

ĆWICZENIE NR 9
REDOKSYMETRIA

Cel ćwiczenia

Oznaczanie zawartości żelaza i cyny metodami redoksymetrycznymi.

Zakres wymaganych wiadomości

1. Reakcje utleniania i redukcji.
2. Potencjały utleniająco redukujące.
3. Obliczenia w analizie objętościowej.

9.1. Podstawy teoretyczne

Reakcje utleniania i redukcji

Reakcjami utleniania-redukcji (redoks) – nazywamy takie procesy, w których następuje zmiana stopni utlenienia.

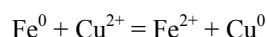
Utleniacz – związek, w którym pierwiastek w reakcji redoks obniża swój stopień utlenienia.

Reduktor – związek, w którym pierwiastek w reakcji redoks podwyższa swój stopień utlenienia.

Redukcja (elektronacja) – jest to proces pobierania elektronów, w czasie którego pierwiastek obniża swój stopień utlenienia.

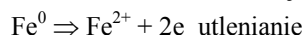
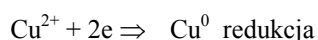
Utlenianie (dezelektronacja) – jest to proces oddawania elektronów, w czasie którego pierwiastek podwyższa swój stopień utlenienia.

W reakcji redoks utleniacz ulega redukcji, a reduktor utlenieniu.



Fe jest reduktorem i ulega utlenieniu, gdyż podwyższa swój stopień utlenienia do Fe^{2+} , Cu^{2+} jest utleniaczem i ulega redukcji, ponieważ obniża swój stopień utlenienia do Cu^0 .

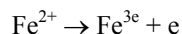
Procesy utleniania i redukcji zapisuje się umownymi równaniami, noszącymi nazwę *równań połówkowych*:



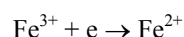
Zgodnie z prawem zachowania ładunku w układzie reagującym nie mogą powstawać ani ginąć elektrony. Zatem procesowi redukcji zawsze towarzyszy proces utleniania.

Redoksymetria stanowi dział analizy miareczkowej, skupiający metody oparte na reakcjach utleniania i redukcji.

Przykładem reakcji utleniania jest oddawanie elektronów



natomiast reakcji redukcji przyjmowanie elektronów:



Jony Fe^{3+} to postać utleniona, a jony Fe^{2+} to postać zredukowana reagentów.

Od stosunku stężeń postaci utlenionej i zredukowanej układu redoks, zależy potencjał redoks w roztworze zgodnie z równaniem Nernsta

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[utl]}{[red]} \quad (9.1)$$

Dla powyższych reakcji potencjał E można wyznaczyć więc z równania

$$E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = E^0_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} + 0,059 \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (9.2)$$

Metody oparte na miareczkowaniu mianowanymi roztworami utleniaczy noszą nazwę metod **oksydymetrycznych**. Służą one do bezpośredniego oznaczania substancji o charakterze redukującym. Metody oparte na miareczkowaniu mianowanymi roztworami reduktorów noszą nazwę metod **reduktometrycznych** i służą do oznaczania substancji o właściwościach utleniających.

Do metod oksydymetrycznych należą:

- manganometria - utleniaczem jest $KMnO_4$,
- cerometria - utleniaczem jest $Ce(SO_4)_2$,
- chromianometria - utleniaczem jest $K_2Cr_2O_7$,
- bromianometria - utleniaczem jest $KBrO_3$.

Do metod reduktometrycznych należy tytanometria - reduktorem jest $TiCl_3$.

Jodometria jest metodą stosującą zarówno utleniacze (J_2 lub KJO_3), jak również reduktor ($Na_2S_2O_3$).

Miareczkowanie redoksymetryczne można prowadzić mierząc przebieg zmian potencjału w toku miareczkowania - metodą potencjometryczną - lub stosując barwne wskaźniki redoks, umożliwiające wizualną obserwację punktu końcowego miareczkowania.

Wskaźniki redoks są to odwracalne lub nieodwracalne układy sprzężone redoks, których obie formy - utleniona i zredukowana - są różnie zabarwione. Każdy z takich układów ma właściwy potencjał, rozgraniczający obszary istnienia obu barwnych form. Poniżej wartości tego potencjału przeważa zabarwienie formy zredukowanej, powyżej zaś - utlenionej. Zmiana barwy powinna następować przy potencjale odpowiadającym potencjałowi punktu równoważnikowego (PR) miareczkowania.

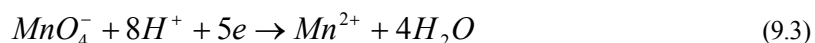
Często stosowanymi wskaźnikami redoks są dwufenyloamina i jej pochodne oraz ferroina, czyli czerwony kompleks chelatowy o-fe-nantroliny z jonami żelazowymi - $Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{+2}$

W miareczkowaniach roztworem nadmanganianu potasowego sam jon jest wskaźnikiem, gdyż już bardzo niewielki jego nadmiar zabarwia roztwór na kolor różowo-fioletowy.

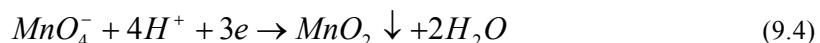
Miareczkowania, w których pojawia się w roztworze lub znika wolny jod (jodometria) prowadzi się wobec skrobii jako wskaźnika. Skrobia tworzy z jodem addycyjny związek, o intensywnym granatowym zabarwieniu.

Manganometria. Nadmanganian potasowy którego mianowane roztwory są podstawą manganometrycznych metod oznaczania, należy do najsilniejszych utleniaczy stosowanych w metodach oksydymetrycznych.

