie rozpuszczono w wodzie w kolbie miarowej o pojemności 100 cm³. 10 cm³ tak uzyskanego roztworu przeniesiono do kolby stożkowej, zakwaszono i dodano 50 cm³ roztworu manganianu(VII) potasu ($c = 0,021$ M). Następnie dodano 50 cm³ roztworu szczawianu sodu ($c = 0,05$ M) i nadmiar jonów szczawianowych odmiareczkowano za



Projekt PO KL Warto poczuć chemię

– zwiększenie liczby absolwentów kierunku chemia na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu

- pomocą tego samego roztworu manganianu, zużywając $34,8 \text{ cm}^3$ titranta. Oblicz procentową zawartość azotanu(III) sodu w technicznym preparacie.
3. W kolbie umieszczono $0,3119 \text{ g}$ dwuwodnego kwasu szczawiowego, dodano wody i zakwaszono, a następnie miareczkowano roztworem manganianu(VII) potasu, zużywając $15,7 \text{ cm}^3$. Do próbki zawierającej chromiany(VI) dodano 50 cm^3 roztworu siarczanu(VI) żelaza(II) o stężeniu $0,1167 \text{ M}$. Nadmiar jonów Fe^{2+} odmiareczkowano zamianowanym wcześniej roztworem manganianu(VII) potasu, zużywając $7,2 \text{ cm}^3$ titranta. Podaj zawartość jonów chromianowych(VI) w próbce (w gramach).
 4. W celu nastawienia miana roztworu manganianu(VII) potasu próbkę bezwodnego szczawianu sodu o masie $0,2312 \text{ g}$ rozpuszczono w wodzie, roztwór zakwaszono i miareczkowano za pomocą roztworu KMnO_4 , zużywając $34,2 \text{ cm}^3$ titranta. Tak zmianowany roztwór utleniacza użyto do oznaczenia zawartości nadtlenu wodoru w wodzie utlenionej. W tym celu 10 cm^3 próbki rozcieńczono w kolbie miarowej do objętości 100 cm^3 , a następnie 10 cm^3 tak przygotowanego roztworu przeniesiono do kolby miarowej i miareczkowano, po zakwaszeniu, za pomocą zmianowanego wcześniej roztworu KMnO_4 , zużywając $18,0 \text{ cm}^3$ titranta. Oblicz zawartość nadtlenu wodoru w próbce.
 5. Stal jest to stop żelaza z węglem. Zawartość węgla w stali zwykłej nie przekracza $2,11 \%$, co odpowiada granicznej rozpuszczalności węgla w żelazie. Inaczej jest w przypadku stali stopowych (zawierających oprócz żelaza również inne metale), w których zawartość węgla może znacznie przekroczyć powyższą wartość. Laboratorium kontroli jakości wyrobów hutniczych określa jakość stali między innymi poprzez oznaczanie zawartości jej poszczególnych składników w gotowym produkcie. W celu oznaczenia zawartości żelaza w stali stopowej, rozpuszczono jej próbkę o masie $0,5678 \text{ g}$ w kwasie solnym, zredukowano jony żelaza(III) do żelaza(II) i rozcieńczono do objętości 100 cm^3 . 20 cm^3 uzyskanej w ten sposób próbki miareczkowano 27 cm^3 mianowanego roztworu manganianu(VII) potasu. Oblicz zawartość procentową żelaza w badanej stali jeżeli 1 cm^3 titranta zawierał $0,7684 \text{ mg Mn}$.
 6. Do 20 ml roztworu soli Fe^{3+} o stęż. $0,1\text{M}$ dodano 80ml r-ru SnCl_2 o stęż. $0,005\text{M}$. Obliczyć potencjał redoks układu.
 7. Obliczyć wartość potencjału układu podczas miareczkowania r-ru soli Fe^{2+} o stęż. $0,1\text{M}$ r-rem soli Ce^{4+} w punktach odpowiadających utlenieniu znajdującej się w roztworze ilości żelaza w $50,0\%$; $99,9\%$; $100,0\%$ i $100,1\%$.
 8. Z próbki o objętości 100cm^3 , zawierającej jony wapnia, pobrano 10cm^3 , umieszczono w kolbie stożkowej, rozcieńczono wodą do objętości ok. 50cm^3 i dodano 5 cm^3 $36\% \text{ HCl}$. Następnie zawartość zlewki ogrzano prawie do wrzenia i dodano 20cm^3 r-ru kw. szczawiowego o stęż. $0,05\text{M}$ i zalkalizowano przy użyciu $2,5\text{M}$ amoniaku. Wytrącony osad odsączono na lejku z dnem porowatym i przemyto kilkakrotnie małymi porcjami wody. Uzyskany w ten sposób przesącz zakwaszono kw. siarkowym i miareczkowano w temp. 60°C zużywając 16cm^3 mianowanego r-ru KMnO_4 o stęż. $0,0213\text{M}$. Obliczyć zawartość wapnia w badanej próbce.
 9. W celu oznaczenia zawartości wapnia próbkę rozcieńczono wodą, dodano nadmiar roztworu kwasu szczawiowego i odsączono wytrącony osad. Osad rozpuszczono w kwasie siarkowym(VI) i uzyskany w ten sposób roztwór poddano miareczkowaniu za pomocą manganianu(VII) potasu w środowisku kwaśnym, zużywając średnio $15,0 \text{ cm}^3$ titranta. Oblicz zawartość wapnia w próbce, wiedząc że stężenie roztworu manganianu(VII) wynosi $0,01 \text{ M}$.
 10. Aby nastawić miano roztworu manganianu(VII) potasu w kolbie rozpuszczono $0,2455 \text{ g}$ tlenku arsenu(III) i tak uzyskany roztwór miareczkowano za pomocą KMnO_4 . Trwałe



Projekt PO KL Warto poczuć chemię

– zwiększenie liczby absolwentów kierunku chemia na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu

zabarwienie pojawiło się po wprowadzeniu 12,8 cm³ titranta. Tak zmianowany roztwór manganianu(VII) potasu użyto następnie do pośredniego oznaczenia zawartości wapnia. W tym celu do 100 cm³ badanej próbki dodano 25 cm³ roztworu kwasu szczawiowego o stężeniu 0,3111 M, odsączono wytrącony szczawian wapnia, a nadmiar kwasu szczawiowego odmiareczkowano za pomocą przygotowanego wcześniej roztworu manganianu(VII), zużywając 1,1 cm³ titranta. Podaj zawartość wapnia w badanej próbce.

11. W kolbie umieszczono 25 cm³ roztworu dichromianu(VI) potasu o stężeniu 0,02 M, a następnie dodano nadmiar jodku potasu. Wydzielony jod miareczkowano za pomocą roztworu Na₂S₂O₃ o nieznanym stężeniu, zużywając 20 cm³ titranta. W celu oznaczenia zawartości miedzi(II) w próbce, do badanego roztworu dodano nadmiar KI, a wydzielony jod miareczkowano wcześniej zmianowanym roztworem Na₂S₂O₃, zużywając 20 cm³ titranta. Podaj zawartość Cu²⁺ w badanej próbce.
12. Siarczany(IV) oraz tlenek siarki(IV) stosowane są powszechnie w przemyśle spożywczym do konserwacji przetworów owocowych (win, dżemów, suszonych owoców itd.). Jedną z metod oznaczenia zawartości siarczanów(IV) jest miareczkowanie jodometryczne. W celu oznaczenia stężenia tlenku siarki(IV) w białym winie 100 cm³ próbki miareczkowano za pomocą mianowanego roztworu I₂ wobec skrobi do pojawienia się granatowego zabarwienia, co nastąpiło po wprowadzeniu 31,8 cm³ titranta. Oblicz zawartość tlenku siarki(IV) wiedząc, że 1 cm³ roztworu jodu użytego do miareczkowania reagował z 1,9800 mg tlenku arsenu(III).
13. W celu oznaczenia zawartości jonów miedzi(II) w roztworze o objętości 100cm³ i gęstości 1,06mg/μl, pobrano jej 20cm³ i przeprowadzono odpowiednią procedurę analityczną zużywając 1,7532g stałego KI oraz 15cm³ mianowanego r-ru tiosiarczanu(VI) sodu. Miano tiosiarczanu sodu nastawiono na jony dichromianowe(VI) zużywając następujące ilości odczynników: 0,1045g K₂Cr₂O₇; 0,9982g KI oraz 11cm³ r-ru Na₂S₂O₃. Oblicz zawartość jonów Cu²⁺ w badanej próbce.