Reakcje utleniania nadmanganianem zależą od stężenia jonów wodorowych. W środowisku kwaśnym, w reakcji utleniania bierze udział pięć elektronów. Nadmanganian redukuje się do manganu (II):



W środowisku od słabo kwaśnego do słabo alkalicznego, mangan (VII) redukuje się do manganu (IV):



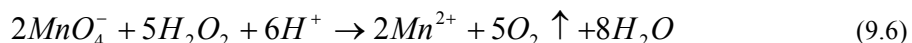
W roztworze silnie alkalicznym, fioletowy jon nadmanganianowy redukuje się do zielonego jonu manganianu (VI):



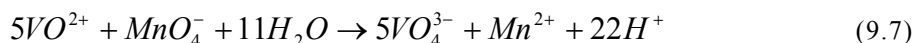
W analizie chemicznej najczęściej wykorzystuje się utlenianie nadmanganianem w środowisku kwaśnym (reakcja 1.). W manganometrii nie korzysta się ze wskaźników redoks, lecz wykorzystuje się intensywne zabarwienie jonów MnO_4^-

Manganometrycznie można oznaczać np.:

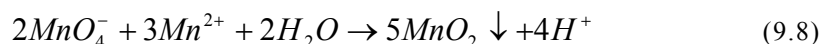
- nadtlenek wodoru:



- wanad:



- mangan:



9.2. Przebieg ćwiczenia

9.2.1. Manganometryczne oznaczanie żelaza

Manganometryczne oznaczanie żelaza (II) polega na utlenianiu jonów żelazawych mianowanym roztworem nadmanganianu potasowego, w środowisku kwaśnym, zgodnie z równaniem:

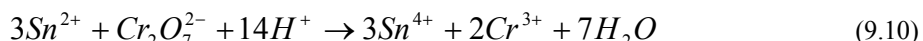


Wykonanie oznaczenia

Roztwór otrzymany w kolbce miarowej na 100 cm³ uzupełnić wodą do kreski. Do trzech kolbek stożkowych pobrać po 20 cm³ zadanego roztworu i po 10 cm³ 2M roztworu kwasu siarkowego. Następnie ostrożnie miareczkować roztworem nadmanganianu potasowego o stężeniu 0,02 mol/dm³, do różowego zabarwienia utrzymującego się przez 1-2 minuty.

9.2.2. Chromianometryczne oznaczanie cyny

Chromianometryczne oznaczanie cyny (II) polega na miareczkowaniu jonów cynawych mianowanym roztworem dwuchromianu potasowego w środowisku kwaśnym, wobec dwufenyloaminy jako wskaźnika:



Wykonanie oznaczenia

Roztwór otrzymany w kolbce miarowej na 100 cm³ uzupełnić wodą do kreski. Do trzech kolbek stożkowych pobrać po 20 cm³ zadanego roztworu i 10 cm³ 2M roztworu kwasu solnego. Po dodaniu 3-4 kropli dwufenyloaminy miareczkować roztworem dwuchromianu potasowego o stężeniu 0,02 mol/dm³ do momentu powstania niebieskofioletowego zabarwienia dwufenyloaminy.

Opracowanie wyników

Na podstawie ilości ml zużytych mianowanych roztworów KMnO₄ (0,02 M/dm³) i K₂Cr₂O₇ (0,02 M/dm³) obliczyć zawartość badanych pierwiastków według wzorów:

$$X_{Fe} = V \cdot 55,85 \cdot 5 \cdot 10^{-3} [g] \quad (9.11)$$

$$X_{Sn} = V \cdot C \cdot 118,7 \cdot 3 \cdot 10^{-3} [g] \quad (9.112)$$

V - objętość mianowanego roztworu, [cm³]

C - stężenie mianowanego roztworu, [mol/dm³]

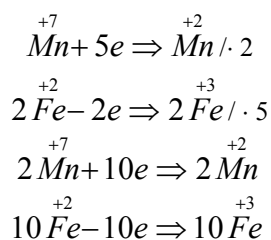
Dobieranie współczynników w reakcjach redoks



KMnO₄ jest utleniaczem, **FeSO₄** jest reduktorem.

W reakcji Mn na stopniu utlenienia +7 w KmnO₄ ulega redukcji do Mn na stopniu utlenienia +2 w MnSO₄, natomiast Fe⁺² w FeSO₄ ulega utlenieniu do Fe⁺³ w Fe₂(SO₄)₃.

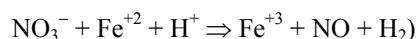
Bilansując liczbę oddanych elektronów otrzymujemy:



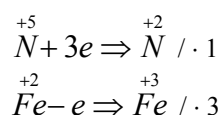
Otrzymane współczynniki 2 i 10 wstawiamy do rozpatrywanej reakcji, po czym dobieramy pozostałe współczynniki.



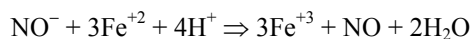
Przykład reakcji zapisanej jonowo:



NO_3^- jest utleniaczem, zaś Fe^{+2} jest reduktorem:



Otrzymujemy:



W zbilansowanym równaniu sumaryczny ładunek substratów musi być równy sumarycznemu ładunkowi produktów. W powyższej reakcji wynosi on +9.

Ćwiczenie:

Uzgodnij współczynniki w następujących reakcjach:

- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \Rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} \Rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{SnCl}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \Rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

Literatura

- J. Minczewski, Z. Marczenko - "Chemia analityczna", PWN Warszawa, 1985 r.
- R. Wojtas i inni - "Zarys metod chemii eksperymentalnej", Politechnika Świętokrzyska Kielce, 1990r., str.109.
- H. Bala i inni - "Ćwiczenia laboratoryjne z chemii analitycznej". Politechnika Częstochowska, 1990 r., str.III.