14. W kolbie stożkowej umieszczono 10 ml r-ru jodu, dodano 50 ml wody oraz 2 ml HCl, a następnie miareczkowano r-rem tiosiarczanu sodu o stęż. 0,12M. Pod koniec miareczkowania do r-ru dodano skrobi i ostatecznie zużyto 16 ml Na₂S₂O₃. Podaj miano r-ru jodu i zapisz równanie odpowiedniej reakcji. Otrzymany do analizy r-r formaldehydu uzupełniono wodą do kreski w kolbie o poj. 100 ml. Pobrano 5 ml tego r-ru, dodano 10 ml NaOH oraz 60 ml r-ru jodu uprzednio zmianowanego za pomocą Na₂S₂O₃. Tak uzyskaną mieszaninę pozostawiono w ciemnym miejscu, dodano kw. siarkowego (VI), a następnie nadmiar jodu odmiareczkowano mianowanym r-rem Na₂S₂O₃, zużywając 19,1 ml. Podaj zawartość metanalu w próbce w gramach. Zapisz równanie odpowiedniej reakcji.
15. Oblicz zawartość metanalu w próbce o objętości 200 cm³, jeżeli do 10 cm³ tej próbki dodano 100 cm³ mianowanego r-ru jodu, którego nadmiar odmiareczkowano zużywając 15 cm³ mianowanego r-ru Na₂S₂O₃. Do ustalenia miana r-ru jodu użyto tego samego r-ru Na₂S₂O₃ zużywając go 11 cm³ na 10 cm³ r-ru I₂. Miano r-ru Na₂S₂O₃ nastawiono w reakcji z dichromianem (VI) sodu stosując następującą procedurę: 3 naważki dichromianu o masie 0,09 g rozpuszczono w wodzie, dodano 1 g KI i r-ry zakwaszono. Wydzielony jod miareczkowano r-rem Na₂S₂O₃, zużywając odpowiednio 5,2 cm³; 5,1 cm³ i 5,1 cm³ tego r-ru.
16. W celu oznaczenia zawartości baru w próbce, do badanego roztworu dodano 25 cm³ K₂Cr₂O₇ o stężeniu 0,0225 M. Osad odsączono, a nadmiar jonów chromianowych, zawartych w przesączu, odmiareczkowano mianowanym roztworem siarczanu(VI) tytanu(III), zużywając 11,1 cm³ titranta. Oblicz zawartość jonów Ba²⁺ (w gramach), jeśli



Projekt PO KL Warto poczuć chemię

– zwiększenie liczby absolwentów kierunku chemia na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu

stężenie roztworu titranta wynosiło 0,005 M. W warunkach oznaczenia chrom redukuje się do +2 stopnia utlenienia.

17. Do próbki wody o objętości 100 cm³ dodano nadmiar (25 cm³) roztworu chlorku baru (0,02 M). Wytrącony osad siarczanu baru odsączono, a obecne w roztworze jony Ba²⁺ strącono w formie chromianu(VI) baru. Osad BaCrO₄ odsączono, przemyto i rozpuszczono, a następnie dodano nadmiar KI. Wydzielony jod odmiareczkowano 0,02 M roztworem Na₂S₂O₃, zużywając 12,8 cm³ titranta. Oblicz zawartość jonów SO₄²⁻ w próbce.
18. Oznaczanie zawartości związków żelaza(III) przeprowadza się analogicznie do oznaczania miedzi(II) (reakcja Fe³⁺ z nadmiarem KI i odmiareczkowanie wydzielonego I₂ za pomocą tiosiarczanu(VI)). W kolbie umieszczono roztwór zawierający 0,1178 g jonów żelaza(III), dodano nadmiar KI, a wydzielony jod odmiareczkowano za pomocą Na₂S₂O₃ o stężeniu 0,088 M. Ile titranta zużyto?